

Thèse de Doctorat

Pierre BAIS

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université de Nantes
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

École doctorale : Matière, Molécules Matériaux en Pays de la Loire

Discipline : Chimie des matériaux

Unité de recherche : Institut des matériaux Jean Rouxel, 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes
Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, 91192 Gif-sur-Yvette

Soutenue le 10/10/2017

Investigation cristallographique avancée des composés photovoltaïques dérivés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

JURY

Président du jury

Gilles WALLEZ, Professeur des Universités, Université Pierre et Marie Curie

Rapporteurs :

Marie COLMONT, Maître de conférences HDR, Ecole Nationale Supérieure de Lille
Sylvain RAVY, Directeur de recherche CNRS, Université Paris-Sud

Invité :

Florent BOUCHER, Directeur de recherche, CNRS

Directeur de Thèse :

Alain LAFOND, Professeur des Universités, Université de Nantes

Co-directeur de Thèse :

Pierre FERTEY, Maître de conférences, Université de Lorraine (rattaché au Synchrotron SOLEIL)

Co-encadrant de Thèse :

Catherine GUILLOT-DEUDON, Ingénieure de recherche, Université de Nantes

Remerciements

Voilà enfin le moment tant attendu d'écrire les remerciements, signe que la fin approche, que la longue période de rédaction touche à sa fin. En ce grand jour, je vais distribuer des louanges à toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse. Elle s'est d'ailleurs merveilleusement bien passée.

En premier lieu, je tiens à remercier la région Pays de la Loire et le Synchrotron SOLEIL sans qui cette thèse n'aurait jamais vu le jour. Ainsi que chacun des membres du jury pour le temps qu'ils ont passé à relire et commenter mon travail.

A Alain Lafond, tout d'abord merci pour la confiance que tu m'as donné tout au long de la thèse, notamment lors de notre première rencontre à Lyon alors même que je n'avais que peu d'expérience en cristallographie. Je dois également te remercier pour le temps passé à m'apprendre les joies de la cristallographie, des affinements ..., tu as su me transmettre cette passion de la science. Je tiens également à te remercier pour les nombreuses heures de corrections notamment lors des premiers jets. Je salue aussi ta capacité à toujours anticiper sur le projet et sur la rédaction du manuscrit notamment.

A Catherine Guillot-Deudon, merci pour ta gentillesse et ta faculté à toujours être là pour les autres. Je pense notamment aux nombreuses heures passées à corriger ce manuscrit. Je te remercie particulièrement pour l'aide apportée durant les expériences, les heures passées à trier les cristaux ou encore tes explications sur l'art de sceller les tubes.

A Pierre Fertey, merci pour ta gentillesse et ta patience. Pour tout le temps passé lors des expériences au Synchrotron afin de faire fonctionner les manips et de rendre exploitable les résultats. Grâce à ta grande connaissance de la cristallographie et à de nombreuses visio, ton aide a été d'un grand secours lors de l'écriture du manuscrit.

Cette thèse n'aurait pas eu la même saveur sans vous trois. Je vous souhaite à tous le meilleur et je suis fier d'avoir eu la chance d'être votre thésard et d'avoir une fois dans ma vie été un membre de la sous-équipe PV-Chalco.

Désormais, il est temps de remercier les collaborateurs qui ont, grâce à leur aide, permis de boucler de nombreuses études.

Tout d'abord, je tiens à remercier, Michael Paris pour le temps qu'il a consacré à faire fonctionner les expériences de RMN qui ont abouti à de très intéressants résultats. Merci encore pour tous ces moments passés à discuter simplement et pour la correction de ce cher chapitre RMN et de cette belle annexe.

Ensuite, bien entendu, Mayté Caldes. Par ta joie et ta bonne humeur, tu as rendu les expériences d'électrochimie bien plus plaisantes.

Puis, je tiens à remercier, Eric Elkaim pour le temps passé au Synchrotron à faire fonctionner ces expériences de diffraction sur poudre ainsi que sur le traitement des résultats pour que ceux-ci puissent être exploités.

Je remercie également l'ensemble des personnes qui m'ont apporté leur aide lors des différentes expériences : Nicolas Stephant, Jonathan Hamon, Jean-Yves Mevellec et Pierre-Emmanuel Petit.

Je tiens ensuite à remercier l'ensemble de l'équipe MIOPS de l'IMN pour l'accueil chaleureux et les différents moments passés à discuter au détour d'un couloir ou lors des pauses café. L'équipe CRISTAL de SOLEIL n'est pas en reste bien sûr, je les remercie pour leur accueil et pour les quelques moments de convivialité entre les expériences au Synchrotron.

Viens ensuite le moment de parler des nombreux thésards et stagiaires qui ont bien-sûr permis de rendre tout cela plus funky. Je parle bien évidemment des différentes bandes que j'ai pu intégrer au cours de mes trois années. Celle de ma première année : Pascaline, Solène, Angelina et Clotilde et le petit Marin. Bien que l'histoire n'ai duré qu'un an – un an et demi pour certains, cela reste pourtant pour moi un groupe mémorable grâce aux nombreuses soirées passées dans des lieux où l'éthanol ne se trouve pas dans des pissettes. Viens ensuite le groupe de 2^{ème} année avec Patricia, Jeremy et bien-sûr les stagiaires de l'époque Romain et Sandra (les meilleurs des stagiaires ? / thésards ?) qui ont animé la cafète de l'IMN et les soirées du jeudi soir. Enfin, nous arrivons à la troisième année. Certes, le groupe s'est réduit : Sandra, Romain, Angelica, Marie, Guillaume. Pourtant, ces longues soirées à déguster de la Maretsou resteront dans les mémoires. Je veux également rendre hommage Angelica et Laurence qui ont partagé mon bureau durant ma dernière année, elles ont donc dû subir les aléas de ma rédaction. Les anciens stagiaires sont devenus grands et ont atteint le grade de thésard. J'ai presque oublié de citer le dernier stagiaire en date, le jeune Stan. Il est clair que je dois oublier des gens, ma mémoire étant vacillante en cette fin de rédaction.

Cette thèse n'aurait pas pu être rédigée sans le pouvoir de Karol Wojtyła. Tout au long de mes deux dernières années j'ai eu la chance de regarder un magnifique calendrier et bien sûr boire dans la Sainte tasse. Je pense que sans ces deux objets divins je n'aurais pas écrit tant de lignes.

Viens maintenant le temps de parler des proches sans qui rien de tout cela n'aurait été possible, je veux bien sûr parler de mes parents, ils m'ont soutenu tout au long de ce chemin de croix que sont les études supérieures. Je tiens donc à vous remercier pour tout le soutien que vous m'avez apporté notamment pour le pèlerinage du déménagement sur toute la France. Enfin, l'histoire s'achève sur cette 8^e année, vous allez enfin avoir un deuxième docteur dans la famille.

Petite dédicace à ce jeune du Nord William, après tout ce chemin ensemble, nous arrivons enfin au bout du tunnel. Bon, il est vrai un an avant toi mais la finalité est la même.

Pour finir, il faut que je remercie ma chère et tendre Roxanne, correctrice à ses heures perdues qui, depuis déjà 5 ans me supporte et ce n'est pas chose facile. Tu as réussi à supporter la relecture difficile de mes chapitres de diffraction et de RMN, en usant de tes dons de littéraire supérieurs aux miens. Je ne pense pas que ces quelques lignes seront suffisantes pour te dire tout ce que je te dois. Mais sans toi, cette thèse ne se serait jamais aussi bien déroulée. Merci d'avoir été présente durant cette année un peu spéciale.

Table des matières

Chapitre 1 : Introduction	1
1. Contexte de la thèse.....	1
2. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	2
2.1. Cellule de type couche mince.....	2
2.2. Efficacité d'une cellule.....	3
3. Connaissance sur le matériau CZTSSe	5
3.1. Historique des études sur le matériau	5
3.2. Les limites actuelles.....	5
4. Structure du composé	6
4.1. Description du modèle structural.....	6
4.2. Environnement local.....	8
4.3. Effet du désordre cationique sur la structure	8
5. Ecart à la stœchiométrie	9
5.3. Diagramme ternaire	12
6. Conclusion du chapitre	13
7. Références du chapitre 1.....	16
Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation des échantillons	21
1. Protocole de synthèse	21
1.1. Echantillons synthétisés par voie céramique	21
1.2. Seconde série étudiée : les échantillons synthétisés par voie colloïdale	24
2. Méthodologie de la caractérisation des échantillons	25
2.1. Diffraction des rayons X sur poudre	25
2.2. Diffraction des rayons X sur monocristal	35
2.3. Analyse élémentaire	37
3. Validation de deux échantillons	44
3.1. Echantillon homogène.....	44
3.2. Echantillon inhomogène.....	45
3.3. Echantillons étudiés.....	47
4. Conclusion	49
5. Références du chapitre 2.....	51
Chapitre 3 : Etude de la série d'échantillons de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ à $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	53

1.	Diffraction des rayons X sur poudre	53
1.1.	Evolution des paramètres de maille	53
1.2.	Détermination du rapport S/(S+Se) par diffraction des rayons X.....	55
1.3.	Existe-t-il une surstructure ?.....	57
2.	Structure k�sterite ou structure stannite ?	58
2.1.	Comparaison des structures stannite et k�sterite.....	58
2.2.	Diffraction des neutrons	59
2.3.	Diffraction des rayons X sur monocristal	61
2.4.	Conclusion.....	67
3.	Microstructure	67
3.1.	Microstructure issue du diffractomètre de laboratoire	68
3.2.	Microstructure issue du diffractomètre du synchrotron Soleil	69
3.3.	Conclusion.....	71
4.	Effet de la substitution du soufre par du sélénium sur la composition cationique.....	71
4.1.	Ecart à la stœchiométrie	71
4.2.	Effet du recuit	73
5.	Conclusion générale.....	74
6.	Références du chapitre 3	75
Chapitre 4 : Investigation de l'ordre à l'échelle locale par RMN		77
1.	Conditions expérimentales	77
2.	RMN du cuivre 65 (noyau quadripolaire).....	78
3.	RMN de l'étain 119	81
3.1.	Spectres des échantillons CZTS et CZTSe	81
3.2.	Spectres des échantillons mixtes soufre/sélénium.....	83
4.	RMN du sélénium 77	98
5.	Conclusions	100
6.	Références du chapitre 4	103
Chapitre 5 : Agencement du cuivre et du zinc dans la structure		105
1.	Informations préliminaires	105
1.1.	Description des structures	105
1.2.	Informations supplémentaires sur les échantillons.....	106
1.3.	Etudes antérieures du désordre	107
2.	Diffraction conventionnelle	109
2.1.	Diagramme des rayons X sur poudre.....	109

2.2.	Diffraction des rayons X sur monocristal	110
3.	Diffraction sur poudre hors des conditions conventionnelles	111
3.1.	Qu'est-ce que la diffraction résonnante ?	111
3.2.	Diffraction des rayons X en condition résonnante	113
3.3.	Diffraction des neutrons.....	115
4.	Simulation des intensités diffractées	117
4.1.	Effet de la permutation sur les sites 2c et 2d sur les facteurs de structures	117
4.2.	Simulation des diagrammes de diffraction des rayons X	119
4.3.	Simulation d'un diagramme de diffraction des neutrons	120
5.	Diffraction des rayons X sur monocristal en condition résonnante.....	121
5.1.	Processus d'acquisition	121
5.2.	Cas d'un cristal issu de l'échantillon x = 0.5 trempé	122
5.3.	Cas d'un cristal issu de l'échantillon x = 1.0 refroidi très lentement	124
6.	Echantillons déficitaires en cuivre	125
6.1.	Effet de l'appauvrissement en cuivre dans la structure	125
6.2.	Diffraction conventionnelle.....	126
6.3.	Diffraction résonnante	130
7.	Conclusion	131
8.	Références du chapitre 5.....	133
Chapitre 6 : Vers les propriétés optoélectroniques		135
1.	Introduction générale.....	135
2.	Spectroscopie de réflectance diffuse	135
2.1.	Avant-propos	135
2.2.	Evolution du gap optique avec la substitution du sélénium par du soufre.....	136
2.3.	Effet du refroidissement sur le gap optique.....	137
2.4.	Effet de la substitution de type A.....	138
2.5.	Effet de la granulométrie sur le spectre de réflectance diffuse	139
3.	Electrochimie	141
3.1.	Conditions expérimentales.....	141
3.2.	L'interface électrolyte/semi-conducteur de type p	142
3.3.	Détermination de la nature du porteur majoritaire.....	143
3.4.	Spectroscopie d'impédance électrochimique : relation de Mott-Schottky	145
3.5.	Détermination du gap électrochimique	151
3.6.	Caractérisation de la surface de la section.....	152

4. Spectroscopie de photoélectrons (XPS).....	154
4.1. Préparation des échantillons	154
4.2. Condition d'analyse.....	154
4.3. Détermination de la position du haut de la bande de valence.....	154
4.4. Compositions de surface.....	156
5. Conclusion.....	158
6. Références du chapitre 6	160
Chapitre 7 : Conclusion générale et perspectives.....	161
1. Rappel des principaux résultats	161
2. Perspectives	163
3. Références du chapitre 7	166
Annexe 1 : Spectroscopie RMN.....	167
Annexe 2 : Diffraction des rayons-X sur monocristal.....	177
Annexe 3 : Détails techniques de la spectroscopie XPS	181

Chapitre 1 : Introduction

1. Contexte de la thèse

Depuis plus d'une décennie, la production d'électricité d'origine photovoltaïque ne cesse d'augmenter au point qu'en 2014, elle est devenue la deuxième source d'électricité la plus installée dans l'Union Européenne (Figure 1)¹. En effet, la part de celle-ci dans la production ne cesse de croître dans les prévisions : en 2050, 21% de la demande d'électricité mondiale devrait être pourvue par le photovoltaïque.^{1,2} Pourtant, il est important de préciser que bien que celle-ci augmente, elle ne représente qu'une part très faible de la production mondiale (environ 1 % en 2014)^{1,2}. De plus, l'énergie globale reposant uniquement sur le tout-photovoltaïque paraît inenvisageable.

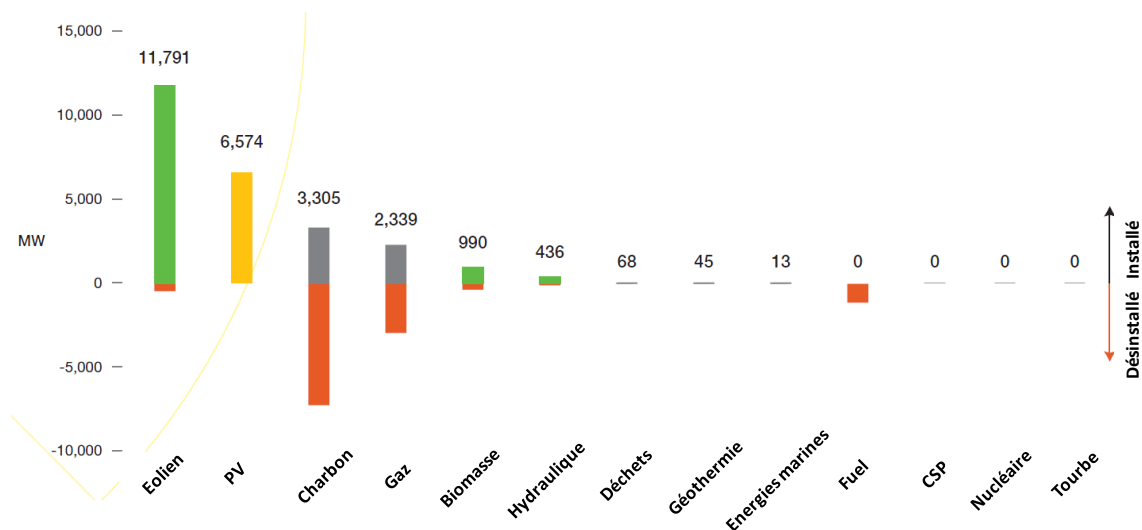


Figure 1 : Puissances installées et désinstallées par source d'électricité dans l'UE durant l'année 2014.¹
Les valeurs sont données en mégawatt courant (MWc).

Le marché du photovoltaïque est largement dominé par la technologie issue du silicium (dite de première génération) qui est basée sur un élément abondant et non toxique. Cependant, le marché des cellules dites en couches minces, porté par des matériaux comme le Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS), le tellure de cadmium (CdTe) ou encore le silicium en couches minces, est également en expansion. Ces cellules présentent l'avantage d'être minces (moins de matière première), de pouvoir être flexibles et d'avoir une perte de rendement moindre lorsque la température augmente.

En revanche, pour les deux matériaux présentés ci-dessus, les réserves et volumes de production de l'indium et du tellure pourraient ne pas être suffisants pour couvrir d'importantes demandes d'autant plus que ces éléments sont utilisés dans d'autres technologies comme les écrans plats ou tactiles. Par exemple, dans le cas de l'indium, pour produire un gigawatt d'électricité photovoltaïque par an avec un parc de cellules solaires de type CIGS, il faut 20 tonnes d'indium. Compte tenu des réserves mondiales à disposition (600 tonnes), les réserves s'épuiseraient en une vingtaine d'années au rythme de la production actuelle.³ Il semble donc

clair que ces industries pourraient présenter des problèmes d'approvisionnement dans les années à venir.^{4,5}

Dans ces conditions, il est donc judicieux de se tourner vers un autre matériau basé sur des éléments abondants. C'est dans ce contexte que le matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (noté CZTSSe) permet de répondre au problème présenté plus haut : il est basé sur des éléments abondants, non toxiques et bon marché, il dispose d'une forte absorption à la lumière⁶ et a un gap compris entre 1 et 1.5 eV⁷⁻⁹ ce qui correspond à une plage tout à fait adaptée au spectre de la lumière solaire.

2. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

2.1. Cellule de type couche mince

Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui absorbe des photons pour créer des paires d'électron-trou, ces charges migrent et sont ensuite évacuées dans un circuit extérieur. La cellule va être capable d'absorber des photons ayant une énergie au moins égale au gap du matériau. Un électron de la bande de valence va alors être promu dans la bande de conduction ce qui va permettre le déplacement de cet électron dans le matériau. L'inconvénient de ce dispositif est que, sans précaution particulière, les électrons et les trous se recombinent spontanément. Il est donc très important de tenir les charges séparées grâce à un champ électrique. C'est le rôle de la jonction p-n correspondant à la mise en contact de deux semi-conducteurs :

- Semi-conducteur de type p (pour positif), riche en trous (porteurs majoritaires).
- Semi-conducteur de type n (pour négatif), riche en électrons (porteurs majoritaires).

Cette mise en contact produit une diffusion des électrons de la couche n à la couche p et produit un champ électrique qui repousse les électrons photo-induits vers la couche n et les trous vers la couche p. Aux extrémités de ces deux couches, des contacts vont être établis pour permettre la circulation des électrons vers le circuit extérieur (Figure 2).

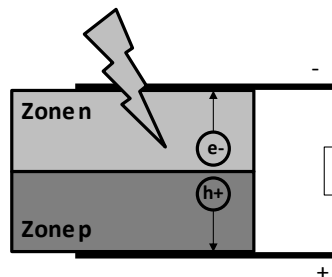


Figure 2 : Schéma de fonctionnement basique d'une cellule photovoltaïque (cas d'une cellule au silicium ou en couche mince)

Lorsqu'il y a absorption de photons, il va y avoir génération de paires électron-trou puis une migration des charges aux extrémités des deux couches vers le circuit extérieur.

Il est important de noter que le fonctionnement décrit ci-dessus correspond à celui des cellules photovoltaïques dites de première génération ou en couches minces (CdTe, CZTS, CIGS

...). Les autres cellules comme les cellules à colorants, à porteurs chauds... présentent des fonctionnements différents.

Les cellules dites de première génération permettent d'obtenir des rendements de l'ordre de 25% en laboratoire.^{10,11} Les cellules dites de deuxième génération, en couches minces, ont une épaisseur de matériaux beaucoup plus faible (1-5 μm contre environ 200 μm pour les cellules de première génération). Pour des cellules de deuxième génération qui en sont à un stade commercial, typiquement CdTe ou CIGS (matériaux de type p) généralement utilisés avec CdS (matériau de type n) pour former la jonction p-n, présentent un rendement maximal de l'ordre de 21.7% en 2017.¹¹ La Figure 3 représente de manière schématique les différentes couches composant une cellule en couche mince.

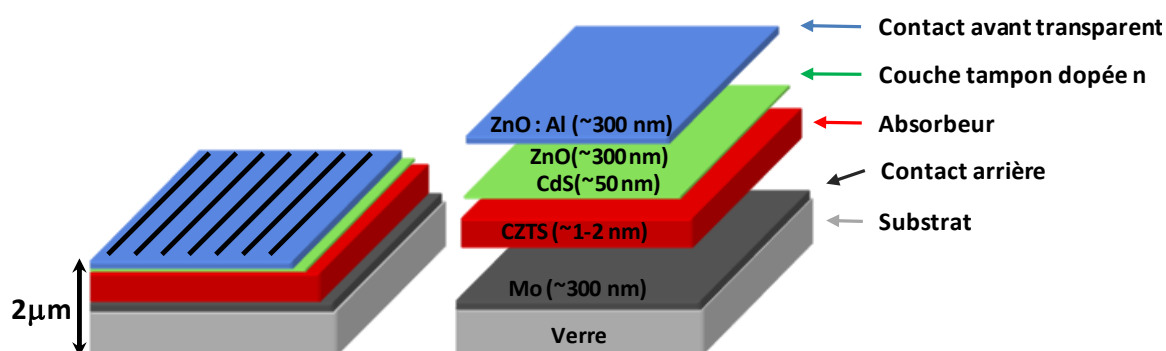


Figure 3 : Schéma d'une cellule solaire en couche mince à base de CZTS (analogue à CIGS). La cellule est un ensemble de couches ayant chacune un rôle bien particulier, une fenêtre transparente, une couche tampon dopée de type n et d'un absorbeur permettant la migration des charges, d'un contact arrière et d'un substrat de verre.

Tout au long de cette thèse, nous allons étudier le matériau CZTS qui est un matériau de type p avec les avantages précédemment cités.

2.2. Efficacité d'une cellule

Il est important de donner des précisions sur quelques paramètres significatifs pour déterminer l'efficacité d'une cellule solaire.

Le premier paramètre extrêmement important est la valeur du gap (largeur de la bande interdite). Ce paramètre permet de déterminer le rendement de conversion de l'énergie solaire maximal (donné par la courbe Queisser-Schockley¹²). Pour obtenir un rendement maximal, il faut que le gap du matériau se situe entre 0.9 et 1.6 eV, ce qui est le cas des composés issus de CZTS (voir Figure 4).

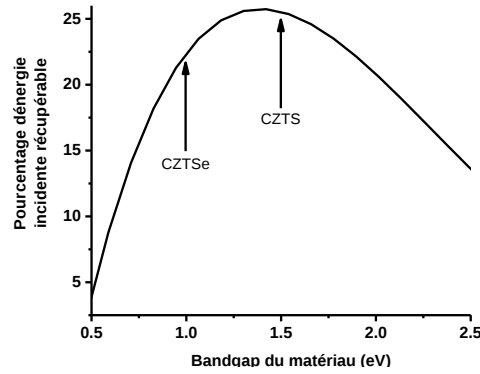


Figure 4 : Efficacité maximale d'une cellule photovoltaïque en fonction de son gap d'après Queisser-Schockley¹².
La valeur du gap idéale correspond à 1.35 eV. Une valeur de gap trop élevée empêche les photons d'énergies inférieures de pouvoir promouvoir des électrons dans la bande de conduction tandis qu'une valeur trop faible de gap engendre la perte d'une partie des photons de plus grande énergie par thermalisation.

Le deuxième paramètre important est la valeur réelle de rendement de la cellule photovoltaïque (η) déterminé grâce à la caractéristique courant-tension J-V de la cellule. Le rendement étant dépendant du spectre et de l'intensité de la lumière solaire ainsi que de la température de la cellule photovoltaïque, elle est calculée dans des conditions standard d'utilisation : une illumination simulant le spectre solaire après traversée d'une épaisseur et demi d'atmosphère (équivalente à l'épaisseur d'atmosphère traversée sous un angle d'incidence de 41.8° par rapport à l'horizontale) pour une puissance surfacique $P_{\text{incidente}}$ de 1000 W/m² et une température de 25°C, grâce à la formule suivante :

$$\eta = P_{\text{produite}} / P_{\text{incidente}}$$

Avec la puissance produite (P_{produite}) définie comme étant : $P_{\text{produite}} = V_{OC} \times J_{SC} \times FF$. La tension de circuit ouvert (V_{OC}) est déterminée quand le courant est nul ($J = 0$), le courant de court-circuit (J_{SC}) est quant à lui déterminé lorsque la tension est nulle ($V = 0$). Enfin, le facteur de forme (FF) correspond au rapport entre la puissance maximale produite et le produit $V_{OC} \times J_{SC}$ (Figure 5).

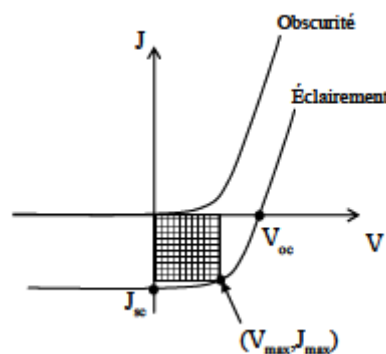


Figure 5 : Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque dans l'obscurité et sous éclaircissement.¹³
La puissance maximale produite par la cellule est représentée sur la figure par la partie hachurée (i.e. le rectangle d'aire maximale qui s'inscrit dans la courbe J-V). Le facteur de forme est alors déterminé par le rapport de l'aire de la partie hachurée et du produit de $V_{OC} \times J_{SC}$.

Nous allons à présent discuter de l'état actuel de la recherche sur les cellules de type CZTS/CZTSe. Avec tous ces paramètres présentés plus haut, il est possible de déterminer

l'efficacité d'une cellule solaire. La partie 3.2 va nous permettre de comparer la meilleure cellule de type CZTSSe avec une cellule équivalente de type CIGS.

3. Connaissance sur le matériau CZTSSe

3.1. Historique des études sur le matériau

Le matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ est étudié depuis de nombreuses années. Les premières publications traitant de ce matériau remontent aux années 1970 sur des composés de type $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}^{\text{VI}}_4$ (CZTS en fait partie). Ces études se sont focalisées sur la synthèse¹⁴⁻¹⁶ et les propriétés physiques^{17,18}. En parallèle de ces études, d'autres équipes se sont intéressées à la détermination de la structure des minéraux naturels kesterite et stannite de compositions $\text{Cu}_2(\text{Zn},\text{Fe})\text{SnS}_4$.^{19,20}

Dans le domaine du photovoltaïque, le composé CZTS a été étudié uniquement sous sa forme pur soufre avec, dans un premier temps des études sur le moyen de déposer le matériau en couches minces par pulvérisation cathodique.²¹ Au début de l'étude de ce matériau, les rendements n'étaient pas élevés. Par exemple, la première cellule solaire CZTS déposée sous vide n'atteignait que 0.66 % de rendement.²¹ Puis, des études sur les liens entre la composition chimique et les performances ont permis de mettre en lumière que les compositions pauvres en cuivre et riches en zinc permettaient d'atteindre de meilleurs rendements photovoltaïques.²² Les rendements ont ainsi été augmenté à 6.7%.²³⁻²⁵ Par la suite, de nombreuses études ont porté sur d'autres méthodes de synthèses comme par exemple, l'utilisation d'une synthèse par voie humide²⁶⁻²⁹ ou des substitutions des éléments de CZTS par d'autres (substitution du soufre par du sélénium partielle ou totale, substitution du zinc par du cadmium³⁰⁻³² ou encore la substitution du cuivre par de l'argent³³⁻³⁵, voire même parfois du germanium à la place de l'étain³⁶). Grâce à toutes ces études, de nombreuses équipes ont pu atteindre des rendements supérieurs à 6 %.³⁷ Le record actuel est de 12.6%²⁶ grâce à une méthode de dépôts successifs par spin coating de solution d'hydrazine avec les précurseurs Cu_2S , SnSe , ZnSe et les chalcogènes purs S et Se.

3.2. Les limites actuelles

Ici, nous comparons la cellule solaire avec le meilleur rendement CZTSSe (12.6 %) qui a un gap de 1.13 eV avec une cellule solaire à base de CIGS avec un gap équivalent (1.14 eV) et une bonne efficacité (20.3%³⁸). Dans un premier temps, on remarque que les rendements obtenus sont inférieurs aux rendements théoriques maximaux pour ce gap (32 %).¹² Les densités de courants de ces deux cellules sont très proches (35.2 et 35.7 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour CZTSSe et CIGS respectivement) alors, qu'au niveau du facteur de forme, il est très légèrement meilleur dans le cas de CIGS (77.7 % contre 69.8 % pour CZTSSe). Cependant, il y a une grande différence en termes de tension de circuit ouvert (V_{OC}) 730 et 513 mV pour CIGS et CZTSSe, respectivement. Ce problème est connu comme étant le principal facteur limitant les performances des cellules à base de CZTS.³⁹⁻⁴³ Il provient de recombinaisons dans l'absorbeur et dans les interfaces, car des bandes intermédiaires piègent les charges. Ce problème de bandes intermédiaires est documenté dans la littérature⁴⁴⁻⁴⁸ et est notamment dû à des fluctuations de la largeur du gap

induites par du désordre structural ou des inhomogénéités de compositions. Les recombinaisons sont principalement concentrées au niveau de l'interface absorbeur tampon.⁴⁹⁻⁵⁴

Dans ce type de matériau, deux types de désordres sont envisageables, celui lié aux anions (substitution du sélénium par du soufre) et celui lié aux cations (cuivre / zinc). Bien que de nombreuses études aient porté sur l'étude du désordre dans le matériau, il est clair qu'un matériau avec peu de désordre semble limiter le problème de bandes intermédiaires.^{52,55-65} Il a été montré que la température critique correspondant à la transition de l'ordre cationique Cu/Zn était de 260°C pour CZTS⁵⁶ et de 200°C pour CZTSe⁴⁴. Au-delà de cette température, le composé présente un désordre cationique total alors qu'en dessous il est possible d'atteindre un ordre d'environ 70 %. L'ordre total n'est possible qu'à zéro Kelvin.⁵⁵

Par contre, le fait que la majorité des études portent sur des échantillons préparés sous forme de couches minces ne permet pas d'obtenir des corrélations entre les propriétés physiques et chimiques du matériau étant donné que les compositions sont mal maîtrisées dans ce type de synthèses. Ceci fait que, bien souvent, les compositions sont déterminées de manière peu précise.^{22,66}

Pour ce qui est de la couche tampon utilisée, bien que l'utilisation du CdS soit presque systématique, il pourrait être intéressant d'employer d'autres matériaux suivant le gap du matériau CZTSSe.⁶⁷ Même au niveau du contact arrière qui est généralement du molybdène, il est connu qu'il y a une réactivité avec le soufre et le sélénium.⁶⁸⁻⁷⁰ Des tests avec d'autres contacts ont été faits, notamment le tungstène et l'or, mais ceux-ci diminuaient le rendement d'environ 3.9%.⁷¹

La méconnaissance structurale du matériau semble actuellement la principale raison de la difficulté d'augmenter le rendement de ces cellules. De plus, le fait que l'écart à la stoechiométrie soit si important pour augmenter le rendement montre bien le rôle capital des propriétés cristallographiques du matériau dans le domaine du photovoltaïque. Pour illustrer cette méconnaissance du matériau, nous allons voir les différents modèles structuraux qui permettent de décrire la structure CZST ou CZTSe dans la littérature.

4. Structure du composé

4.1. Description du modèle structural

Les composés CZTS/CZTSe sont généralement décrits selon deux modèles structuraux différents : la structure stannite (ST) et la structure k sterite (KS). Ces deux structures sont toutes deux des structures décrites dans une maille quadratique. Elles dérivent également toutes les deux de la structure sphalérite ZnS. Les noms de ces deux structures proviennent de minéraux naturels^{72,73} de formule $Cu_2(Fe_x, Zn_{1-x})SnS_4$, l'espèce minérale stannite étant plus riche en fer que la k sterite.²⁰

Dans les deux cas de figure, les rapports c/a des paramètres de maille sont proches de 2. Il y a également des différences dans la distribution des cations (voir Tableau 1 et Figure 6) :

- les plans $z = 0$ et $z = 1/2$ sont constitués de Cu et Sn pour KS et Zn et Sn pour ST.

- les plans $z = 1/4$ et $z = 3/4$ sont constitués de Cu et Zn pour KS et Cu pour ST.

Les deux structures ne sont donc pas décrites dans le même groupe d'espace : $I\bar{4}$ pour k sterite et $I\bar{4}2m$ pour stannite : la présence de deux types d'atomes différents dans les plans $z = 1/4$ et $z = 3/4$ de la structure k sterite (du Cu dans les sites 2c et du Zn dans les sites 2d) est à l'origine de la disparition des miroirs diagonaux observés dans la structure stannite. Ainsi, les anions ne sont pas situés sur un élément de symétrie dans la structure k sterite.⁷⁴

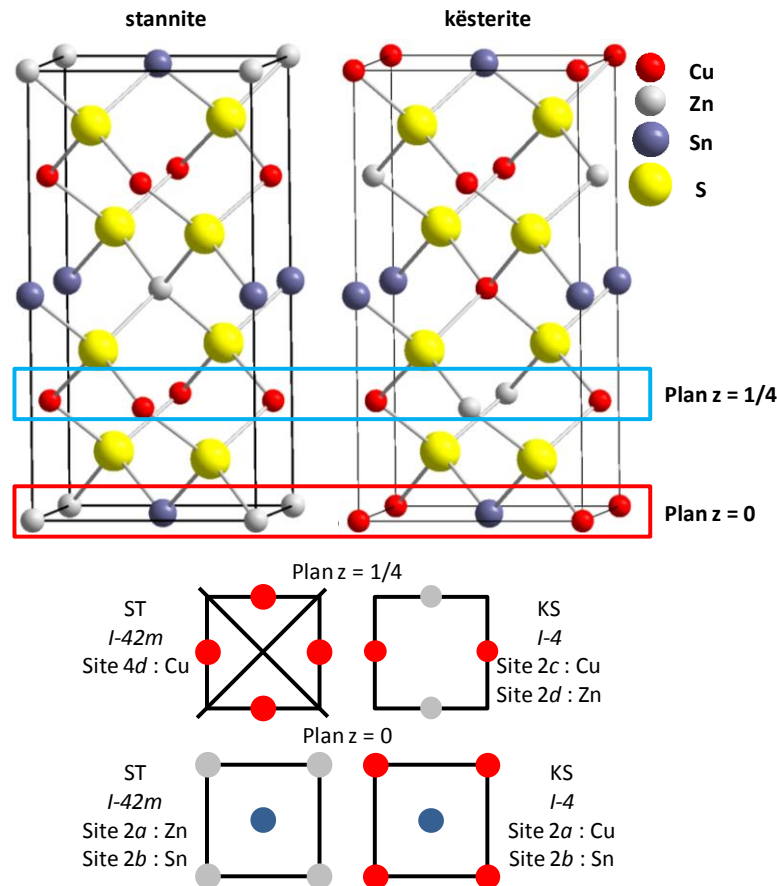


Figure 6 : Représentation des structures stannite (gauche) et k sterite (droite).
Ces deux structures ne présentent qu'une seule différence au niveau de l'agencement des atomes sur le site 2a et les plans $z = 1/4$ et $z = 3/4$. La structure stannite présente du zinc sur le site 2a et du cuivre dans les plans $z = 1/4$ et $z = 3/4$ alors que la structure k sterite présente du cuivre sur le site 2a et du cuivre et du zinc dans les plans $z = 1/4$ et $z = 3/4$.

Tableau 1 : Positions atomiques dans les structures k sterite (KS) et stannite (ST).

Site	2a	2b	2c	2d	4d	8i	8g
x	0	0	0	0	0	x (0.26)	0.26
y	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	x (0.26)	0.26
z	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	z (0.372)	0.372
KS (groupe d'espace $I\bar{4}$)	Cu	Sn	Cu	Zn	-	-	S
ST (groupe d'espace $I\bar{4}2m$)	Zn	Sn	-	-	Cu	S	-

La communauté utilise plutôt le modèle structural k sterite pour décrire la structure des composés dérivés de CZTS, cependant, la question n'est pas tranchée dans la littérature.⁵⁹

4.2. Environnement local

Si l'on décrit le composé avec la structure k sterite, nous notons que les atomes d'étain et de cuivre sont dans des sites tétraédriques.

L'atome d'étain occupe un site avec, en première sphère de coordination, 4 anions (soufre/sélénium). On retrouve en seconde sphère de coordination: 4 atomes de zinc (site $2d$) et 8 atomes de cuivre (sites $2a$ et $2c$) (voir Figure 7).

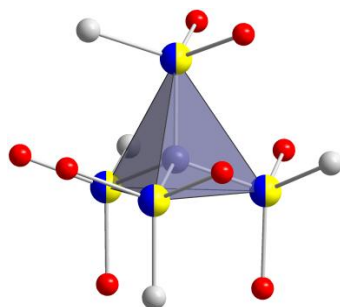


Figure 7 : tétraèdre de coordination des anions centré sur l'étain : en première sphère de coordination les anions (S - jaune/Se - bleu) et en deuxième sphère de coordination les cations (Zn - blanc et Cu - rouge).

Les atomes de cuivre sur les sites $2a$ et $2c$ ont également en première sphère de coordination, 4 anions et en deuxième sphère de coordination, 4 atomes d'étain ($2b$), 4 atomes de zinc ($2d$) et 4 atomes de cuivre ($2a$ pour l'environnement autour du cuivre $2c$ et vice-versa pour celui du $2a$) (voir Figure 8).

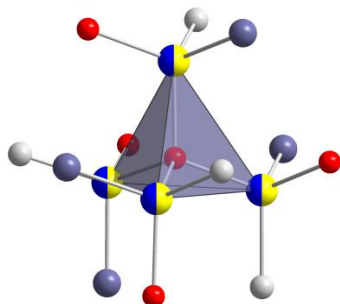


Figure 8 : T tra dre de coordination des anions centré sur le cuivre avec en première sphère de coordination les anions (S - jaune/Se - bleu) et en deuxième sphère de coordination les cations (Zn - blanc, Cu - rouge et Sn - gris).

4.3. Effet du désordre cationique sur la structure

La structure k sterite existe sous deux variantes qui diff rent seulement sur l'organisation des cations dans le plan cuivre/zinc (plan $z = 1/4$ et $z = 3/4$). La structure présentée plus haut correspond à la variante ordonnée pour laquelle les atomes de cuivre sont sur le site $2c$ et les atomes de zinc sont sur le site $2d$ dans les plans $z = 1/4$ et $z = 3/4$. L'autre variante correspond à la structure k sterite désordonnée (dis-KS) où les atomes dans les plans $z = 1/4$ et $z = 3/4$ sont aléatoirement distribués sur ces deux sites avec un taux d'occupation de 50% pour chacun. Ces cations vont alors former un unique site $4d$, la structure va retrouver les deux miroirs diagonaux contenant les anions, comme pour la structure stannite. La structure k sterite désordonnée est donc décrite dans le groupe d'espace $I\bar{4}2m$ (voir Figure 9). Du fait de la grande proximité

« chimique » de Cu^{I} et Zn^{II} en sites tétraédriques de soufre, la structure k sterite désordonnée est tout à fait plausible.

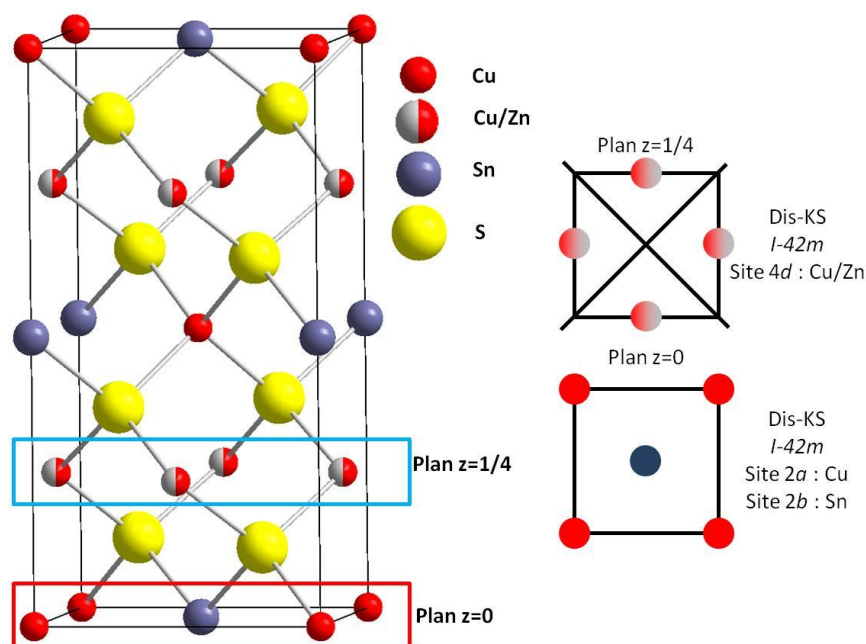


Figure 9 : Représentation de la structure k sterite désordonnée.

Cette structure ne présente qu'une seule différence avec la structure k sterite au niveau de l'agencement des atomes sur le plan $z = 1/4$ et $z = 3/4$. La structure k sterite désordonnée présente dans ces plans une distribution entre des atomes de cuivre et de zinc alors que la structure k sterite présente du cuivre et du zinc à des positions spécifiques.

La question du désordre dans ces deux plans a déjà été abordée avant le début de ce travail par Leo Choubrac⁷⁵ lors de sa thèse dans l'équipe et par d'autres groupes, notamment celui de S. Schorr.^{63,65,76,77} Il semble bien qu'il soit possible de voir des différences dans ces plans pour des échantillons ayant subi des refroidissements différents même si les échantillons mixtes soufre/sélénium sont peu étudiés : le chapitre 4 est consacré à l'étude du désordre Cu / Zn dans les composés CZTSSe.

5. Ecart à la st ochi m trie

La littérature donne de nombreuses preuves que quelque soit la méthode de synthèse/dépôt, les cellules présentant les meilleurs rendements correspondent à une composition s'écartant de la st ochi m trie $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$.^{37,40,49,75,78}

5.1. Substitution existantes

Les écarts à la st ochi m trie peuvent être décrits par différents mécanismes de substitution^{74,79}:

- Substitution de type A : deux atomes de cuivre sont substitués par une lacune de cuivre (V_{Cu}) et un atome de zinc ($2\text{Cu} \rightarrow \text{Zn}_{\text{Cu}} + \text{V}_{\text{Cu}}$).
- Substitution de type B : deux atomes de cuivre et un atome d'étain sont substitués par trois atomes de zinc ($2\text{Cu} + \text{Sn} \rightarrow 2\text{Zn}_{\text{Cu}} + \text{Zn}_{\text{Sn}}$).
- Substitution de type C : trois atomes de zinc sont substitués par du cuivre et par de l'étain ($3\text{Zn} \rightarrow 2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}$).

- Substitution de type D : un atome de zinc est substitué par un atome de cuivre avec apparition d'un cuivre en site interstitiel ($\text{Zn} \rightarrow \text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Cu}_i$).
- Substitution de type E : un atome d'étain est substitué par un atome de zinc ou de cuivre et il y a apparition d'un atome de cuivre ou de zinc en site interstitiel ($\text{Sn} \rightarrow \text{Zn}_{\text{Sn}} + 2\text{Cu}_i$ ou $\text{Sn} \rightarrow \text{Cu}_{\text{Sn}} + \text{Zn}_i$).

Avant le début de ma thèse, les enthalpies de formation de différents défauts isolés ou regroupés en complexe de défauts avaient été calculées pour des composés CZTS.⁸⁰⁻⁸³ Ces études ont démontré que les enthalpies de formation des complexes de défauts ($\text{V}_{\text{Cu}} + \text{Zn}_{\text{Cu}}$) et ($\text{Zn}_{\text{Sn}} + 2\text{Zn}_{\text{Cu}}$) étaient suffisamment faibles pour pouvoir se former (0.75 et 0.86 eV respectivement).⁸⁰ Exceptions faites des défauts de type A et B, il ressort de ces calculs d'enthalpie de formation, que la plus part de ces substitutions ne sont pas très favorables pour la structure. C'est pour cela que la majeure partie des études ont porté sur les substitutions de type A et B.

5.2. Composition pauvre en cuivre et riche en zinc

Bien avant le début de ma thèse, de nombreuses études ont porté sur les compositions déficitaires en cuivre et excédentaires en zinc dans les composés sulfures. Une étude de Katagiri et al.²² a permis, grâce à des cellules solaires en couches minces préparées par pulvérisation cathodique, de déterminer l'intervalle optimale pour les composés de type CZTS : $0.75 < \frac{\text{Cu}}{\text{Zn}+\text{Sn}} > 0.95$ et $1.1 < \frac{\text{Zn}}{\text{Sn}} > 1.3$. De plus, une autre étude de Chen et al.⁸⁴ a révélé que l'écart à la stœchiométrie permettait d'augmenter de manière significative le rendement d'une cellule. Il semble donc que la non stœchiométrie du matériau CZTS joue un rôle très important sur les performances photovoltaïques (voir Figure 10).

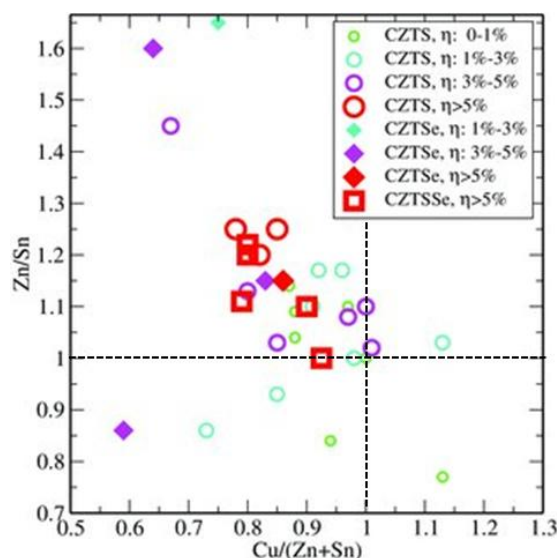


Figure 10 : Rendement des cellules obtenues par différentes voies de synthèses en fonction de leur composition.⁸⁴
Il y a une augmentation du rendement avec l'appauvrissement en cuivre et l'enrichissement en zinc.

Cependant, du fait que la plupart des études portent sur les échantillons sous forme de couche mince, la composition de la cellule reste difficile à obtenir avec certitude, les phases secondaires ne sont pas toujours signalées et l'homogénéité en surface et en profondeur n'est d'ailleurs que rarement évaluée. Ceci est particulièrement critique sachant que la formation de phases secondaires en couche mince est assez fréquente, avec un départ possible d'étain et de

soufre/sélénium sur la face avant lors de la phase de recuit^{37,68,85} ou encore, la décomposition du composé en binaires (CuQ, ZnQ et SnQ avec Q qui représente les anions : du soufre, du sélénium ou un mélange des deux) au contact du molybdène^{69,70,86}.

5.2.1. Type A / Type B

Dans l'équipe, un travail important a déjà été fait sur les échantillons déficitaires en cuivre et excédentaires en zinc pour le composé de type CZTS. Notamment, plusieurs modèles de substitutions ont été proposés pour expliquer la variété de compositions possibles proches de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Les deux types de substitutions détaillés dans ce paragraphe (A et B) sont directement impliquées dans les matériaux conduisant aux meilleures cellules solaires²⁶.

La première substitution étudiée est la substitution de type A ($2\text{Cu} \rightarrow \text{Zn}_{\text{Cu}} + \text{V}_{\text{Cu}}$). Cette substitution est tout à fait possible compte tenu que le cuivre(+I) et le zinc(+II) ont la même configuration électronique ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$) et des rayons ioniques effectifs en environnement tétraédrique très proches (60 pm pour les deux)⁸⁷. Puisque dans les composés CZTS et CZTSe, l'équilibre des charges est assuré en considérant les degrés d'oxydations suivants : Cu(+I), Zn(+II), Sn(+IV) et S/Se(-II), l'écart de charge entre Cu(+I) et Zn(+II) est compensé localement par les lacunes de cuivre. La contrainte sur le système semble donc tout à fait acceptable surtout si l'on se rappelle que l'énergie de formation de ce type de défaut a été calculée comme suffisamment faible pour se produire.⁸⁰ La formule de ces composés se note : $\text{Cu}_{2-2a}\text{Zn}_{1+a}\text{SnQ}_4$. Leo Choubrac a pu montrer que ce type de substitution était tout à fait observable, notamment par diffraction des rayons X.^{75,88}

La deuxième substitution pertinente est la substitution de type B ($2\text{Cu} + \text{Sn} \rightarrow 2\text{Zn}_{\text{Cu}} + \text{Zn}_{\text{Sn}}$). Ce type de substitution permet d'obtenir des échantillons déficitaires en étain. En effectuant l'équilibrage des charges, on aboutit à des échantillons de composition : $\text{Cu}_{2-2b}\text{Zn}_{1+3b}\text{Sn}_{1-b}\text{Q}_4$. Par contre, compte tenu des contraintes sur l'échantillon, il n'est pas possible d'avoir des substitutions d'étain par du zinc ou du cuivre (cette substitution n'est pas favorable). Ce type de substitution nécessiterait l'ajout d'atomes interstitiels étant donné que les sites cationiques sont tous occupés à 100 %. Cela serait très coûteux en énergie.⁸⁰

Bien sûr, il est tout à fait envisageable qu'il existe des composés avec une composition correspondant à la combinaison d'une substitution de type A et B. C'est d'ailleurs bien souvent le cas pour des échantillons fortement déficitaires. Afin de déterminer le type de l'échantillon déficitaire, le plus simple est de s'intéresser à la quantité d'étain dans la structure (égale à 1 pour le type A).

Par exemple, un échantillon de composition $\text{Cu}_{1.90}\text{Zn}_{1.09}\text{Sn}_{0.98}\text{Q}_4$ présente un déficit en étain conduisant à une valeur de b de 0.02. Par contre, l'excès en zinc de cet échantillon est supérieur à un type B pur (1.06). Il est donc nécessaire de le considérer comme de type A+B, de composition $\text{Cu}_{2-2a-2b}\text{Zn}_{1+a+3b}\text{Sn}_{1-b}\text{Q}_4$. Afin de déterminer la valeur de a, il suffit de regarder l'excès de zinc (a = 0.03 dans notre exemple).

Les autres types de substitutions envisagées^{74,79} induisent toutes un excès de Cu et ne présentent pas un grand intérêt au niveau de leurs performances, étant donné qu'il a été démontré, qu'afin d'augmenter l'efficacité de la cellule, il fallait viser une composition déficitaire

en cuivre et riche en zinc. C'est pour cela que les études présentées dans ce manuscrit ont porté sur les deux types de substitutions présentées plus haut.

5.3. Diagramme ternaire

Afin de pouvoir identifier de manière rapide le type de substitution de l'échantillon, il est possible de représenter les compositions grâce à un diagramme pseudo ternaire $\text{Cu}_2\text{Q}/\text{ZnQ}/\text{SnQ}_2$. Ce diagramme permet de classer de manière très rapide les échantillons selon 3 types : stœchiométrique ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$), type A (lacune en Cu et excès en Zn, $\text{Cu}_{2-2a}\text{Zn}_{1+a}\text{Sn}(\text{S,Se})_4$) (sur la Figure 11 la ligne bleue) ou type B (lacune en Cu et Sn ainsi qu'un excès en Zn, $\text{Cu}_{2-2b}\text{Zn}_{1+3b}\text{Sn}_{1-b}(\text{S,Se})_4$) (sur la Figure 11 la ligne pointillée rouge). De plus, il se trouve que toutes les compositions peuvent être identifiées dans la surface d'intérêt étant donné que les écarts à la stœchiométrie sont modestes pour cette famille de composés (valeurs déterminées par le Tableau 2). Pour ce diagramme, les compositions sont indiquées en pourcentage atomique (% at).

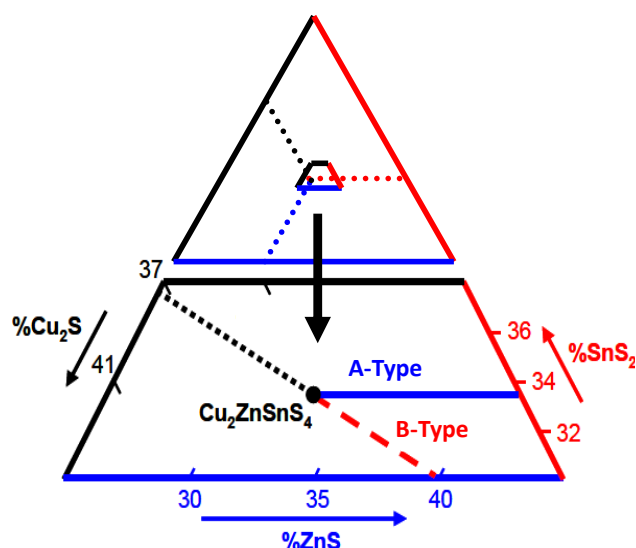


Figure 11 : Diagramme ternaire et le zoom permettant de représenter les composés CZTSSe.
Diagramme ternaire $\text{Cu}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{SnS}_2$ permettant de donner une représentation des analyses EDX et microsonde. Le zoom correspondant à la zone d'intérêt permettant de représenter tous les échantillons de la série. Le point central représente la composition stœchiométrique, la ligne bleue représente la substitution de type A et la ligne rouge la substitution de type B.

Tableau 2 : Données de construction pour représenter les échantillons stœchiométrique, de type A et de type B sur le diagramme pseudo-ternaire d'après la thèse de Léo Choubrac.⁷⁵

Echantillon	Stœchiométrique	Type A	Type B
Composition	$\text{Cu}_2\text{ZnSnQ}_4$	$\text{Cu}_{2-2a}\text{Zn}_{1+a}\text{SnQ}_4$	$\text{Cu}_{2-2a}\text{Zn}_{1+3b}\text{Sn}_{1-b}\text{Q}_4$
N Cu2Q / n CZTSSe	1	1-a	1-b
N ZnQ / n CZTSSe	1	1+a	1+3b
N SnQ2 / n CZTSSe	1	1	1-b
% Cu2Q	33.3	$100 \times \frac{1-a}{3} < 33.3\%$	$100 \times \frac{1-2b}{3} < 33.3\%$
% ZnQ	33.3	$100 \times \frac{1+a}{3} > 33.3\%$	$100 \times \frac{1+3b}{3} > 33.3\%$
% SnQ2	33.3	33.3	$100 \times \frac{1-b}{3} < 33.3\%$

5.4. Limite de stabilité

Léo Choubzac a également étudié les limites de stabilité des échantillons pauvres en cuivre et riches en zinc pour les échantillons CZTS et CZTSe.^{75,89} Les limites qu'il a déterminées sont les suivantes :

- Pour la phase CZTS :
 - Composition type A max : $\text{Cu}_{1.77}\text{Zn}_{1.12}\text{SnS}_4$
 - Composition type B max : $\text{Cu}_{1.96}\text{Zn}_{1.06}\text{Sn}_{0.98}\text{S}_4$
 - Composition type A+B max : $\text{Cu}_{1.71}\text{Zn}_{1.19}\text{Sn}_{0.98}\text{S}_4$
- Pour la phase CZTSe :
 - Composition type A max : $\text{Cu}_{1.60}\text{Zn}_{1.20}\text{SnSe}_4$
 - Composition type B max : $\text{Cu}_{1.90}\text{Zn}_{1.15}\text{Sn}_{0.95}\text{Se}_4$
 - Composition type A+B max : $\text{Cu}_{1.64}\text{Zn}_{1.29}\text{Sn}_{0.95}\text{Se}_4$

Reportées sur le diagramme ternaire cela donne : la zones en gris clair pour la phase CZTS et la zone gris foncé pour la phase CZTSe (voir Figure 12). Une différence de tolérance à l'écart à la stœchiométrie entre les échantillons de la phase CZTS et la phase CZTSe apparaît donc clairement : la phase CZTSe permet une plus grande tolérance.

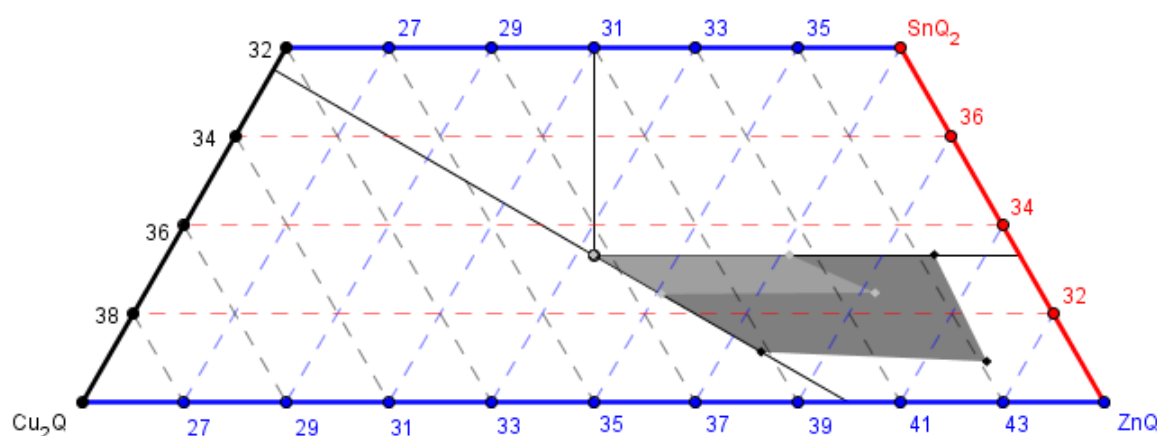


Figure 12 : Limite de stabilité pour les échantillons déficitaires en cuivre des phases CZTS et CZTSe sur le diagramme pseudo-ternaire.

En gris clair, la limite de stabilité pour les échantillons déficitaires en cuivre pour CZTS et en gris foncé, la limite de stabilité pour les échantillons déficitaires en cuivre pour CZTSe.

6. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons vu l'état de l'art concernant les cellules à base de CZTSe et en particulier les conditions nécessaires pour observer les propriétés d'absorption maximale : un composé mixte déficitaire en cuivre et enrichi en zinc. Compte tenu des propriétés structurales présentées, le degré d'ordre/désordre au sein de la structure (solution mixte de S / Se, désordre des cations) apparaît déterminant au regard des propriétés d'absorption et nécessite donc une caractérisation fine afin de pouvoir définir le cahier des charges pour la synthèse d'un matériau optimisé. De plus la mise en forme des matériaux en couches minces en vue de la réalisation de cellules apporte également son lot de difficultés.

La majorité des études des propriétés structurales rapportées dans la littérature discutent des composés purs (S ou Se) et plus rarement des composés mixtes. De plus, bien que de

nombreuses études aient porté sur la structure à adopter pour décrire les composés CZTS, il semble que l'adoption d'un modèle structural « définitif » ne soit pas encore complètement réglée. En effet, des publications continuent de comparer les affinements avec le modèle structural stannite ou k sterite.

Bien que des phases stables de composés mixtes CZTSSe non stœchiométriques aient été synthétisées,^{62,75,89,90} la plupart des analyses structurales portent, là encore, sur des échantillons de compositions extrêmes (CZTS ou CZTSe) et non sur des échantillons mixtes, les plus intéressants au regard des propriétés d'absorption. C'est pour cela que l'étude de la limite de stabilité doit être étudiée sur des échantillons mixtes afin de corréler substitution des anions avec l'écart à la stœchiométrie.

Durant cette thèse, j'ai donc ainsi poursuivi le travail initié par Léo Choubrac qui portait sur les composés dérivés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Ici, nous nous focaliserons essentiellement sur les échantillons mixtes soufre/sélénium. Il est crucial d'étudier les propriétés structurales du matériau permettant d'aboutir au meilleur rendement (cas des composés mixtes) afin de pouvoir optimiser les propriétés optoélectroniques : des controverses sur la structure à adopter demeurent et l'évolution des propriétés structurales avec la substitution du sélénium par du soufre n'a pas été réalisée de manière systématique. Nous nous intéresserons non seulement à l'évolution de la structure en fonction du taux de substitution mais chercherons également à mettre en évidence l'impact du refroidissement sur le niveau d'ordre/désordre dans le composé.

Toutes ces études mettront en œuvre un ensemble de techniques de caractérisation permettant d'avoir des approches complémentaires : diffraction des rayons X conventionnelle (laboratoire) et résonnante (source synchrotron), diffraction des neutrons, spectroscopie RMN et analyses élémentaires. Les approches complémentaires de ces techniques devraient permettre de pallier aux difficultés de caractérisation du modèle structural, notamment par diffraction (conventionnelle) des rayons X en présence d'atomes chimiquement très proches. Les structures stannite et k sterite étant énergétiquement très proches, la formation de défauts est très facile car peu couteuse en énergie puisque les rayons ioniques du Cu et Zn sont analogues. Les défauts d'antisites (Cu sur site de Zn et inversement) peuvent être très préjudiciables pour les propriétés d'absorption ( tats liés dans la bande interdite). Ces approches combinées devraient permettre de caractériser la nature et le taux de désordre dans le matériau en fonction de la substitution du sélénium par le soufre. Nous compl terons ces analyses des propriétés structurales par des caractérisations optoélectroniques afin de faire le lien avec les propriétés physiques de ces composés.

Pour pouvoir réaliser toutes ces études, un grand nombre d'échantillons tant stœchiométriques que déficitaires en Cu ont été synthétisés. Le contrôle des conditions de synthèse a constitué une étape cruciale du fait de la fenêtre étroite de stabilité thermodynamique et de la volatilité de certains composants (soufre étain ...) afin d'obtenir des échantillons bien cristallisés et sans phases secondaires. Nous avons fait le choix de travailler sur des matériaux massifs pour décorréler les effets dont l'origine est purement structurale (désordre) des effets de mise en forme en couches minces (homogénéité des matériaux, taille de grains...) en regard des propriétés d'absorption.

Cette thèse est donc organisée de la manière suivante : dans le chapitre 2, nous présenterons les méthodes de synthèses et les différentes méthodologies de caractérisations. Le chapitre 3 discutera de l'influence de la substitution du sélénium par du soufre sur le modèle structural à adopter pour toutes les compositions étudiées. Nous étudierons l'ordre à l'échelle locale grâce à la spectroscopie RMN dans le chapitre 4 et l'agencement des atomes dans la structure ainsi que l'influence du refroidissement sur l'ordre de la structure dans le chapitre 5. Enfin, dans le chapitre 6, nous nous aborderons les propriétés optoélectroniques de ces composés.

7. Références du chapitre 1

1. Global Market Outlook for Solar Power 2015-2019. *Solar Business* (2015).at <<https://resources.solarbusinesshub.com/solar-industry-reports/item/global-market-outlook-for-solar-power-2015-2019>>
2. Global Status Report. *REN21* at <<http://www.ren21.net/status-of-renewables/global-status-report/>>
3. *USGS Minerals Information: Indium*. (2010).at <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/>>
4. Fthenakis, V. Sustainability metrics for extending thin-film photovoltaics to terawatt levels. *MRS Bulletin* **37**, 425–430 (2012).
5. Fthenakis, V. Sustainability of photovoltaics: The case for thin-film solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **13**, 2746–2750 (2009).
6. Seol, J.-S., Lee, S.-Y., Lee, J.-C., Nam, H.-D. & Kim, K.-H. Electrical and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by rf magnetron sputtering process. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **75**, 155–162 (2003).
7. Grossberg, M. *et al.* Photoluminescence and Raman study of Cu₂ZnSn(Se_xS_{1-x})₄ monograins for photovoltaic applications. *Thin Solid Films* **519**, 7403–7406 (2011).
8. Persson, C. Electronic and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄. *Journal of Applied Physics* **107**, 053710 (2010).
9. Chen, S., Gong, X. G., Walsh, A. & Wei, S.-H. Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI compounds. *Physical Review B* **79**, 165211 (2009).
10. Zhao, J., Wang, A., Green, M. A. & Ferrazza, F. 19.8% efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. *Applied Physics Letters* **73**, 1991–1993 (1998).
11. Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. & Dunlop, E. D. Solar cell efficiency tables (Version 45). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **23**, 1–9 (2015).
12. Shockley, W. & Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics* **32**, 510–519 (1961).
13. Souilah, M. *Étude cristallographique de semi-conducteurs CIGSe pour cellules photovoltaïques en couches minces*. (Nantes: 2009).at <<http://www.theses.fr/2009NANT2061>>
14. Hahn, H. & Schulze, H. Über ternäre Selenide des Bariums. *Naturwissenschaften* **52**, 426–426 (1965).
15. Nitsche, R., Sargent, D. F. & Wild, P. Crystal growth of quaternary 1₂246₄ chalcogenides by iodine vapor transport. *Journal of Crystal Growth* **1**, 52–53 (1967).
16. Schäfer, W. & Nitsche, R. Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type Cu₂B^{II}C^{IV}XS₄(Se₄). *Materials Research Bulletin* **9**, 645–654 (1974).
17. Guen, L., Glaunsinger, W. S. & Wold, A. Physical properties of the quaternary chalcogenides Cu₂B^{II}C^{IV}X₄ (B^{II} = Zn, Mn, Fe, Co; C^{IV} = Si, Ge, Sn; X = S, Se). *Materials Research Bulletin* **14**, 463–467 (1979).
18. Schleich, D. M. & Wold, A. Optical and electrical properties of quaternary chalcogenides. *Materials Research Bulletin* **12**, 111–114 (1977).
19. Bernardini, G. P. *et al.* New data on the Cu₂FeSnS₄-Cu₂ZnSnS₄ pseudobinary system at 750° and 550 °C. *European Journal of Mineralogy* 219–226 (1990).doi:10.1127/ejm/2/2/0219
20. Hall, S. R., Szymanski, J. T. & Stewart, J. M. Kesterite, Cu₂(Zn,Fe)SnS₄, and stannite, Cu₂(Fe,Zn)SnS₄, structurally similar but distinct minerals. *The Canadian Mineralogist* **16**, 131–137 (1978).

21. Katagiri, H. *et al.* Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **49**, 407–414 (1997).
22. Katagiri, H. *et al.* Development of CZTS-based thin film solar cells. *Thin Solid Films* **517**, 2455–2460 (2009).
23. Kobayashi, T. *et al.* Investigation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Based Thin Film Solar Cells Using Abundant Materials. *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, 783 (2005).
24. Jimbo, K. *et al.* $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -type thin film solar cells using abundant materials. *Thin Solid Films* **515**, 5997–5999 (2007).
25. Katagiri, H. *et al.* Enhanced Conversion Efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Based Thin Film Solar Cells by Using Preferential Etching Technique. *Applied Physics Express* **1**, 041201 (2008).
26. Wang, W. *et al.* Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Advanced Energy Materials* **4**, n/a–n/a (2014).
27. Todorov, T. K., Reuter, K. B. & Mitzi, D. B. High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber. *Advanced Materials* **22**, E156–E159 (2010).
28. Barkhouse, D. A. R., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T. K. & Mitzi, D. B. Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$ solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **20**, 6–11 (2012).
29. Repins, I. *et al.* Co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ films and devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **101**, 154–159 (2012).
30. Su, Z. *et al.* Cation Substitution of Solution-Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film Solar Cell with over 9% Efficiency. *Advanced Energy Materials* **5**, n/a–n/a (2015).
31. Pilvet, M. *et al.* Compositionally tunable structure and optical properties of $\text{Cu}_{1.85}(\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x})_{1.1}\text{SnS}_{4.1}$ ($0 \leq x \leq 1$) monograin powders. *Thin Solid Films* **582**, 180–183 (2015).
32. Fu, J. *et al.* Improving the Performance of Solution-Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Photovoltaic Materials by Cd^{2+} Substitution. *Chemistry of Materials* **28**, 5821–5828 (2016).
33. Li, W., Liu, X., Cui, H., Huang, S. & Hao, X. The role of Ag in $(\text{Ag},\text{Cu})_2\text{ZnSnS}_4$ thin film for solar cell application. *Journal of Alloys and Compounds* **625**, 277–283 (2015).
34. Hages, C. J., Koeper, M. J. & Agrawal, R. Optoelectronic and material properties of nanocrystal-based CZTSe absorbers with Ag-alloying. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **145**, Part 3, 342–348 (2016).
35. Gershon, T. *et al.* Photovoltaic Materials and Devices Based on the Alloyed Kesterite Absorber $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{ZnSnSe}_4$. *Advanced Energy Materials* **6**, n/a–n/a (2016).
36. Guo, Q. *et al.* Enhancing the performance of CZTSSe solar cells with Ge alloying. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **105**, 132–136 (2012).
37. Fella, C. M., Uhl, A. R., Romanyuk, Y. E. & Tiwari, A. N. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ absorbers processed from solution deposited metal salt precursors under different selenization conditions. *physica status solidi (a)* **209**, 1043–1048 (2012).
38. Jackson, P. *et al.* New world record efficiency for $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells beyond 20%. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **19**, 894–897 (2011).
39. Gokmen, T., Gunawan, O., Todorov, T. K. & Mitzi, D. B. Band tailing and efficiency limitation in kesterite solar cells. *Applied Physics Letters* **103**, 103506 (2013).
40. Liu, X. *et al.* The current status and future prospects of kesterite solar cells: a brief review. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **24**, 879–898 (2016).
41. Gokmen, T., Gunawan, O. & Mitzi, D. B. Semi-empirical device model for $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells. *Applied Physics Letters* **105**, 033903 (2014).
42. Gershon, T. *et al.* Understanding the relationship between $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ material properties and device performance. *MRS Communications* **4**, 159–170 (2014).
43. Moore, J. E., Hages, C. J., Agrawal, R., Lundstrom, M. S. & Gray, J. L. The importance of band tail recombination on current collection and open-circuit voltage in CZTSSe solar cells. *Applied Physics Letters* **109**, 021102 (2016).

44. Rey, G. *et al.* The band gap of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: Effect of order-disorder. *Applied Physics Letters* **105**, 112106 (2014).
45. Repins, I. *et al.* Wild band edges: The role of bandgap grading and band-edge fluctuations in high-efficiency chalcogenide devices. *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* 309–314 (2016).doi:10.1109/PVSC.2016.7749600
46. Teixeira, J. P. *et al.* Comparison of fluctuating potentials and donor-acceptor pair transitions in a Cu-poor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ based solar cell. *Applied Physics Letters* **105**, 163901 (2014).
47. Tai, K. F., Gershon, T., Gunawan, O. & Huan, C. H. A. Examination of electronic structure differences between CIGSSe and CZTSSe by photoluminescence study. *Journal of Applied Physics* **117**, 235701 (2015).
48. Phuong, L. Q. *et al.* Free-carrier dynamics and band tails in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$: Evaluation of factors determining solar cell efficiency. *Physical Review B* **92**, 115204 (2015).
49. Polizzotti, A., L. Repins, I., Noufi, R., Wei, S.-H. & B. Mitzi, D. The state and future prospects of kesterite photovoltaics. *Energy & Environmental Science* **6**, 3171–3182 (2013).
50. Duan, H.-S. *et al.* The Role of Sulfur in Solution-Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ and its Effect on Defect Properties. *Advanced Functional Materials* **23**, 1466–1471 (2013).
51. Romero, M. J., Du, H., Teeter, G., Yan, Y. & Al-Jassim, M. M. Comparative study of the luminescence and intrinsic point defects in the kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films used in photovoltaic applications. *Physical Review B* **84**, 165324 (2011).
52. Mendis, B. G. *et al.* Direct observation of Cu, Zn cation disorder in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell absorber material using aberration corrected scanning transmission electron microscopy. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **22**, 24–34 (2014).
53. Gokmen, T., Gunawan, O. & Mitzi, D. B. Minority carrier diffusion length extraction in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$ solar cells. *Journal of Applied Physics* **114**, 114511 (2013).
54. Gunawan, O., Todorov, T. K. & Mitzi, D. B. Loss mechanisms in hydrazine-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$ solar cells. *Applied Physics Letters* **97**, 233506 (2010).
55. Scragg, J. J. S. *et al.* Cu–Zn disorder and band gap fluctuations in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$: Theoretical and experimental investigations. *physica status solidi (b) n/a–n/a* (2015).doi:10.1002/pssb.201552530
56. Scragg, J. J., Choubrac, L., Lafond, A., Ericson, T. & Björkman, P. A low-temperature order-disorder transition in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Applied Physics Letters* **104**, 041911 (2014).
57. T., W., Nozaki, H., Fukano, T., Motohiro, T. & Jimbo, K. Analysis of lattice site occupancy in kesterite structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films using synchrotron radiation x-ray diffraction. *Journal of Applied Physics* **110**, 074511 (2011).
58. Nozaki, H. *et al.* Crystal structure determination of solar cell materials: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films using X-ray anomalous dispersion. *Journal of Alloys and Compounds* **524**, 22–25 (2012).
59. Bosson, C. J. *et al.* Crystal structure and cation disorder in bulk $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ using neutron diffraction and X-ray anomalous scattering. *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* 405–410 (2016).doi:10.1109/PVSC.2016.7749621
60. Többens, D. M., Gurieva, G., Levchenko, S., Unold, T. & Schorr, S. Temperature dependency of Cu/Zn ordering in CZTSe kesterites determined by anomalous diffraction. *physica status solidi (b)* **253**, 1890–1897 (2016).
61. Ritscher, A., Just, J., Dolotko, O., Schorr, S. & Lerch, M. A mechanochemical route to single phase $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ powder. *Journal of Alloys and Compounds* **670**, 289–296 (2016).
62. Gurieva, G. *et al.* Structural characterisation of $\text{Cu}_{2.04}\text{Zn}_{0.91}\text{Sn}_{1.05}\text{S}_{2.08}\text{Se}_{1.92}$. *physica status solidi (c)* **12**, 588–591 (2015).
63. Schorr, S., Stephan, C., Törndahl, T. & Mainz, R. X-Ray and Neutron Diffraction on Materials for Thin-Film Solar Cells. *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells* 347–363 (2011).at
<<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527636280.ch13/summary>>

64. Lang, M. *et al.* The influence of the degree of Cu-Zn disorder on the radiative recombination transitions in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells. *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)* 1–4 (2015).doi:10.1109/PVSC.2015.7356095
65. Schorr, S., Hoebler, H.-J. & Tovar, M. A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series. *European Journal of Mineralogy* **19**, 65–73 (2007).
66. Todorov, T. K. *et al.* Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **3**, 34–38 (2013).
67. Yan, C. *et al.* Band alignments of different buffer layers (CdS , $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$, and In_2S_3) on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Applied Physics Letters* **104**, 173901 (2014).
68. Scragg, J. J., Ericson, T., Kubart, T., Edoff, M. & Platzer-Björkman, C. Chemical Insights into the Instability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Films during Annealing. *Chemistry of Materials* **23**, 4625–4633 (2011).
69. Scragg, J. J. *et al.* Effects of Back Contact Instability on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Devices and Processes. *Chemistry of Materials* **25**, 3162–3171 (2013).
70. Scragg, J. J. *et al.* A Detrimental Reaction at the Molybdenum Back Contact in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Thin-Film Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **134**, 19330–19333 (2012).
71. Altamura, G. *et al.* Alternative back contacts in kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ thin film solar cells. *Journal of Renewable and Sustainable Energy* **6**, 011401 (2014).
72. Kesterite Mineral Data. at <<http://webmineral.com/data/Kesterite.shtml#WOenXjUafh0>>
73. Stannite Mineral Data. at <<http://webmineral.com/data/Stannite.shtml#WOenizUafh0>>
74. Lafond, A., Choubrac, L., Guillot-Deudon, C., Deniard, P. & Jolic, S. Crystal Structures of Photovoltaic Chalcogenides, an Intricate Puzzle to Solve: the Cases of CIGSe and CZTS Materials. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **638**, 2571–2577 (2012).
75. Choubrac, L. *Cristallochimie de composés dérivés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pour des applications photovoltaïques*. (Nantes: 2014).at <<http://www.theses.fr/2014NANT2010>>
76. Nateprov, A., Kravtsov, V. C., Gurieva, G. & Schorr, S. Single crystal X-ray structure investigation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* **49**, 423–426 (2013).
77. Schorr, S. The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 1482–1488 (2011).
78. Delbos, S. Kesterite thin films for photovoltaics : a review. *EPJ Photovoltaics* **3**, 35004 (2012).
79. Valle Rios, L. E., Neldner, K., Gurieva, G. & Schorr, S. Existence of off-stoichiometric single phase kesterite. *Journal of Alloys and Compounds* **657**, 408–413 (2016).
80. Chen, S., Yang, J.-H., Gong, X. G., Walsh, A. & Wei, S.-H. Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Physical Review B* **81**, 245204 (2010).
81. Nagoya, A., Asahi, R., Wahl, R. & Kresse, G. Defect formation and phase stability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic material. *Physical Review B* **81**, 113202 (2010).
82. Maeda, T., Nakazawa, S. & Wada, T. First Principles Calculations of Defect Formation in In-Free Photovoltaic Semiconductors $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. *Japanese Journal of Applied Physics* **50**, 04DP07 (2011).
83. Walsh, A., Chen, S., Wei, S.-H. & Gong, X.-G. Kesterite Thin-Film Solar Cells: Advances in Materials Modelling of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Advanced Energy Materials* **2**, 400–409 (2012).
84. Chen, S., Walsh, A., Gong, X.-G. & Wei, S.-H. Classification of Lattice Defects in the Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Earth-Abundant Solar Cell Absorbers. *Advanced Materials* **25**, 1522–1539 (2013).
85. Shin, B., Zhu, Y., Bojarczuk, N. A., Jay Chey, S. & Guha, S. Control of an interfacial MoSe_2 layer in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells: 8.9% power conversion efficiency with a TiN diffusion barrier. *Applied Physics Letters* **101**, 053903 (2012).

86. Scragg, J. J., Dale, P. J., Colombara, D. & Peter, L. M. Thermodynamic Aspects of the Synthesis of Thin-Film Materials for Solar Cells. *ChemPhysChem* **13**, 3035–3046 (2012).
87. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* **32**, 751–767 (1976).
88. Choubrac, L., Lafond, A., Guillot-Deudon, C., Moëlo, Y. & Jobic, S. Structure Flexibility of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Absorber in Low-Cost Photovoltaic Cells: From the Stoichiometric to the Copper-Poor Compounds. *Inorganic Chemistry* **51**, 3346–3348 (2012).
89. Choubrac, L., Lafond, A., Paris, M., Guillot-Deudon, C. & Jobic, S. The stability domain of the selenide kesterite photovoltaic materials and NMR investigation of the Cu/Zn disorder in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe). *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 15088–15092 (2015).
90. Ritscher, A., Franz, A., Schorr, S. & Lerch, M. Off-stoichiometric CZTS: Neutron scattering investigations on mechanochemically synthesized powders. *Journal of Alloys and Compounds* **689**, 271–277 (2016).

Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation des échantillons

Au cours de ce chapitre, nous allons aborder trois points très importants. Tout d'abord, nous parlerons de la synthèse des différents échantillons étudiés au cours de cette thèse puis de la méthodologie propre à chaque technique de caractérisation. Enfin, nous évoquerons la présentation de l'approche pour validation les échantillons par diffraction des rayons X et les analyses élémentaires par spectrométrie dispersive en énergie.

1. Protocole de synthèse

1.1. Echantillons synthétisés par voie céramique

Les échantillons étudiés durant cette thèse ont été synthétisés à haute température par voie céramique. Dans cette partie, l'optimisation de la synthèse ainsi que la présentation du protocole de synthèse utilisé vont être abordées.

1.1.1. Optimisation du protocole de synthèse

Le protocole utilisé au sein de l'équipe se base sur celui mis en place lors de la thèse de Léo Choubrac¹ sur les composés CZTS et CZTSe. Ce protocole est lui-même inspiré du protocole proposé par Bernardini et al². Il s'effectue en deux étapes :

- une première synthèse à haute température (entre 700-800°C) à partir des corps purs simples (Cu, Zn, Sn, S et Se) sous forme de poudre dans un tube en silice scellé sous vide.
- un recuit afin d'améliorer la pureté et la cristallinité du composé.

Un deuxième recuit est parfois nécessaire, dans le cas où des phases secondaires sont détectées.

A noter que les différents corps purs sont conservés en boîte sèche car ceux-ci sont très pulvérulents et peuvent facilement s'oxyder.

Lors de la pesée des différentes poudres sur la balance et du transfert de celles-ci dans le tube en silice, il est assez difficile de s'assurer qu'il n'y ait pas de perte d'une partie de la matière notamment à cause de l'utilisation d'un entonnoir où une petite partie de la poudre peut rester collée à la paroi. C'est problématique pour l'étain qui se présente sous forme d'une poudre très pulvérulente. Il est donc important d'optimiser ce protocole de synthèse afin de pouvoir mieux contrôler la composition des différents échantillons.

Voici la liste des modifications qui ont été testées pour optimiser ce protocole :

- Utilisation des binaires Cu_2S , ZnS , SnS_2 synthétisés au laboratoire sous forme de poudre et leurs homologues sélénieux au lieu des corps purs simples utilisés précédemment. Ce choix n'améliore pas la reproductibilité notamment à cause du binaire de cuivre qui n'est pas pur. Il existe beaucoup de phases très stables entre $\text{Cu}^{\text{I}}\text{S}_2$ et $\text{Cu}^{\text{II}}\text{S}$. Les produits

commerciaux Cu_2S et Cu_2Se existent mais présentent toujours des traces de cuivre (II). Il y a donc un problème pour contrôler la composition en cuivre.

- Variation de la vitesse de montée à la température de synthèse (750°C). Nous avons fait varier la rampe de montée de 50°C/h à 300°C/h . Lors de la montée, il n'y a pas de réel impact sur la cristallinité ou la pureté de l'échantillon. Nous avons donc choisi de monter rapidement à la température de synthèse (rampe de 300°C).
- Variation de la vitesse de descente à la température ambiante lors de la synthèse. Nous avons fait varier cette vitesse de descente de 50°C/h à 100°C/h . Celle-ci n'affecte pas la pureté de l'échantillon mais la vitesse de refroidissement du composé va affecter l'ordre au sein du matériau et les paramètres de maille (pour plus d'informations voir chapitre 3). Étant donné que l'on effectue un refroidissement spécifique lors de la seconde étape de synthèse, agir sur l'ordre du matériau en première synthèse n'est pas important.
- Utilisation d'un agent de transport à l'état gazeux lors de la synthèse. Grâce à des mouvements de convection dans le tube, cela permet un meilleur brassage des différents éléments. Par contre, j'ai remarqué que la composition est très souvent affectée, notamment par l'apparition de phases secondaires. L'utilisation d'un agent de transport ne peut donc pas être systématique dans le cas d'un protocole de synthèse répétable.
- Synthèse en partant d'une mise en forme de la poudre sous forme de pastille. L'utilisation d'une pastille plutôt qu'un mélange de poudre permet une meilleure réactivité des différents corps purs simples entre eux. Cette méthode permet également de s'affranchir de l'utilisation d'un entonnoir qui est une grosse source de perte de matière.

Tous ces tests nous ont permis d'optimiser le protocole de synthèse présenté dans le paragraphe suivant afin d'obtenir des composés avec moins d'impuretés et de composition plus proche de la composition visée.

1.1.2. Protocole de synthèse optimal

On pèse les corps purs simples puis on les mélange dans un mortier. La poudre est alors mise sous forme de pastille de manière systématique et introduite dans un tube en silice. Ce tube est ensuite scellé sous vide puis inséré dans un four tubulaire. Le profil thermique du programme de synthèse utilisé est représenté sur la Figure 1 (ligne rouge).

À la fin de cette première étape, l'échantillon est caractérisé par diffraction des rayons X sur poudre afin de s'assurer que le composé est pur et bien cristallisé. Si l'échantillon présente des phases secondaires, on fait un recuit en suivant le même profil thermique que celui utilisé lors de la première étape afin d'essayer d'améliorer sa pureté.

Dans le cas où l'échantillon ne présente pas de phases secondaires, il est alors séparé en deux échantillons fils auxquels on fait subir des traitements thermiques différents :

- Dans une première étape, les deux échantillons fils sont portés à 350°C à la vitesse de 50°C/h et maintenus à cette température pendant 48 h.
- L'échantillon fils n°1 subit alors un refroidissement lent (profil thermique représenté par la ligne bleue sur la Figure 1). L'échantillon va être amené à une température de 150°C sous la température de transition ordre/désordre en suivant une rampe de 5°C/h et sera maintenu sur ce deuxième palier pendant 48 h afin de réduire au maximum le désordre.
- L'échantillon fils n°2 est trempé dans de l'eau glacée (profil thermique donné par les lignes bleue et verte sur la Figure 1).

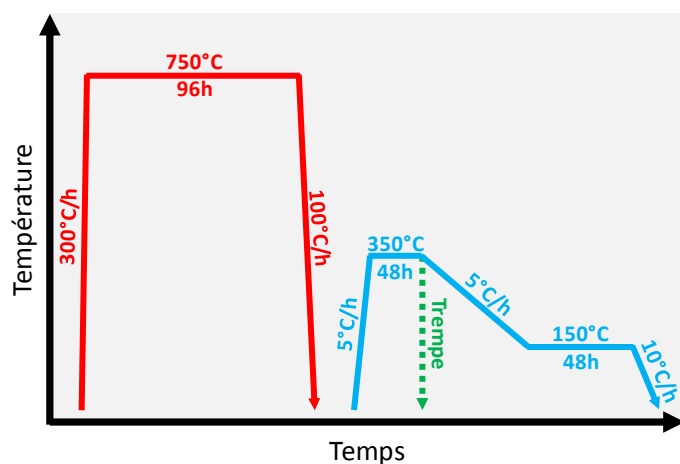


Figure 1 : protocole de synthèse

Protocole de synthèse optimisé pour les échantillons synthétisés durant cette thèse. Le schéma rouge représente la première synthèse, le schéma bleu le recuit avec un refroidissement lent et le schéma vert le recuit avec trempe.

Il est important de noter que le recuit pour les deux échantillons fils s'effectue au-dessus de la température de transition d'ordre cuivre/zinc (260°C pour CZTS³ et 200°C pour CZTSe⁴). La température de 350°C a été choisie pour ce recuit afin de n'affecter ni la composition ni la cristallinité qui pourraient être modifiées à plus haute température.

1.1.3. Obtention de monocristaux

Afin de pouvoir effectuer des analyses de diffraction des rayons X sur monocristal nous devons disposer de cristaux de taille de l'ordre de 10 à 100 micromètres.

L'utilisation d'un agent de transport lors de la synthèse favorise la croissance des cristaux. Cette approche a permis d'obtenir des cristaux de plus grande dimension. Par contre, ils présentent toujours un maclage. Nous n'avons donc pas retenu cette approche pour étudier les échantillons par la diffraction des rayons X sur monocristal.

Du fait de notre long plateau à la température de synthèse, nous arrivons directement à avoir des poudres suffisamment bien cristallisées pour que l'on puisse sélectionner des cristaux grâce à un microscope binoculaire. Les cristaux étudiés par la suite ont tous été prélevés à partir des poudres ayant subi le protocole optimisé présenté plus haut sans préparation particulière.

1.1.4. Nomenclature des échantillons synthétisés

Durant cette thèse, j'ai synthétisé 127 échantillons différents. La plupart des échantillons respectent l'une des compositions en cuivre et zinc visées reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Exemple de composition typique visée lors de la synthèse.

Type d'échantillon	Composition ciblée
Stœchiométrique	$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$
Type A	$\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{1.15}\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_4$
Type B	$\text{Cu}_{1.96}\text{Zn}_{1.12}\text{Sn}_{0.96}(\text{S},\text{Se})_4$

Les échantillons ont été synthétisés de façon à représenter l'ensemble de la solution solide de $x = S/(S+Se) = 0$ à $x=1$ avec un intérêt plus particulier pour les échantillons mixtes soufre/sélénium $x = 0.25/0.50/0.75$.

Pour chaque composition visée, nous disposons d'un échantillon refroidi lentement et d'un autre ayant été trempé selon les protocoles présentés ci-dessus. Pour la suite, les échantillons seront nommés S s'ils sont visés stœchiométriques, A s'ils sont visés non stœchiométriques de type A et B s'ils sont visés de type B suivi du rapport x et enfin d'un L s'ils sont refroidis lentement ou T pour un échantillon trempé.

Par exemple :

- S50L désigne un échantillon stœchiométrique avec un rapport de $x = 0.5$ et refroidi lentement
- A25T un échantillon type A avec un rapport de $x = 0.25$ et trempé.

1.2. Seconde série étudiée : les échantillons synthétisés par voie colloïdale

En plus de la série d'échantillons synthétisés par la méthode décrite précédemment, dite « série céramique », nous avons également comparé cette série céramique avec des échantillons préparés par voie colloïdale, en collaboration avec une équipe du laboratoire de l'IMRA SAS Europe de Sophia Antipolis. Cette dernière s'est plus particulièrement attachée à la synthèse et à la détermination de la composition de la série colloïdale.

La synthèse des échantillons par voie colloïdale utilise des précurseurs non-stœchiométriques. Le composé pur soufre est synthétisé en suivant le protocole suivant⁵ : une solution aqueuse de NaHS (environ 0.1M) est mélangée avec de l'acétonitrile (CH_3CN) contenant les trois chlorures métalliques $SnCl_4$, $ZnCl_2$ et de $CuCl$ (environ 1M de concentration totale en cations métalliques). Le rapport Cu-Zn-Sn non-stœchiométrique dans les précurseurs métalliques est de 1.9 / 1.2 / 1 (46 – 29 – 25 %) et la solution de NaHS est à environ 20 – 40 % en excès molaire par rapport à la stœchiométrie totale en métal. Ils sont rapidement mélangés à température ambiante sous agitation magnétique. Après quelques minutes d'agitation, le colloïde formé est lavé plusieurs fois dans de l'eau ou dans de l'éthanol. Grâce à une centrifugation du colloïde, le surnageant est éliminé ce qui permet de re-disperser le précipité dans le solvant.

La préparation des solutions et la synthèse ont été réalisées dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote, tous les solvants ont été désoxygénés en les faisant barboter avec du N_2 pendant 1h avant d'être utilisés. Les échantillons mixtes soufre/sélénium et pur sélénium ont été synthétisés d'une manière similaire mais avec une solution constituée d'un mélange des précurseurs NaHS et NaHSe (juste NaHSe pour le pur sélénium). Après la dernière étape de centrifugation, le précipité est séché à température ambiante dans la boîte à gants pendant au moins 2 jours. La poudre est ensuite placée dans une nacelle en céramique et soumise à un recuit sur une plaque chauffante à l'intérieur de la boîte à gants. Pour les matériaux CZTS, le traitement se divise en 3 étapes :

- Une rampe de température d'environ 1h jusqu'à 525°C.
- Un plateau de 15 minutes à cette température.
- Un refroidissement naturel d'environ 7h jusqu'à la température ambiante.

Pour les matériaux contenant du sélénium, le traitement se divise également en 3 étapes :

- Une rampe de température d'environ 1h jusqu'à 550°C.
- Un plateau de 45 minutes à cette température.
- Un refroidissement naturel d'environ 8h jusqu'à la température ambiante.

L'étape de refroidissement n'est pas extrêmement lente par rapport à celle de la série céramique. Pourtant, cela correspond aux étapes de refroidissement utilisées lors de la fabrication des couches minces déposées sur un substrat de verre Mo qui ont conduit à des dispositifs photovoltaïques montrant des efficacités acceptables.

2. Méthodologie de la caractérisation des échantillons

Afin de caractériser les différents échantillons, nous utilisons des techniques de caractérisation structurale : la diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal ainsi que des techniques permettant de déterminer la composition élémentaire de nos différents échantillons (spectrométrie dispersive en énergie (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) ou en longueur d'onde (Wavelength Dispersive Spectroscopy ou microsonde de Castaing)). Ces différentes techniques vont être présentées dans cette partie. Nous allons également discuter des paramètres importants ainsi que des précautions à prendre pour chacune d'elles.

2.1. Diffraction des rayons X sur poudre

La diffraction des rayons X sur poudre permet de vérifier la cristallinité (i.e. présence de pics de diffraction, largeur des pics de diffraction) et la pureté du composé (i.e. superposition éventuelle de diagrammes de poudre correspondant à la présence de phases cristallines différentes et/ou secondaires). Nous allons également pouvoir obtenir des informations sur la symétrie des phases présentes dans l'échantillon et en déterminer les paramètres de mailles. On pourra obtenir des informations sur la microstructure des différentes phases.

2.1.1. Diffractomètre de laboratoire

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre sont obtenus sur un diffractomètre de laboratoire Brucker D8 en géométrie Bragg-Brentano équipé d'un monochromateur germanium (111) permettant de sélectionner la raie $\text{Cu}(\text{K}\alpha_1)$ de l'anti-cathode de Cu du générateur de rayons X utilisé. La détection est assurée par un détecteur LynxEye. L'utilisation de cet instrument implique une attention particulière aux deux effets suivants :

- Lorsque nous ne disposons pas de suffisamment de poudre pour pouvoir remplir le porte-échantillon standard, nous préparons l'échantillon en tamisant la poudre sur le dos du porte échantillon standard.
- Le remplissage du porte échantillon plan peut introduire une orientation préférentielle des grains de la poudre dont il faut impérativement détecter la présence pour une interprétation correcte du diagramme de poudre.

L'orientation préférentielle induite par le remplissage du porte échantillon plan est détectée par les intensités de certaines raies exacerbées ou atténuées selon une certaine direction sur le diagramme. Nous avons pris l'habitude de passer l'échantillon sur un diffractomètre INEL équipé d'un détecteur rayons X courbe de 120° avec une géométrie Debye Scherrer nécessitant l'utilisation de capillaire. Dans ces conditions de montage, la poudre est moins susceptible de présenter une orientation préférentielle : le capillaire étant en rotation, le spectre de diffraction résulte d'un « moyennage » de la contribution d'un plus grand nombre de grains. La résolution de cet instrument est bien moins bonne que celle du diffractomètre D8 mais les intensités sont bien mieux mesurées. Cela permet de s'affranchir des problèmes d'orientation préférentielle.

Par contre, pour utiliser ce diffractomètre du fait de sa géométrie, il ne faut pas négliger l'absorption de l'échantillon. Il est nécessaire d'utiliser un capillaire de 0.1 mm de diamètre pour minimiser le phénomène d'absorption (coefficient d'absorption entre 50.5 mm⁻¹ et 64.3 mm⁻¹ pour CZTS/CZTSe respectivement).

A noter que le tamisage de la poudre sur le dos du porte échantillon standard est également favorable à l'orientation préférentielle des gros grains. Pour s'assurer que cela n'est pas le cas, nous avons comparé le diagramme obtenu avec un échantillon tamisé sur le dos du porte échantillon et celui obtenu sur le diffractomètre INEL. Sur la Figure 2, nous pouvons voir la comparaison du doublet 312/116 sur les deux diffractogrammes. Le rapport d'intensité des raies 312 et 116 reste égal à deux sur les deux diagrammes ce qui est tout à fait en accord avec le rapport des intensités calculées. L'échantillon tamisé ne présente donc pas d'orientation préférentielle engendrée par les gros grains.

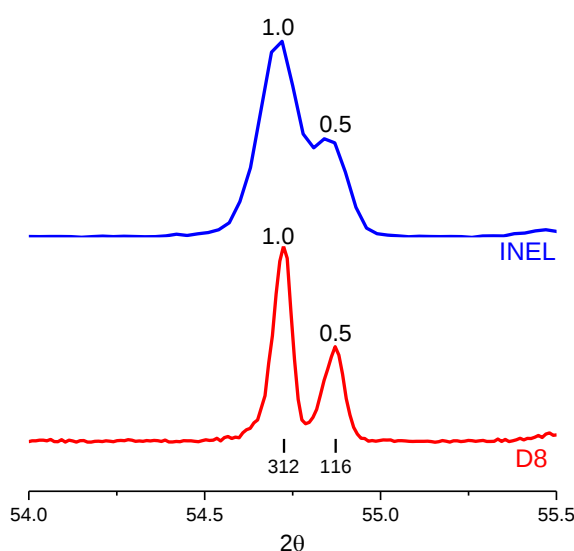


Figure 2 : Doublet 312/116 du diagramme de diffraction des rayons X pour un échantillon $x = 0.5$ obtenu sur deux diffractomètres : D8 (rouge) et INEL (bleu).

Le zoom sur le doublet 312/116 présente sur les deux diagrammes la même différence d'intensité entre les deux pics, le rapport d'intensité entre le pic 312 et 116 est de 2 cela veut donc dire qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle. La figure met également la moins bonne résolution du diffractomètre équipé du détecteur INEL par une moins bonne visibilité des deux pics de diffraction.

Il est à noter que, pour la plupart des échantillons, il n'y a pas de problème d'orientation préférentielle engendré par le porte échantillon plan lors du passage sur le diffractomètre D8. Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser le diffractomètre INEL.

2.1.2. Diffractomètre du synchrotron

Le diffractomètre dédié à la diffraction par les poudres de la ligne CRISTAL du synchrotron Soleil permet d'obtenir une bien meilleure résolution que celle du diffractomètre D8. Le parallélisme du faisceau permet notamment d'avoir une diminution significative de la contribution instrumentale. Nous avons également la possibilité de travailler à d'autres longueurs d'onde (voir les chapitres 3 et 5 pour plus d'informations). De plus, le haut flux de photons délivré par une source de rayonnement synchrotron permet d'obtenir un bien meilleur rapport signal/bruit, notamment pour les raies de faible intensité ce qui permet donc la détection de raies supplémentaires.

Les acquisitions provenant du synchrotron ont été obtenues sur un diffractomètre 2-cercles. Pour ce diffractomètre, il est nécessaire d'introduire la poudre dans un capillaire comme pour le diffractomètre INEL. La géométrie utilisée est très proche d'une géométrie Debye-Scherrer. Nous avons utilisé deux détecteurs différents en fonction de l'information recherchée :

- Pour un diagramme de haute résolution, un multi-analyseur comprenant 21 cristaux Si(111) montés avant un détecteur (Scionix) à scintillateur YAP(Ce). 21 diagrammes sont acquis de manière indépendante et sommés afin d'augmenter le rapport signal/bruit. Avec ce détecteur, nous avons fait le choix de travailler à des énergies allant de 18 keV à 20 keV.
- Pour des diagrammes mesurés à des énergies proches du seuil d'absorption d'un élément, nous avons choisi de travailler sur un détecteur plan bidimensionnel MAR 345 (image plate) afin de minimiser les problèmes liés au remplissage des capillaires qui seront présentés un peu plus loin (§ 2.1.4).

2.1.3. Affinement à partir d'un diagramme de diffraction

Un diagramme de diffraction de poudres permet de remonter à quatre contributions différentes :

- Le volume et la symétrie de la maille donnés par la position angulaire des raies.
- La nature et la position des atomes constituant la maille sont extraites des intensités de ces raies.
- les profils de raies dont l'élargissement, lorsque la contribution instrumentale est corrigée, permet de remonter à la taille des grains de poudre et à la microstructure du composé.
- un fond continu qui peut donner des informations sur la présence éventuelle de composés amorphes.

La modélisation théorique d'un diagramme de poudre peut être réalisée de différente manière selon la nature de l'information recherchée. Nous avons réalisé cette modélisation par une approche d'affinement par la méthode des moindres carrés implémentée dans les logiciels Jana2006⁶ et DIFFRACT_{plus} Topas⁷. Le diagramme est calculé point par point comme la somme d'une fonction représentant le fond continu et des fonctions représentant les pics de diffraction. Lors de l'affinement, le programme ajuste l'ensemble des paramètres de ces différentes

fonctions afin de minimiser en chaque point, la formule suivante : $S = \sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2$ avec y_i correspondant à l'intensité calculée (calc) ou observée (obs) au $i^{\text{ème}}$ pas et les w_i sont les facteurs de pondération ($w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$) avec σ_i l'erreur standard sur l'intensité mesurée au pas i . Le processus est itératif et s'arrête lorsque S est inférieure à un seuil ajustable.

Les facteurs d'accord⁸ qui permettent de déterminer si le résultat de l'affinement est bon sont :

- R (facteur de profil non pondéré) : $\frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)}$
- R_{wp} (facteur de profil pondéré) : $\left\{ \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right\}^{1/2}$
- Facteur GOF (Goodness of FIT) : R_{wp}/R_e avec $R_e = \{(N - P)/\sum w_i y_i(obs)^2\}^{1/2}$, N correspond au nombre de points dans le diagramme et P au nombre de paramètres affinés. Lors des affinements, nous cherchons également à minimiser cette valeur pour qu'elle soit la plus proche possible de 1.

2.1.3.1. Affinement par la méthode de Le Bail

L'affinement par la méthode de Le Bail⁹ (ou 'pattern matching') revient à modéliser le diagramme sans utiliser un modèle structural (i.e. les positions atomiques). Dans un premier temps, il est nécessaire de rentrer les paramètres de maille ainsi que le groupe d'espace des composés présents sur le diagramme. Il faut également utiliser une fonction permettant de modéliser le profil des raies. Des paramètres à ajuster permettent de corriger certaines erreurs systématiques telles qu'un décalage global de la valeur des angles ou traduisant des effets physiques (i.e. fonction d'élargissement du à la taille des grains). Enfin, pour la modélisation du fond continu, nous utilisons un polynôme. Avec cette méthode, les intensités calculées ne sont pas considérées. Seule la position et la forme des raies sont prises en compte.

Etant donné que le processus est itératif, il est typique de devoir attendre 10 à 30 cycles pour que le programme converge vers les meilleurs paramètres. Cette méthode permet d'aboutir à de très bons affinements.

Cette méthode permet d'obtenir très rapidement des valeurs précises pour les paramètres de maille ainsi qu'un jeu de paramètres instrumentaux qui serviront de point de départ pour un affinement du modèle structural par la méthode de Rietveld.

2.1.3.2. Affinement par la méthode de Rietveld

Cette méthode, créée par Rietveld,^{10,11} complète l'approche de Le Bail par l'affinement du modèle structural. Avec cette méthode, nous utilisons bien plus de paramètres :

- Ceux permettant de décrire le profil et la position des raies (voir la partie précédente)
- Les paramètres permettant de décrire les atomes dans la maille :
 - La position des atomes dans la maille (x,y,z)
 - Les paramètres de déplacement atomique (U)
 - Le taux d'occupation sur les sites (sof)

Contrairement à la méthode de Le Bail qui ajuste l'aire des pics pour que l'accord soit maximal, les intensités dans la méthode de Rietveld sont calculées à partir des facteurs de structure $F(hkl)$. Pour calculer l'intensité en chaque pic, le logiciel va sommer les contributions

de tous les pics qui se superposent en chaque point en prenant en considération le fond continu selon la formule suivante :

$$y_i(calc) = y_{bi} + S \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A$$

Avec y_{bi} correspondant à l'intensité du fond continu à la position θ_i , S correspondant au facteur d'échelle, L_{hkl} (facteur de Lorentz), P_{hkl} correspondant au facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle, A correspondant à la correction d'absorption, F_{hkl} le facteur de structure et Φ permettant de décrire le profil des pics.

En plus des facteurs d'accord présentés plus haut, il y a un autre facteur permettant de dire si le modèle structural est bon :⁸

- Facteur de Bragg : $R_B = \frac{\sum |I(obs) - I(calc)|}{\sum I(obs)}$

Pour le logiciel Jana2006, ce paramètre se nomme différemment, $R_B = R$, dans les chapitres suivants j'utiliserai la nomenclature de ce logiciel.

Lors des affinements avec la méthode de Rietveld, nous allons nous focaliser sur les facteurs de déplacement chimique des sites, les taux d'occupation des différents sites seront fixés. Les coordonnées réduites ne vont pas être étudiées puisque tous les atomes (sauf les anions) sont fixés par leurs positions spéciales dans la maille. Nous allons donc étudier l'impact des différentes structures sur les paramètres de déplacement atomique et sur les facteurs résiduels, tout en s'assurant que ces valeurs ne soient pas aberrantes. La diffraction sur poudre permet également d'obtenir des informations sur la microstructure de l'échantillon. Cette approche sera présentée dans la partie suivante.

2.1.3.3. Analyse de la microstructure

En diffraction des rayons X sur poudre, le profil des raies dépend de deux contributions différentes : les imperfections structurales de l'échantillon et de la fonction instrumentale. La fonction instrumentale résulte d'aberrations géométriques et physiques : largeur du domaine spectral, divergence du faisceau, alignement du système optique... Concernant la contribution liée à l'échantillon, celle-ci est définie par deux paramètres décrivant la microstructure de l'échantillon, participant de manière différente à la largeur de la raie. Ces deux paramètres sont dérivés de la relation de Scherrer^{12,13} :

- Taille des cristallites, une contribution lorentzienne.
 - Définit par le terme Cry_L (nm) issue d'une convolution numérique lorentzienne avec la largeur à mi-hauteur (FWHM) varie selon $FWHM_L = (180/\pi)/Cry_L$
- Microdéformation, une contribution gaussienne.
 - Définit par le terme $Strain_G$ (%) issue d'une convolution numérique gaussienne avec la largeur à mi-hauteur varie selon $FWHM_G = Strain_G \sin \theta / \lambda$

La contribution des deux paramètres n'est donc pas la même. Il est donc tout à fait possible d'extraire des informations sur la microstructure des échantillons grâce aux largeurs des raies en diffraction sur poudre.

Pour définir la contribution instrumentale sur le profil des raies, il existe deux approches :

- par des paramètres fondamentaux¹⁴ lorsque les paramètres décrivant le diffractomètre sont connus,
- soit il n'est pas possible de définir les paramètres de l'instrument de manière simple (par exemple au synchrotron). Dans ce cas, nous devons alors définir la contribution instrumentale de manière indirecte grâce à un standard suffisamment bien cristallisé pour que la contribution liée à l'échantillon soit négligeable par rapport à la contribution instrumentale.

Il est à noter que, afin de conduire à des résultats fiables, la contribution de l'instrument doit être au maximum du même ordre de grandeur que celle de l'échantillon. De plus, l'analyse de la microstructure peut s'effectuer en utilisant l'affinement par la méthode de Le Bail ou la méthode de Rietveld puisque seul le profil des raies est analysé pour l'étude de la microstructure.

2.1.3.3.1. Approche utilisant les paramètres fondamentaux

Afin de déterminer la microstructure des échantillons au laboratoire, nous avons utilisé le diffractomètre D8. Pour cela, nous avons besoin des paramètres permettant de décrire la partie instrumentale de chaque pic du diagramme. Ces différents paramètres permettent un affinement avec les paramètres fondamentaux, ils sont reportés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Paramètres permettant de décrire la partie instrumentale du diffractomètre.

Goniomètre	Premier rayon	217.5 mm
	Deuxième rayon	217.5 mm
Détecteur	Largeur de la fente	0.2 mm
	Angle de divergence de la fente	0.5°
Modèle axial complet	Distance de la source	12 mm
	Distance de l'échantillon	15 mm
	Distance de la fente	16 mm
	Angle de la première fente des Soller	2.5°
	Angle de la deuxième fente des Soller	2.5°

Pour pouvoir déterminer les limites de cette modélisation (taux de microdéformations et tailles des cristallites) que l'on peut atteindre grâce à ce diffractomètre, nous utilisons un échantillon LaB₆ très bien cristallisé (échantillon provenant du catalogue Aldrich). Ainsi, les contributions de l'échantillon à la forme et à la largeur des profils de diffraction seront négligeables devant les contributions instrumentales. Nous avons donc effectué l'affinement de la structure et des paramètres de profil de cet échantillon par la méthode de Rietveld. Les résultats de l'affinement de l'échantillon LaB₆ (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$) sont reportés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Données d'affinement de l'échantillon LaB₆.

a (Å)	Taille des cristallites (nm)	Microdéformation (%)	GOF	Rwp
4.157018(5)	791(9)	2.62(7)	1.72	15.91

La Figure 3 représente le diagramme et l'affinement du profil de cet échantillon. On remarque que le profil obtenu par l'affinement du diagramme expérimental est plutôt bon mais pas parfait, on touche justement à la limite de l'appareil avec un échantillon très bien cristallisé.

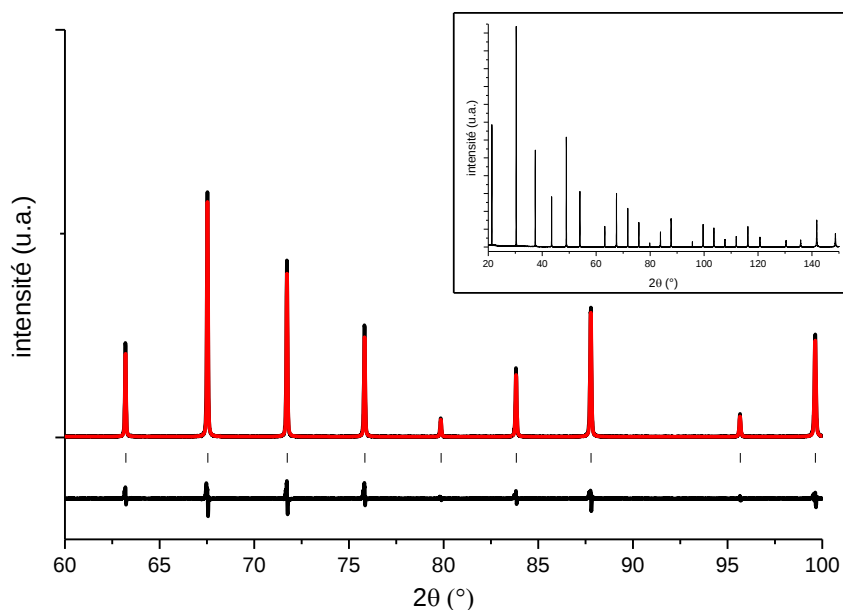


Figure 3 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de l'échantillon LaB_6 obtenu sur le diffractomètre D8. Le diagramme expérimental apparaît en noir, le profil est en rouge. En dessous, on retrouve les différents pics (hkl) ainsi que le résidu entre la partie expérimentale et le profil obtenu par l'affinement.

Les résultats de cet affinement nous permettent de conclure qu'il va être difficile de déterminer les tailles de cristallites dépassant environ 800 nm et des taux de microdéformations de moins de 2 % avec ce diffractomètre. Pour avoir des informations sur la microstructure de nos échantillons sur ce diffractomètre, voir le chapitre 3.

2.1.3.3.2. Approche par l'utilisation d'un standard

Cette approche est nécessaire dans le cas où les paramètres caractérisant le diffractomètre ne sont pas connus. C'est le cas pour la diffraction au synchrotron. L'étude de la microstructure sur le diffractomètre du synchrotron permet une limitation significative de la contribution instrumentale du profil de chaque raie, elle a été effectuée sur le diffractomètre 2-cercles de la ligne CRISTAL en utilisant le système de détection à multi-analyseurs. L'utilisation de cet appareillage permet d'obtenir une grande résolution.

Nous avons choisi d'effectuer l'étude de la microstructure par l'utilisation d'un standard et en effectuant les affinements à l'aide du logiciel $\text{DIFFRACT}_{\text{plus}}$ Topas⁷ qui semblait plus simple à utiliser avec cette approche. Ce logiciel va permettre, en affinant le profil d'un échantillon de référence, d'en déduire la partie liée à l'instrument. Cet échantillon de référence sera considéré comme étant suffisamment bien cristallisé pour que la forme des pics ne soit due qu'à la contribution instrumentale. A partir de ce profil, le logiciel va permettre de déconvoluer la partie du profil expérimental qui est liée à l'instrument et celle liée à l'échantillon. Grâce à cette méthode, nous allons donc pouvoir remonter à la taille des cristallines et aux taux de microdéformations des échantillons. L'échantillon de référence utilisé au synchrotron est un échantillon LaB_6 du NIST constitué de cristallites de 2000 nm et aucune microdéformation.

Nous avons donc réalisé l'affinement des profils par la méthode de Le Bail de l'échantillon LaB_6 avec un modèle simplifié pour décrire l'instrument : les deux rayons du goniomètre et les deux paramètres S (hauteur de l'échantillon) et H (ouverture du détecteur) permettant de

décrire l'asymétrie des pics proposés par Finger et al.¹⁵ Pour modéliser le profil des raies, nous avons utilisé un profil pseudo-Voigt Thompson Cox-Hastings.¹⁶

Le Tableau 4 récapitule les différentes valeurs des paramètres à l'issue de l'affinement par la méthode de Le Bail.

Tableau 4 : Récapitulatif des différents paramètres de l'affinement de LaB₆ grâce au logiciel Topas.

Instrument	1^{er} rayon du goniomètre (mm)	800
	2^{ème} rayon du goniomètre (mm)	800
	S (mm)	2
	H (mm)	3
Correction	décalage de zéro	-0.000868(5)
	a (Å)	4.1569354(9)
LaB₆	Taille de cristallite (nm)	2000
	Microdéformation (%)	0
Profil pseudo-Voigt	U	0.000256(7)
	V	-0.000048(3)
	W	0.0000246(4)
	X	0 (-)
Statistique	GOF	1.95
	Rp	10.60

Cet affinement est bon au vu de la valeur du GOF inférieure à 2 et du facteur résiduel Rp très faible. On peut également noter que, pour cet affinement, la taille des cristallites a été fixée à 2000 nm, valeur certifiée, pour cette référence. Le paramètre X du profil pseudo-Voigt a été fixé à 0 puisque l'erreur sur cette valeur était bien plus grande que la valeur elle-même.

Les paramètres de l'instrument ainsi que ceux du profil déterminés par cette référence vont être injectés (en les fixant) dans les affinements de tous les échantillons acquis au synchrotron en vue d'étudier la microstructure (voir le chapitre 3). L'ensemble de ces paramètres définissent la contribution liée à l'instrument. Lors des affinements des profils des échantillons, les paramètres affinés seront : les paramètres de maille, la taille des cristallites et les taux de microdéformations.

Dans la partie suivante, nous verrons pourquoi l'étude de la microstructure effectuée à Soleil a été limitée à des affinements par la méthode de Le Bail pour éviter de prendre en considération les intensités dans l'affinement.

2.1.4. Problème de remplissage des capillaires

Pour les digrammes de poudre mesurés à l'aide du rayonnement synchrotron, l'utilisation de capillaires a engendré un problème de rapport d'intensité faussé et a rendu l'affinement par la méthode de Rietveld impossible. Dans cette partie, nous allons discuter de ce problème et de la manière qui nous a permis de minimiser son impact afin de pouvoir faire des affinements par la méthode de Rietveld sur les données provenant du synchrotron.

Afin de limiter les phénomènes d'absorption par l'échantillon, des capillaires de diamètres 0.1 et 0.3 mm ont été utilisés. Malgré un tamisage de la poudre afin de remplir les capillaires avec des grains dont la taille n'excédait pas 50 μm , le nombre de grains compris dans le volume irradié par le faisceau de rayons X n'a pas été suffisant pour pouvoir considérer une distribution d'orientation uniforme. En conséquence, l'intensité diffractée n'est plus uniformément distribuée sur les cônes de diffraction mais certaines directions sont privilégiées. L'utilisation d'un détecteur plan bidimensionnel (MAR 345) permet d'enregistrer une large portion de chaque anneau de diffraction (voir Figure 4) et de mettre en évidence cet effet d'orientation préférentielle liée au petit nombre de grains contribuant à la diffraction pour une famille de plans hkl donnée : la présence d'anneaux discontinus montre clairement que le capillaire présente un nombre de grains insuffisants. De plus, une intégration azimutale de l'intensité de tous les anneaux de cette image a montré que les intensités des pics de diffraction du diagramme de poudre résultant ne correspondaient pas du tout à celle mesurée sur le diffractomètre D8 du laboratoire.

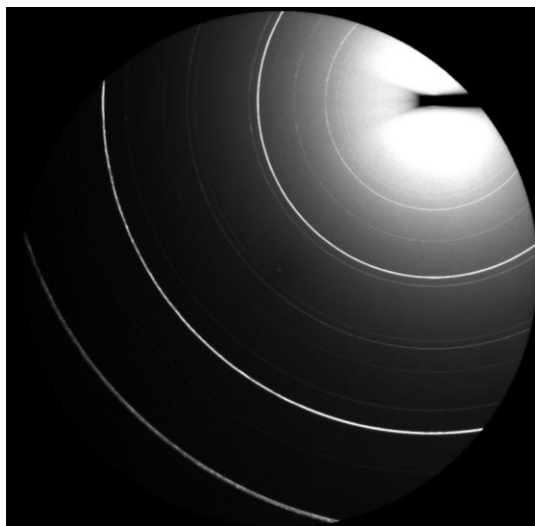


Figure 4 : Image 2D de diffraction des rayons X sur poudre d'un échantillon de la série obtenu grâce au détecteur 2D MAR CCD pour une énergie de 8.975 keV.

On remarque une discontinuité sur l'anneau le plus éloigné, il paraît granulaire.

Plusieurs approches ont été testées pour augmenter artificiellement la distribution d'orientation des grains afin de retrouver des anneaux sur lesquels l'intensité diffractée est uniformément répartie. Nous avons notamment tenté d'effectuer plusieurs acquisitions à des endroits différents du capillaire (sur le haut, le bas et le centre du capillaire) afin de combler artificiellement l'aspect granulaire des anneaux. Il n'y a aucune raison que d'une acquisition à l'autre, la distribution d'intensité dans les anneaux soit identique. Nous avons vérifié cela en comparant les trois diagrammes obtenus après intégration azimutales, qui ne présentaient pas en effet de différence en termes de rapport d'intensité.

La Figure 5 montre néanmoins que l'intégration azimutale des anneaux fait apparaître les contributions d'une phase parasite (courbe noire). Le signal de diffraction de cette phase parasite n'est lui non plus pas uniformément distribué si bien qu'une intégration azimutale limitée à une portion d'anneau permet de s'en affranchir (courbe rouge). Nous avons également vérifié que cette intégration azimutale 'restreinte' ne modifiait pas les rapports d'intensité de la phase principale, par comparaison à ceux obtenus par une intégration azimutale « complète ».

Avec ces deux précautions, nous obtenons un diagramme de poudre modélisable par la méthode de Rietveld.

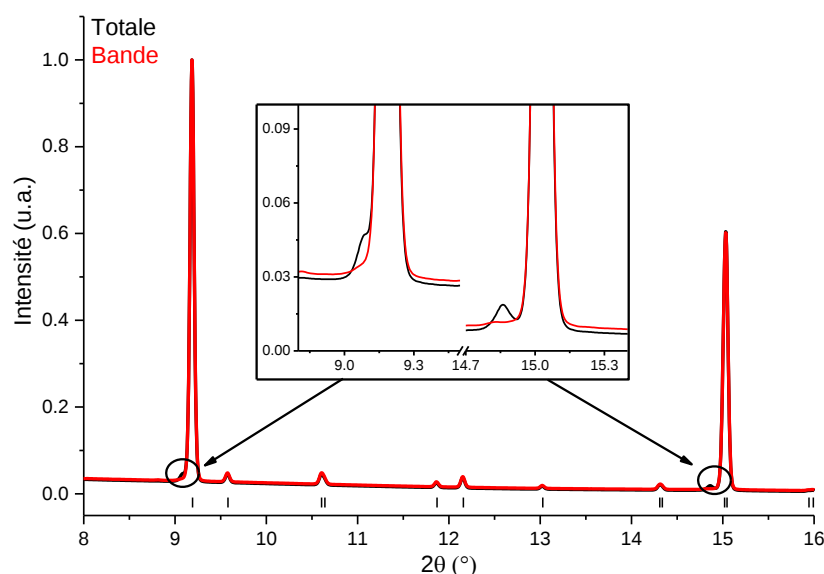


Figure 5 : Zoom de la zone entre 8° et 16° des diagrammes obtenus à partir de l'intégration de l'ensemble des anneaux des trois images 2D (noir) et de seulement une bande (rouge) pour une énergie de 8.975 keV. L'utilisation d'une bande permet de limiter la contribution de la phase parasite tout en conservant le même rapport d'intensité.

Afin de pouvoir appliquer la correction d'absorption sur les diagrammes, nous avons mesuré directement la transmission de l'échantillon sur la ligne CRISTAL au synchrotron pour évaluer le taux de compacité de la poudre. Par contre, les valeurs relevées semblent trop faibles pour conduire à des taux de remplissage de capillaires réalistes pour nos échantillons (inférieurs à 15 %). De plus, les valeurs de corrections d'absorption déduites de cette compacité ne permettraient pas de bien modéliser les rapports d'intensité des raies des diagrammes.

Nous avons donc fait le choix de déterminer la correction d'absorption μ_R à appliquer aux diagrammes en utilisant le diffractomètre Inel qui présente un montage similaire et utilise un faisceau avec une longueur d'onde très proche (coefficient d'absorption du matériau de 53.68 mm^{-1} pour le diffractomètre Inel et 54.14 mm^{-1} pour le synchrotron). Par comparaison avec le diagramme de poudre mesuré au synchrotron (à l'aide du détecteur 2D et après intégration azimutale restreinte), nous avons vérifié que le diagramme de poudre obtenu avec le diffractomètre Inel ne présentait pas d'effet d'orientation préférentielle. Le flux incident de photons étant plus faible, les diagrammes obtenus sur cet appareil ne présentaient pas la phase parasite. De nombreux tests ont été effectués avec différentes valeurs de corrections afin de déterminer la valeur permettant le meilleur accord lors de l'affinement. Une valeur de correction de 1.5 semble être le meilleur choix. De plus, cette valeur permet d'obtenir une compacité de la poudre dans le capillaire de l'ordre de 30 % bien plus cohérente que la valeur déterminée à partir des mesures de transmission faites sur la ligne CRISTAL. Cette valeur est ensuite utilisée lors des affinements issus des diagrammes obtenus au synchrotron.

Grâce à cette approche, nous avons limité mais pas totalement fait disparaître le problème engendré par un nombre de grains insuffisant dans les capillaires. Cependant, cela rend les diagrammes exploitables pour obtenir de bons résultats d'affinement par la méthode de

Rietveld. Il est donc nécessaire d'utiliser les données provenant du MAR 345 si l'on veut faire un affinement du modèle structural, même si l'on perd en résolution. D'autre part, l'utilisation du détecteur plan limite fortement le domaine angulaire. On ne dépasse pas 51° en 2θ , ce qui ne donne qu'une valeur de $\sin(\theta)/\lambda$ ($\lambda = 1.38093 \text{ \AA}$) de $0.312 \text{ \AA}^{-1}$ alors qu'avec le détecteur multi-analyseur on atteignait une valeur de $0.694 \text{ \AA}^{-1}$ ou $0.497 \text{ \AA}^{-1}$ avec le diffractomètre D8. Dans le chapitre 4, nous allons utiliser le détecteur plan afin de pouvoir effectuer des affinements par la méthode de Rietveld avec le diffractomètre du synchrotron.

2.2. Diffraction des rayons X sur monocristal

Dans cette partie, nous allons traiter de la diffraction des rayons X sur monocristal qui permet une étude bien plus poussée de la structure cristallographique du composé. C'est cette technique qui permet d'obtenir les informations les plus pertinentes sur le contenu de la maille cristallographique.

2.2.1. Instruments

Au laboratoire, les données de diffraction sur monocristal sont collectées par un diffractomètre Bruker-Nonius Kappa CCD avec une distance détecteur-cristal de 25 mm et un temps d'exposition adapté à chaque cristal (typiquement 20 à 120 s par image). Les paramètres de maille ainsi que l'intégration des réflexions sont extraits et mesurés sur les images grâce à la chaîne de programmes du constructeur Nonius¹⁷. Les corrections d'absorption et l'affinement de la structure des cristaux s'effectuent grâce au logiciel Jana2006⁶.

Les données collectées au synchrotron ont été également mesurées sur un diffractomètre 4-cercles muni d'une caméra CCD. L'indexation et l'intégration des réflexions sont obtenues grâce au logiciel Oxford Rigaku CrysAlis Pro¹⁸. Les expériences de diffraction des rayons X sur monocristal au synchrotron ont été effectuées à plusieurs énergies avec deux ou trois atténuations du faisceau incident adaptées au cristal pour les différentes énergies pour pallier aux phénomènes de saturation du détecteur. Ainsi, l'ensemble des raies de fortes et de faibles intensités peuvent être mesuré, ce qui permet de remonter au plus grand nombre possible de modules de facteurs de structure afin de reconstruire la densité électronique dans la maille du cristal par synthèse de Fourier.

2.2.2. Accord du modèle structural

Lors de l'affinement du modèle structural du cristal, le logiciel, dans notre cas Jana2006⁶, va calculer un facteur de structure ($F(\text{calc})$) pour chaque indice hkl grâce aux paramètres définissant la structure (position des atomes dans la maille, taux d'occupation des sites, facteurs de déplacement atomique, facteur d'échelle) et les comparer avec les facteurs de structure observés ($F(\text{obs})$). Le logiciel va alors affiner pas à pas chaque paramètre afin de minimiser la différence entre $F(\text{calc})$ et $F(\text{obs})$. Tout comme en diffraction sur poudre, il existe des critères permettant de déterminer si le modèle structural est conforme à la structure « réelle ». Pour cela, on utilise trois facteurs¹⁹ :

- Facteur résiduel (R) : $R = \frac{\sum_{hkl} |\Delta|}{\sum_{hkl} |F(\text{obs})|}$ avec $\Delta = |F(\text{obs})|^2 - |F(\text{calc})|^2$
- Facteur résiduel pondéré (wR) : $wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \Delta^2}{\sum_{hkl} w F(\text{obs})^2}}$ avec $w = 1/\sigma^2(F(\text{obs})^2)$

- Facteur GOF : $GOF = \sqrt{\frac{\sum hkl w \Delta^2}{m-n}}$ avec m le nombre de réflexions et n le nombre de paramètres

Lors des affinements, nous cherchons à minimiser ces trois paramètres. Avec le logiciel Jana2006, les deux facteurs résiduels R(all)/wR(all) sont calculés en utilisant toutes les réflexions. Les facteurs R(obs)/wR(obs) sont, quant à eux, calculés avec seulement les réflexions bien mesurées ayant une intensité deux fois plus grande que l'erreur sur la valeur ($I > 2\sigma(I)$).

2.2.3. Discussion de la chiralité absolue de nos cristaux

Lors de nos différentes expériences de diffraction des rayons X sur monocristal, nous avons remarqué que d'un cristal à l'autre nous n'aboutissions pas à la même chiralité pour la structure. En effet, certains cristaux adoptaient la forme classique avec les anions en positions 0.26/0.26/0.37 alors que d'autres adoptaient la forme inversée avec les anions en position 0.26/0.26/0.13. Les groupes d'espace $\bar{1}4$ et $\bar{1}42m$ sont des groupes non-centrosymétriques et sont également non-énantiomorphes, il n'y a donc pas de question sur la chiralité pour ces deux groupes.²⁰ De plus, nous avons effectué plusieurs acquisitions d'un cristal donné en montant/démontant le cristal de la tête goniométrique. Lors des affinements, nous n'avons pas trouvé systématiquement la même chiralité. Glaze et al.²¹ ont discuté de la notion de chiralité absolue notamment pour les groupes ponctuels $\bar{4}$ et $\bar{4}2m$. Dans ces groupes, la chiralité de la structure est perdue lorsque le cristal est démonté du diffractomètre. Cela signifie que la structure obtenue par diffraction des rayons X d'un cristal dans un de ces groupes ne permet d'obtenir que la structure relative aux axes du diffractomètre valable pour toutes les acquisitions de ce cristal tant qu'il n'est pas démonté.

Nous passons donc d'une forme à l'autre en effectuant deux montages différents du même support d'échantillon sur la tête goniométrique. Cela se rapproche d'une simple rotation de $\pi/2$ autour de l'axe z. Lors de l'étape de recherche de maille, si le logiciel du diffractomètre fait le choix d'indexer les taches de diffraction avec un repère $(-\vec{b}, \vec{a}, \vec{c})$ au lieu de $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$, on passe bien d'une forme à l'autre. En appliquant les opérations de symétrie du groupe ponctuel $\bar{4}$, on passe de (x,y,z) à (-x,-y,z), (y,-x,-z), (-y,x,-z). Nous appliquons ensuite une rotation de $\pi/2$ autour de z (passage de (x,y,z) à (-y, x, z)), on obtient alors (y,-x,z), (x,y,-z), (-x,-y,-z), ce qui correspond bien à l'inversion de la structure.

Les facteurs de diffusion atomique, même dans les conditions de laboratoire, permettent grâce aux termes f' et f'' , de différencier les raies hkl et -h-k-l, ce qui conduit à des facteurs résiduels minimaux dans l'une des deux formes. Dans le cas où la meilleure solution conduirait vers la forme qui ne correspondrait pas aux structures présentées dans le chapitre 1, cela signifierait donc que le logiciel du diffractomètre n'a pas indexé les taches dans le bon repère. Afin d'effectuer les affinements des modèles structuraux de tous les cristaux avec la même forme (anions en position 0.26/0.26/0.37), il est nécessaire de corriger les indices avec l'opération suivante :

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{pmatrix} \rightarrow \begin{matrix} h' = -k \\ k' = h \end{matrix}$$

Dans les parties suivantes, les affinements des modèles structuraux vont bien évidemment être effectués dans la même forme chirale.

2.2.4. Intérêt de travailler à basse température

Alors que la plupart des expériences de diffraction sur monocristal s'effectuent à température ambiante, il peut être intéressant de travailler à plus basse température. Cela permet d'augmenter la qualité globale de l'affinement en limitant l'agitation des atomes. On obtient une plus grande précision sur les facteurs de déplacement atomique. Pour effectuer des enregistrements à basse température, nous avons travaillé sous flux d'azote avec une température avoisinant 100 K.

Le Tableau 5 présente la différence entre un affinement dans la structure k sterite désordonnée d'un cristal st ochiom trique $x = 0.25$ (S25L) effectu      température ambiante et    100 K.

Tableau 5 : Différence entre un affinement    température ambiante et    100K pour un cristal S25L.

Température	300 K	100 K
Nb hkl ($I > 2\sigma(I)$)/all	301/425	355/429
Modèle k�sterite désordonnée (groupe d'espace $I\bar{4}2m$)		
GOF (obs)	1.39	1.11
R/wR(obs)	3.82/9.07	2.55/6.82
U_{eq} 8g ($\text{\AA}^2$)	0.0106(2)	0.0082(1)

On remarque alors que l'affinement effectu      basse température permet d'aboutir    un modèle structural plus proche de la structure « réelle ». Le facteur d'accord GOF et les facteurs résiduels passent de 1.39/3.82/9.07    1.11/2.55/6.82 respectivement pour la solution    température ambiante et    basse température. De plus, les facteurs de déplacement atomique sont   galement plus faibles et plus précis. Par exemple, le facteur sur le site 8g passe de 0.0106(2) $\text{\AA}^2$    0.0082(1) $\text{\AA}^2$.

Etant donn   que les structures   tudi  es sont tr  s proches, utiliser des donn  es acquises    basse température va permettre d'améliorer la statistique sur chaque paramètre et donc d'augmenter les différences entre les différents modèles structuraux test  s.

Nous allons maintenant discuter des techniques permettant de déterminer la composition chimique des différents   chantillons.

2.3. Analyse   l mentaire

Afin de compléter l'analyse par diffraction des rayons X, il est nécessaire d'effectuer une analyse   l mentaire pour connaître non seulement la composition précise des différentes phases de l'échantillon mais   galement de déceler la présence   ventuelle de phases secondaires.

2.3.1. Fonctionnement

Pour cette analyse, le microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un spectromètre dispersif en énergie (EDX pour Energy Dispersive X-ray spectrometry) est un bon outil qui permet non seulement une visualisation directe de la surface de l'échantillon mais également d'en déterminer sa composition.

Cet instrument repose sur le principe des interactions entre les électrons et la matière et nécessitent un minimum de préparation de l'échantillon. L'interaction électron-matière produit entre autres des rayons X et des électrons rétrodiffusés. L'analyse spectroscopique des rayons X émis permet de remonter à la composition de l'échantillon sous le faisceau d'électrons. Deux techniques principales sont utilisées :

- La spectroscopie dispersive en énergie (EDX). L'énergie des rayons X émis est résolue au moyen d'un détecteur solide. La résolution en énergie est directement liée aux performances du détecteur (typiquement ΔE inférieur à 100 eV). La position des pics définit la nature des éléments présents alors que l'intensité va permettre de les quantifier. En EDX, la forme de la raie n'est pas constante, il n'est donc pas possible de mesurer la hauteur du pic pour avoir son intensité. Pour effectuer une quantification, il faut faire une intégration du nombre de coups autour de la position de la raie. De plus, des problèmes de superposition de raies peuvent donc apparaître. Un exemple de spectre est donné sur la Figure 6, l'attribution des raies est également indiquée.

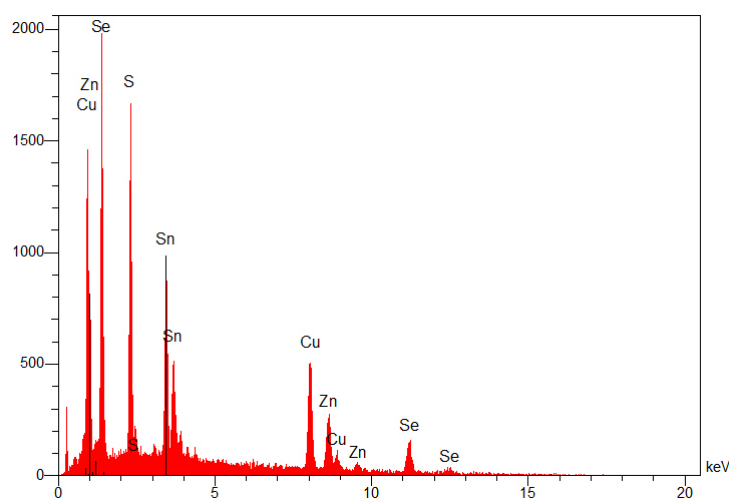


Figure 6 : Spectre EDX d'un échantillon stœchiométrique $x = 0.50$.

Sur ce spectre, nous pouvons voir les différences de largeurs entre les différents éléments sondés.

- La sonde de Castaing (ou Electron Probe MicroAnalyzer) repose sur l'émission de fluorescence. L'analyse du rayonnement, comme en EDX, est basé sur la diffraction des rayons X émis par l'échantillon (dispersion en longueur d'onde ou Wavelength Dispersive Spectrometry). Cette technique est plus précise que l'EDX (diminution de l'effet de recouvrement/superposition des raies correspondant aux différents éléments) et permet donc la détection d'éléments sous forme de traces. A noter également que la forme des raies en EPMA est totalement liée à l'optique de l'appareil ce qui permet d'avoir des raies identiques dans des conditions données, il suffit de mesurer l'intensité maximale et de la comparer avec l'intensité du bruit de fond à gauche et à droite de du pic pour en déduire son intensité.

La mesure des électrons rétrodiffusés permet, quant à elle, une visualisation contrastée de la surface de l'échantillon et donc de la morphologie des grains. Les électrons rétrodiffusés (Back Scattered Electrons) sont des électrons primaires qui ont interagi de manière quasi élastique avec les atomes. Ce qui est intéressant, c'est que leur nombre est directement proportionnel au numéro atomique de l'atome rétrodiffusant : un atome lourd va réémettre plus d'électrons qu'un atome léger et cela va permettre de créer un niveau de teinte de gris sur le cliché MEB. On va donc être capable de différencier les différentes phases présentes dans l'échantillon car les différentes phases présentent des numéros atomiques (Z_{moy}) différents. Par exemple, une phase CZTSSe $x = 0.5$ aura un Z_{moy} de 29.75 tandis qu'une phase $\text{ZnS}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ en aura un de 26.6, la phase CZTSSe apparaîtra donc plus claire que celle de Zn(S,Se) (voir Figure 7).

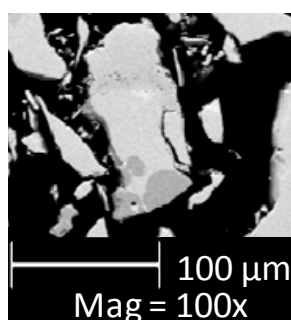


Figure 7 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés d'un grain d'un échantillon visé stœchiométrique $x = 0.5$. Grâce au contraste, on remarque qu'il y a deux phases différentes, la plus claire représente la phase CZTSSe et la plus foncée représente la phase Zn(S,Se) .

Grâce au cliché MEB en mode BSE, nous pouvons, en plus d'avoir une information sur les phases présentes dans l'échantillon, prendre des précautions pour ne pas analyser de zones pouvant être interférées par une phase secondaire.

2.3.2. Préparation de l'échantillon

Il est difficile de sonder une surface parfaitement plane lorsqu'on effectue des analyses élémentaires directement sur la poudre déposée sur une pastille adhésive carbonée sur un porte échantillon. De plus, cette sonde n'est pas très pénétrante. Sans préparation particulière, il n'est pas possible d'avoir une information de la composition à l'intérieur des grains. Afin d'obtenir une surface parfaitement plane, l'échantillon sous forme de poudre est piégé dans de la résine époxy avant d'être poli (voir Figure 8) pour obtenir une section polie de l'échantillon. Cela permet d'être dans les conditions de la calibration de l'analyse EDX mais aussi d'accéder à la composition à l'intérieur des grains.

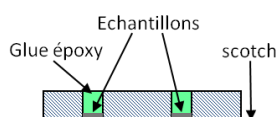


Figure 8 : Représentation de la préparation d'une section polie. L'échantillon est placé dans un support où l'on a préalablement collé sur un scotch. Les différentes cavités du support contenant les poudres vont ensuite être remplies de résine époxy.

2.3.3. Instruments

L'analyse élémentaire par EDX est systématiquement utilisée lors de la caractérisation des échantillons étudiés durant cette thèse puisque cette technique est disponible directement au

laboratoire. La technique a été utilisée dans les conditions suivantes : tension d'excitation 20 kV, courant 0.3 nA.

L'analyse par EPMA a été réalisée au technopôle de Brest dans les conditions opératoires suivantes : une tension d'excitation 20 kV, un courant 20 nA (ce qui est bien supérieur à l'analyse EDX) et un diamètre du faisceau d'électrons (taille de la sonde) de 2 μm . La présentation de cet appareil ne sert que pour l'explication de l'origine de nos standards secondaires (voir les parties suivantes). Pour les autres échantillons analysés par EPMA, les résultats n'ont pas été très fiables notamment à cause d'un standard sélénium de mauvaise qualité rendant les compositions obtenues éloignées de celles trouvées par l'analyse EDX.

2.3.4. Protocole de mesures

L'analyse élémentaire nécessite l'emploi de standards. Les standards utilisés sont : Cu métallique, Zn métallique, Sn métallique, FeS_2 et Se métallique. Ces standards permettent de calibrer la réponse des spectromètres. Les conditions opératoires de l'analyse EDX sont les suivantes : tension accélération de 20 kV et un courant de 0.3 nA. En plus des standards utilisés lors de l'analyse EDX sur le MEB, nous avons pris l'habitude de passer deux échantillons stœchiométriques considérés comme des standards secondaires : un composé pur soufre ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) et un composé pur sélénium ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) qui ont été préalablement analysés à l'aide de la sonde de Castaing. Ils ont pour composition : $\text{Cu}_{2.01}\text{Zn}_{1.01}\text{Sn}_{0.98}\text{S}_4$ pour l'échantillon CZTS et $\text{Cu}_{2.01}\text{Zn}_{1.02}\text{Sn}_{0.96}\text{Se}_4$ pour l'échantillon CZTSe.

L'utilisation de ces standards secondaires à deux objectifs :

- Comme nous avons une connaissance précise de la composition de ces deux échantillons, (ceux-ci provenant de la même matrice), ils vont donc servir pour déterminer un facteur correctif pour chaque élément. Cela va permettre de corriger d'éventuelles dérives de l'analyse EDX d'une séance à l'autre. Ces différents facteurs correctifs sont ensuite appliqués sur tous les échantillons analysés au cours d'une même séance. La correction des données par les standards s'effectue de la manière suivante : les 8 mêmes points sont analysés en début de séance pour les deux standards. Ensuite, la composition moyenne en pourcentage massique avant normalisation obtenue grâce à ces points est comparée avec la composition déterminée par EPMA. On en déduit un facteur de correction à appliquer sur les pourcentages massique de chaque élément pour avoir un résultat le plus proche possible de celui obtenu par analyse EPMA.
- Pertinence de la concentration mesurée par le principe de l'équilibre des charges : l'un des critères possibles pour juger de la pertinence de la concentration obtenue est l'équilibre de charge moyen des différents points. Nous avons choisi de calculer l'équilibre des charges en faisant la différence d_e entre le degré d'oxydation des cations et des anions normalisés par la somme du nombre d'atomes. Pour cela, on considère les degrés d'oxydation suivants :

Elément	Cu	Zn	Sn	S
Charge	1+	2+	4+	2-

Plus la valeur de d_e est proche de 0, plus le degré de confiance dans la composition déterminée est grand. Ainsi, pour un composé qui aurait exactement la formulation $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$,

nous calculerions $\frac{2 \times 1 + 1 \times 2 + 1 \times 4 - 4 \times 2}{8} = 0$. Toutefois, pour le standard CZTS ($\text{Cu}_{2.01}\text{Zn}_{1.10}\text{Sn}_{0.98}\text{S}_4$), nous obtenons un écart à l'équilibre de -0.006, valeur considérée comme tout à fait acceptable.

Grâce à cette valeur, nous pouvons très rapidement déterminer les points aberrants s'écartant trop de l'équilibre des charges (généralement au-delà de 2σ) qu'il ne faut pas considérer pour déterminer la composition de l'échantillon puisque cette déviation provient d'un problème de mesure. Cet écart de charge pourrait provenir d'une erreur lors de l'acquisition du point d'analyse, d'une présence d'une phase secondaire dans la zone sondée, d'une fissure dans le grain sondé...

Nous allons maintenant comparer l'équilibre des charges des différents points d'analyse pour un échantillon avant et après correction des données par les standards secondaires. L'échantillon S25L est un très bon exemple puisque nous avons effectué sur celui-ci 32 points d'analyses. La Figure 9 représente la comparaison de l'équilibre des charges obtenu sans utiliser de correction par les standards secondaires avec une correction par le standard CZTS seulement et une correction avec un ratio entre les deux standards afin de se rapprocher de la composition ciblée. Sur cette figure, nous voyons que les valeurs d'équilibre de charge des points d'analyses oscillent autour de 0.055 sans correction, à 0.020 avec seulement une correction avec le standard CZTS et descendent à -0.004 avec la correction respectant le ratio x entre les deux standards. Il y a donc une réelle amélioration de l'équilibre des charges avec l'utilisation du standard. En utilisant un ratio des deux standards se rapprochant de la composition ciblée pour corriger les données, l'amélioration de l'équilibre des charges est encore meilleure. La différence entre la correction avec un seul standard et la correction avec les deux provient du fait que les corrections effectuées entre les deux standards ne sont pas identiques.

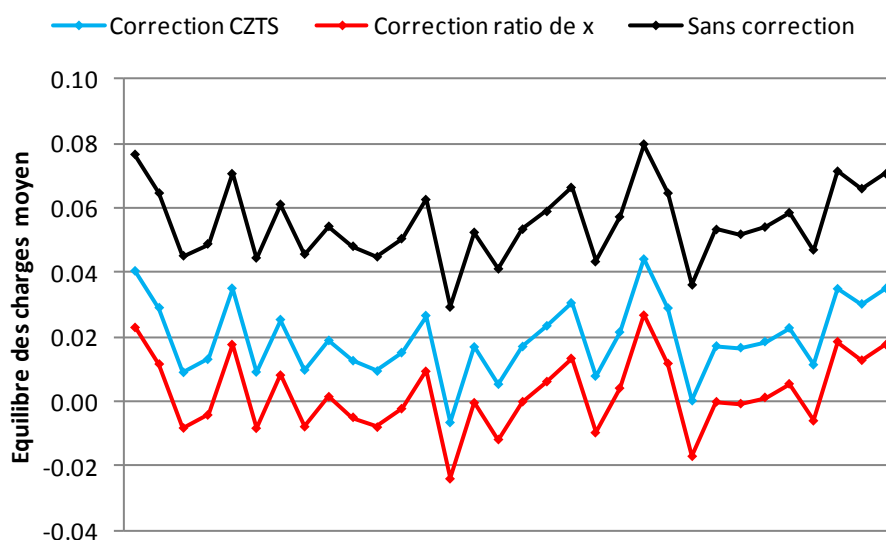


Figure 9 : Equilibre de charges correspondant à différents points d'analyses d'un échantillon $x = 0.25$ sans utiliser de correction, avec une correction grâce au standard CZTS et grâce aux deux standards.

La comparaison de ces trois courbes permet de mettre en évidence que l'utilisation d'une correction grâce à un ratio entre les deux standards CZTS et CZTSe permet d'obtenir un équilibre de charge très proche de 0.

L'utilisation de la correction par les standards secondaires n'est pas totalement satisfaisante pour tous les échantillons mais cela reste la seule solution pour essayer d'avoir des compositions comparables d'une séance à l'autre. La meilleure solution serait de passer tous les échantillons durant la même séance mais cela est strictement impossible.

2.3.5. Dispersion des points d'analyses

Les différents points d'analyse corrigés par les standards secondaires sont reportés sur un diagramme pseudo ternaire $\text{Cu}_2\text{Q}/\text{ZnQ}/\text{SnQ}_2$ (présenté chapitre 1). Maintenant que nous avons vu qu'il était nécessaire d'appliquer un facteur correctif sur chaque élément sondé, nous allons discuter de la pertinence de la composition moyenne par rapport à la dispersion des différents points d'analyse. Nous allons vérifier que la dispersion des différents points d'analyses n'est pas plus grande que la dispersion liée à l'instrument.

Pour cela, nous allons assimiler l'écart-type lié au taux de comptage sur chaque élément comme étant comparable à un écart-type brut proche d'une erreur instrumentale. De plus, celle-ci n'est pas affectée par le traitement que l'on fait subir aux données pour passer des données brutes du spectre EDX à une composition moyenne rationalisée à 8 atomes. Ces valeurs de σ vont être comparées avec les différentes compositions déduites des points d'analyse. Les valeurs du taux de comptage ainsi que les écart-types sur ces taux de comptage des différents éléments sondés pour l'échantillon $x = 0.25$ présentés plus haut sont reportées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Taux de comptage et leurs sigmas pour les éléments sondés.

Cu	Zn	Sn	S	Se
443(21)	258(16)	575(24)	411(20)	1158(34)

La Figure 10 représente la comparaison entre l'écart-type liée au taux de comptage des 32 points d'analyse (zone grisée) avec la dispersion des différentes compositions déterminées pour chacun de ces points (croix) pour l'échantillon $x = 0.25$. Nous voyons que la dispersion des différents points d'analyse est notablement inférieure à l'écart-type correspondant au taux de comptage. Cela veut donc dire que la différence entre tous les points d'analyse s'explique largement par les erreurs statistiques du taux de comptage de chaque intensité dans le spectre EDX.

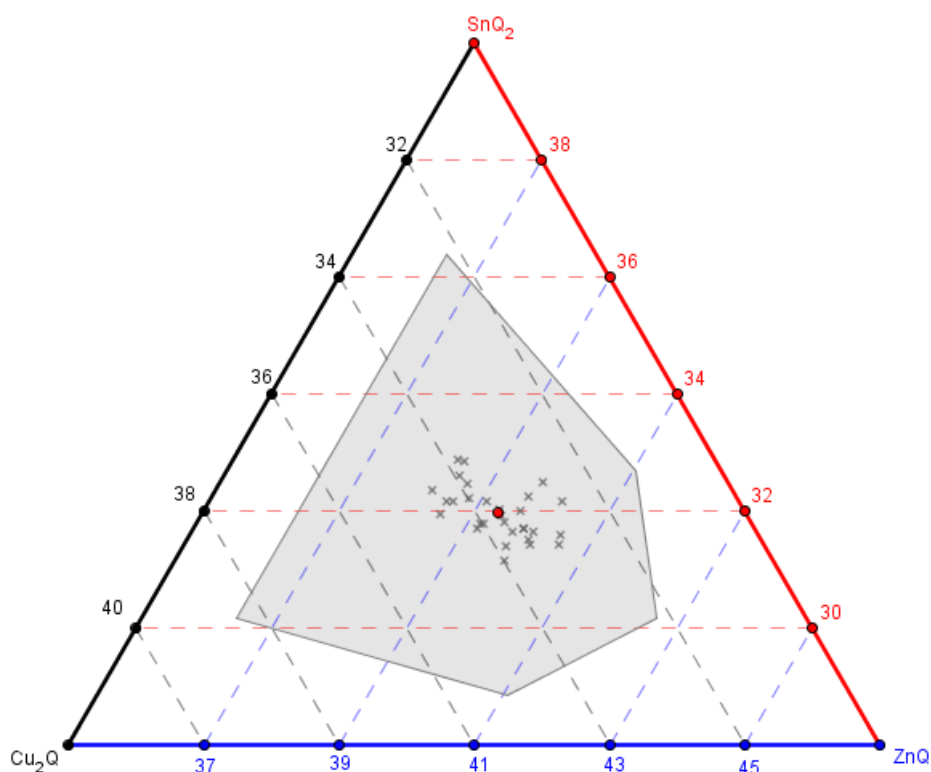


Figure 10 : Comparaison de la dispersion instrumentale et de la dispersion des points d'analyses d'un échantillon stœchiométrique $x = 0.25$ obtenu par EDX sur un zoom du diagramme ternaire.

On remarque bien que la dispersion des points d'analyse (croix grise) de cet échantillon est bien plus faible que la dispersion liée à l'instrument (zone grisée). Le point rouge correspond à la moyenne des points d'analyse sur l'échantillon.

Cela signifie donc que la dispersion des points d'analyse n'est pas plus importante que la dispersion liée à l'instrument. Nous pouvons donc raisonnablement penser que la dispersion des points ne représente pas une inhomogénéité de composition bien que de toutes petites variations de composition entre les grains (inférieures à la dispersion instrumentale) ne seraient pas observables par EDX. Pour la suite, nous allons donc prendre en compte seulement la moyenne de 8 points d'analyse comme étant suffisante pour obtenir la composition (moyenne) de tout l'échantillon.

2.3.6. Méthodologie d'une séance d'analyses

La méthodologie de chaque séance EDX est la suivante :

Les échantillons sont tout d'abord préparés sous forme de section polie. Au démarrage de la séance, les deux standards secondaires sont analysés. De manière systématique, nous mesurons toujours les 6 à 8 mêmes points d'analyse pour que la correction reste assez proche d'une séance à l'autre. On analyse ensuite les différents échantillons. Dans un premier temps, on prend un cliché MEB en mode BSE afin d'obtenir un contraste permettant d'identifier d'éventuelles impuretés. On effectue 8 mesures sur des grains différents sur chacun des échantillons. Puis on procède au traitement des données en appliquant alors les corrections déterminées à partir des standards (cf ci-dessus). Il faut par la suite s'assurer que chaque point d'analyse ne s'écarte pas trop de la moyenne au niveau de l'équilibre des charges. Les moyennes sont alors reportées sur le diagramme ternaire.

3. Validation de deux échantillons

Dans cette partie, je vais me focaliser sur la caractérisation de deux échantillons : dans un premier temps sur un échantillon homogène puis dans un second temps sur un échantillon inhomogène. Cela permet d'illustrer le protocole appliqué sur chacun des échantillons afin de déterminer la pureté et la cristallinité du composé. Pour valider un échantillon, nous utilisons deux techniques : la diffraction des rayons X sur poudre pour déterminer la pureté et cristallinité de phases cristallisées et l'analyse par EDX pour remonter à la composition et à l'aspect des grains.

3.1. Echantillon homogène

Premièrement, nous allons caractériser un échantillon homogène stœchiométrique visé avec un rapport x de 0.5 donc de composition $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_4$. Cet échantillon a subi le protocole de synthèse classique et a été refroidi lentement. On nommera cet échantillon S50L.

3.1.1. Diffraction des rayons X

La Figure 11 représente le diagramme de diffraction des rayons X de cet échantillon ainsi qu'un zoom de la zone entre 25° et 50° en 2θ . La comparaison du profil obtenu après l'affinement par la méthode de Le Bail et le diagramme expérimental montrent que tous les pics sont indexés avec les paramètres correspondant à la phase CZTSSe. Les valeurs des paramètres de maille ainsi que les facteurs résiduels R_p et wR_p de l'affinement sont rapportés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Paramètres d'intérêt lors de l'affinement de S50L.

Phase	Nb de paramètres affinés	a (Å)	c (Å)	GOF	R_p	wR_p
CZTSSe	20	5.56207(6)	11.0867(2)	1.23	14.01	18.99

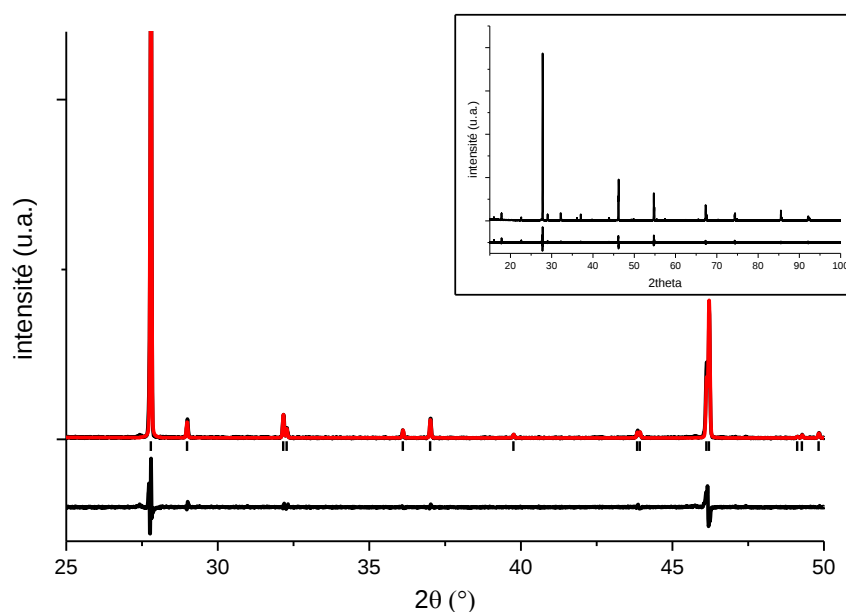


Figure 11 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon S50L ainsi qu'un zoom de la zone entre 25° et 50° en 2θ .

Le diagramme expérimental en noir est comparé avec le profil en rouge obtenu par l'affinement par la méthode de Le Bail. La courbe du dessous en noir correspond à la différence entre les deux diagrammes. On remarque bien que le profil correspondant à la phase CZTSSe permet de modéliser tous les pics du diagramme même s'il reste des résidus sur les raies les plus intenses.

Le diagramme montre que cet échantillon est bien cristallisé et ne présente pas d'impuretés cristallisées : il ne présente pas de pics non indexés par la phase CZTSSe. Il reste à vérifier par l'analyse élémentaire que la composition ciblée est respectée.

3.1.2. Analyse élémentaire

Nous allons maintenant déterminer la composition de cet échantillon par analyse EDX. La Figure 12 représente l'image MEB en mode BSE de cet échantillon qui, comme on pouvait s'y attendre, est très homogène en composition. Il n'y a pas de phase secondaire visible. Les grains de la phase CZTSSe font environ 50-100µm.

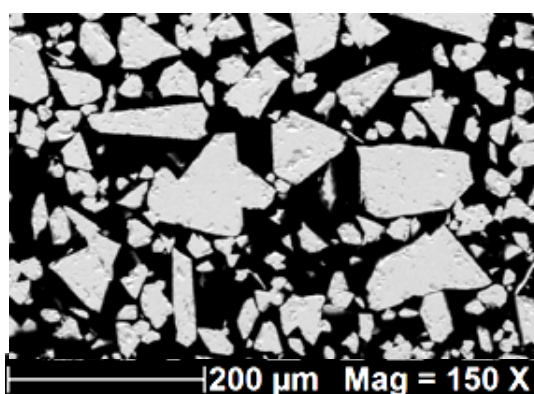


Figure 12 : Image MEB en mode BSE pour un échantillon homogène en composition, S50L.
L'image MEB de l'échantillon homogène ne présente pas de phase secondaire, il n'y a que des grains de la phase CZTSSe.

Après avoir corrigé avec les deux standards secondaires les données pour les 10 points d'analyse obtenus, on trouve la composition suivante par analyse EDX : $\text{Cu}_{1.98(2)}\text{Zn}_{1.01(2)}\text{Sn}_{1.005(7)}\text{S}_{2.09(2)}\text{Se}_{1.910(7)}$ (entre parenthèses, l'écart-type lié à la dispersion des points d'analyse). Cette composition correspond bien à celle visée si l'on prend en considération les écarts-types sur chaque atome.

Avec ces deux techniques de caractérisation, on en conclut que cet échantillon est bien cristallisé, qu'il est proche de la composition visée et ne présente pas d'impuretés. La taille et la forme des grains nous donnent une information supplémentaire sur la qualité de la croissance des cristaux du composé. Cet échantillon va être plus amplement étudié dans les chapitres suivants.

3.2. Echantillon inhomogène

Pour compléter l'exemple ci-dessus, il est intéressant de caractériser un échantillon bien moins homogène pour bien comprendre la différence entre un échantillon retenu et un échantillon que l'on rejettera ou éventuellement qui subira un recuit pour essayer d'améliorer sa pureté.

La composition visée de cet échantillon est stœchiométrique avec un rapport x de 0.25 ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{0.25}\text{Se}_{0.75})_4$). Contrairement à l'exemple précédent, cet échantillon n'a subi que la première synthèse, on le nommera S25.

3.2.1. Diffraction des rayons X

La Figure 13 représente le diagramme de diffraction des rayons X de cet échantillon ainsi que l'affinement de son profil. Il est nécessaire d'ajouter des phases secondaires si l'on veut prendre en compte tous les pics de diffraction observés et obtenir un bon accord (les valeurs d'affinement sont données dans le Tableau 8).

Tableau 8 : Paramètres d'intérêt lors de l'affinement de S25.

Phase	Nb de paramètres affinés	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	GOF	Rp	Rwp
CZTSSe	25	$I\bar{4}2m$	5.6340(3)	5.6340(3)	11.2244(7)	1.23	19.49	26.8
Zn(S,Se)		$F\bar{4}3m$	5.5524(3)	5.5524(3)	5.5524(3)			
Sn(S,Se)		$Pbnm$	4.442(1)	11.4854(9)	4.141(1)			

Le diagramme présente trois phases : la phase CZTSSe, une phase Zn(S,Se) et une phase Sn(S,Se). Il est également important de noter que les phases secondaires ne sont pas négligeables dans cet échantillon.

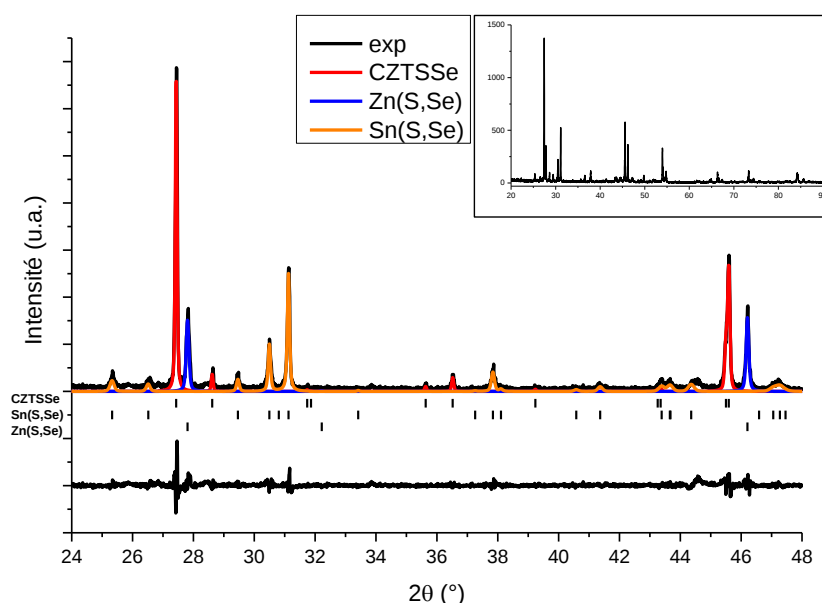


Figure 13 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon S25 ainsi qu'un zoom de la zone entre 24° et 48° en 2θ.

Le diagramme expérimental en noir est comparé avec le profil en rouge obtenu par l'affinement par la méthode de Le Bail. La courbe du dessous correspond au résidu entre les deux diagrammes. On remarque que le profil de la phase CZTSSe n'est pas suffisant pour modéliser tous les pics du diagramme. Il y a donc d'autres phases qui, au vu de l'intensité des différents pics, ne sont pas négligeables.

L'analyse élémentaire par EDX ainsi que le cliché MEB en mode BSE va donc permettre de compléter cette identification.

3.2.2. Analyse MEB et EDX

La Figure 14 représente l'image MEB en mode BSE de cet échantillon qui présente les phases secondaires déterminées lors de l'affinement par diffraction des rayons X (ZnQ et SnQ) avec une phase supplémentaire Cu_2Q , dont certaines sont en inter-croissance. On peut noter qu'en plus des phases que l'on avait repérées sur le diagramme de diffraction des rayons X, il y a une phase supplémentaire correspondant au binaire Cu_2Q . Les particules font environ 20-50 μm sans forme particulière.

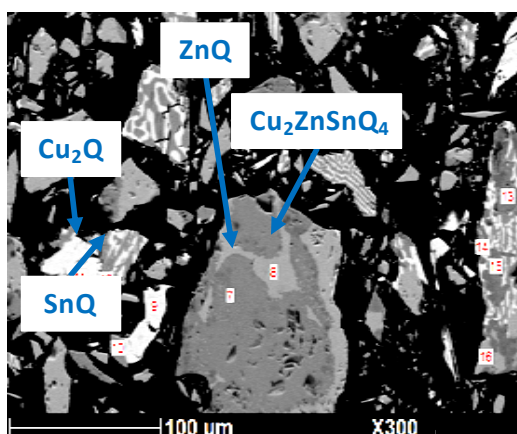


Figure 14 : Image MEB en mode BSE pour cet échantillon très inhomogène.
L'image MEB de cet échantillon présente de nombreuses phases secondaires dont certaines phases en inter-croissance.

Grâce aux données issues des 10 points d'analyse, corrigés avec les deux standards, nous avons pu obtenir la composition EDX suivante : $\text{Cu}_{1.98(3)}\text{Zn}_{1.05(2)}\text{Sn}_{0.97(1)}\text{S}_{1.04(2)}\text{Se}_{2.96(1)}$. Cette composition est très proche de celle visée si l'on prend en considération les écarts-types sur chaque élément sauf dans le cas de l'étain qui est légèrement déficitaire. Cela pourrait être expliqué par la présence de la phase SnQ. En revanche, la présence des autres phases secondaires, pourrait s'expliquer par le fait que la composition cible n'ai pas été respectée lors de la pesée.

Cet échantillon n'a bien entendu pas été retenu pour les différentes études des chapitres suivants. Ces deux exemples illustrent la procédure mise en œuvre pour qualifier les différents échantillons étudiés durant cette thèse. Dans la partie suivante, je vais présenter la composition des différents échantillons utilisés tout au long de ce manuscrit.

3.3. Echantillons étudiés

Tous les échantillons utilisés pour cette étude ainsi que leur composition obtenue par analyse élémentaire EDX sont répertoriés dans le Tableau 9. Pour chaque rapport de x ciblé, nous avons un échantillon pauvre en cuivre et un échantillon stœchiométrique, ayant subi les deux types de refroidissement.

Tableau 9 : Composition des échantillons recuits analysés durant cette étude.
Les valeurs entre parenthèses représentent l'écart-type correspondant à la dispersion des différents points d'analyse.

Echantillon	Type et refroidissement	Composition ciblée	Composition EDX	x (EDX)
S00L	Stœchiométrique Lent	Cu ₂ ZnSnSe ₄	Cu _{1.98(1)} Zn _{1.02(2)} Sn _{0.996(6)} Se _{4.00(2)}	0
A00L	Type A Lent	Cu _{1.70} Zn _{1.15} SnSe ₄	Cu _{1.80(2)} Zn _{1.22(2)} Sn _{0.98(2)} Se _{4.00(2)}	0
S25L	Stœchiométrique Lent	Cu ₂ ZnSnS ₁ Se ₃	Cu _{1.99(2)} Zn _{0.99(1)} Sn _{1.019(7)} S _{1.05(1)} Se _{2.947(7)}	0.263(2)
S25T	Stœchiométrique Trempe	Cu ₂ ZnSnS ₁ Se ₃	Cu _{1.99(4)} Zn _{1.00(2)} Sn _{1.006(7)} S _{1.01(2)} Se _{2.99(3)}	0.253(4)
A25L	Type A Lent	Cu _{1.70} Zn _{1.15} SnS ₁ Se ₃	Cu _{1.81(2)} Zn _{1.18(4)} Sn _{1.006(9)} S _{1.08(1)} Se _{2.923(9)}	0.268(3)
A25T	Type A Trempe	Cu _{1.70} Zn _{1.15} SnS ₁ Se ₃	Cu _{1.80(3)} Zn _{1.21(3)} Sn _{0.99(2)} S _{1.09(2)} Se _{2.91(3)}	0.271(4)
S50L	Stœchiométrique Lent	Cu ₂ ZnSnS ₂ Se ₂	Cu _{1.98(2)} Zn _{1.01(2)} Sn _{1.005(7)} S _{2.09(2)} Se _{1.910(7)}	0.523(5)
S50T	Stœchiométrique Trempe	Cu ₂ ZnSnS ₂ Se ₂	Cu _{2.00(2)} Zn _{1.00(2)} Sn _{1.00(1)} S _{2.05(3)} Se _{1.95(2)}	0.512(8)
A50L	Type A Lent	Cu _{1.70} Zn _{1.15} SnS ₂ Se ₂	Cu _{1.83(4)} Zn _{1.15(2)} Sn _{1.01(1)} S _{2.11(3)} Se _{1.89(1)}	0.527(4)
A50T	Type A Trempe	Cu _{1.70} Zn _{1.15} SnS ₂ Se ₂	Cu _{1.84(2)} Zn _{1.17(2)} Sn _{1.00(1)} S _{2.11(2)} Se _{1.888(7)}	0.528(5)
S75L	Stœchiométrique Lent	Cu ₂ ZnSnS ₃ Se ₁	Cu _{2.01(3)} Zn _{0.98(3)} Sn _{1.01(1)} S _{3.142(6)} Se _{0.86(1)}	0.786(1)
S75T	Stœchiométrique Trempe	Cu ₂ ZnSnS ₃ Se ₁	Cu _{2.02(1)} Zn _{0.98(1)} Sn _{1.01(1)} S _{3.13(3)} Se _{0.87(4)}	0.783(9)
A75L	Type A Lent	Cu _{1.70} Zn _{1.15} SnS ₃ Se ₁	Cu _{1.85(2)} Zn _{1.13(2)} Sn _{1.02(1)} S _{3.08(2)} Se _{0.92(1)}	0.771(4)
A75T	Type A Trempe	Cu _{1.70} Zn _{1.15} SnS ₃ Se ₁	Cu _{1.86(3)} Zn _{1.14(1)} Sn _{1.002(5)} S _{3.06(2)} Se _{0.94(1)}	0.764(6)
S100L	Stœchiométrique Lent	Cu ₂ ZnSnS ₄	Cu _{1.99(2)} Zn _{0.99(2)} Sn _{1.02(1)} S _{4.000(9)}	1.00
A100L	Stœchiométrique Lent	Cu _{1.60} Zn _{1.20} SnS ₄	Cu _{1.82(2)} Zn _{1.15(1)} Sn _{1.03(1)} S _{4.00(2)}	1.00

La composition de ces différents échantillons a été reportée sur le diagramme ternaire (voir la Figure 15a pour les échantillons refroidis lentement et la Figure 15b pour les échantillons trempés). On remarque sur les Figure 15a et 15b qu'il y a deux groupes de points : les points rouges représentant les échantillons visés de type A et les points bleus représentant les échantillons visés stœchiométriques. Les deux zones grisées représentent les limites de stabilité²² pour les deux pôles : CZTSe (gris clair) et CZTS (gris foncé).

Dans un premier temps, en s'intéressant seulement aux compositions obtenues par l'analyse EDX du Tableau 9, nous observons que l'écart entre la composition ciblée et la composition obtenue par l'analyse EDX reste inférieur à l'écart-type pour les échantillons stœchiométriques.

Cependant, pour les échantillons de type A, l'écart entre la composition ciblée et la composition obtenue par l'analyse EDX est bien supérieur à l'écart-type et ne peut venir que de l'impact de la substitution du soufre par du sélénium sur la stabilité à l'écart à la substitution de type A. L'impact de la substitution du soufre par le sélénium sera traité dans le chapitre 3.

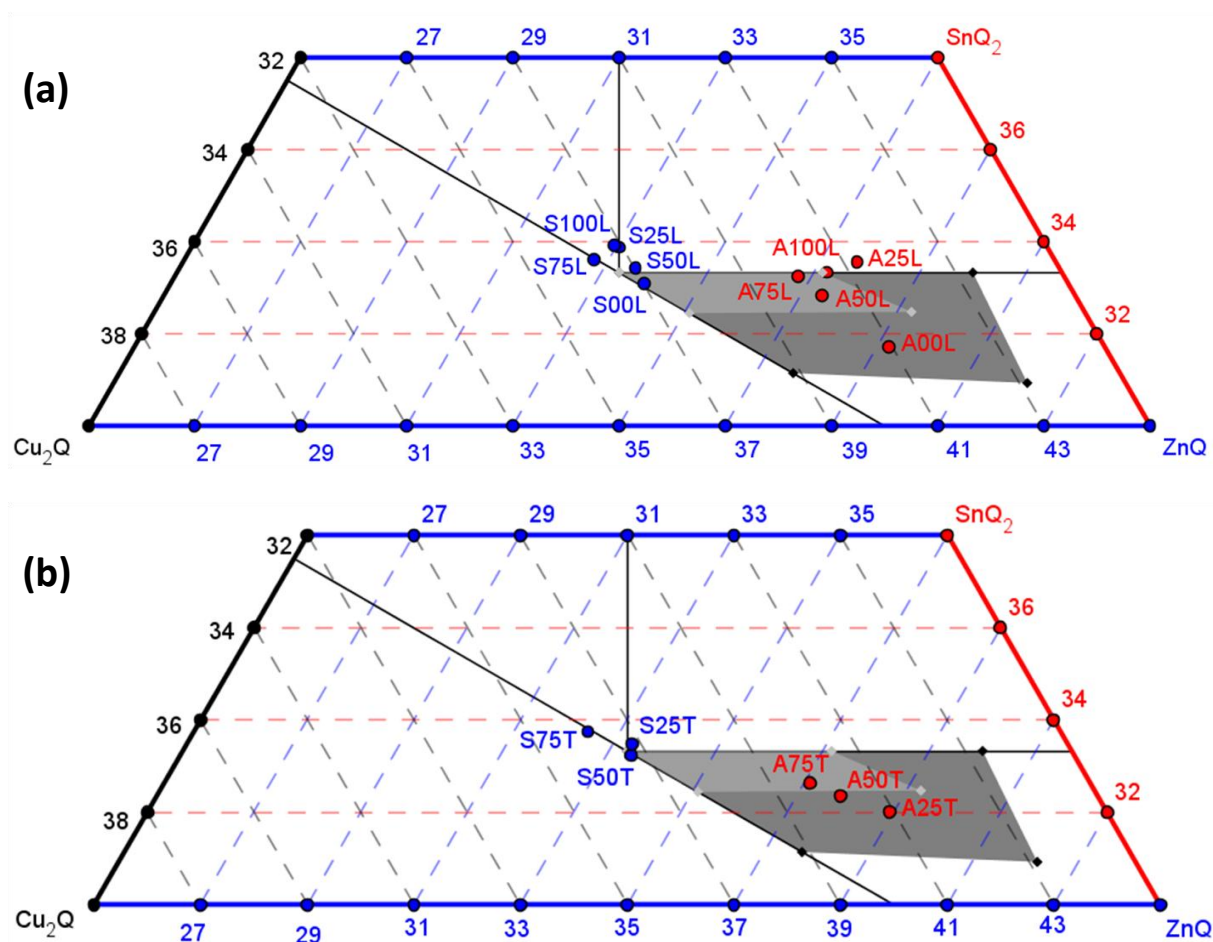


Figure 15 : Représentation de la composition des échantillons refroidis lentement (a) et trempés (b) présents dans le Tableau 4 sur le diagramme ternaire.

Les points bleus représentent les échantillons stœchiométriques et les points rouges les échantillons de type A. La zone de couleur gris foncé représente la zone de stabilité des échantillons CZTSe de type A/B/A+B et la zone de couleur gris clair représente la stabilité des échantillons CZTS.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé à la fois la synthèse et la méthodologie propre aux différentes méthodes de caractérisation. Nous avons donc pu voir que les deux techniques de caractérisations maîtresses seront la diffraction des rayons X sur poudre et monocristal. Le processus de validation des différents échantillons étudiés durant cette thèse a été également abordé. Notre protocole de synthèse par voie céramique nous permet un grand contrôle de la qualité de nos échantillons. Grâce à ce protocole, une meilleure reproductibilité entre les échantillons avec une composition similaire a été obtenue.

Durant cette thèse, l'obtention de composés homogènes et bien cristallisés a été plus complexe que prévue. L'étape de synthèse et validation des échantillons a été longue mais, grâce aux deux techniques (analyse EDX et diffraction des rayons X), nous avons acquis une très bonne connaissance de la composition ainsi que de la présence ou de l'absence d'impuretés dans les différents échantillons. Cela met en avant l'importance d'effectuer cette démarche pour disposer d'échantillons bien cristallisés et sans impuretés. La diffraction des rayons X sur poudre sert principalement de contrôle rapide pour obtenir la pureté et la cristallisation de nos

composés alors que la diffraction des rayons X sur monocristal va permettre d'étudier de manière approfondie la structure des composés. Les chapitres suivants vont porter sur l'étude de la structure et la répartition des atomes dans la maille.

5. Références du chapitre 2

1. Choubrac, L. *Cristallochimie de composés dérivés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pour des applications photovoltaïques*. (Nantes: 2014).at <<http://www.theses.fr/2014NANT2010>>
2. Bernardini, G. P. *et al.* New data on the $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pseudobinary system at 750° and 550 °C. *European Journal of Mineralogy* **219**–226 (1990).doi:10.1127/ejm/2/2/0219
3. Scragg, J. J., Choubrac, L., Lafond, A., Ericson, T. & Björkman, P. A low-temperature order-disorder transition in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Applied Physics Letters* **104**, 041911 (2014).
4. Rey, G. *et al.* The band gap of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: Effect of order-disorder. *Applied Physics Letters* **105**, 112106 (2014).
5. Larramona, G. *et al.* Efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells spray coated from a hydro-alcoholic colloid synthesized by instantaneous reaction. **4**, 14655–14662 (2014).
6. Petricek, V., Dusek, M. & Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **229**, 345–352 (2014).
7. Bruker General profile and structure analysis software for powder diffraction data–User’s Manual. (2008).
8. *The Rietveld Method*. (Oxford University Press: Oxford, New York, 1995).
9. Le Bail, A. Accuracy in powder diffraction II. *Nist Special publication* (1992).
10. Rietveld, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica* **22**, 151–152 (1967).
11. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65–71 (1969).
12. Langford, J. I. & Wilson, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography* **11**, 102–113 (1978).
13. Diffract plus Topas : Topas 4.2 Technical Reference.
14. Cheary, R. W. & Coelho, A. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. *Journal of Applied Crystallography* **25**, 109–121 (1992).
15. Finger, L. W., Cox, D. E. & Jephcoat, A. P. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. *Journal of Applied Crystallography* **27**, 892–900 (1994).
16. Thompson, P., Cox, D. E. & Hastings, J. B. Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 . *Journal of Applied Crystallography* **20**, 79–83 (1987).
17. Nonius Kappa CCD Program Package. (1999).
18. Rigaku, O. D. CrysAlis PRO. (2015).
19. *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*. (Oxford University Press: Oxford, New York, 2009).
20. Flack, H. D. & Bernardinelli, G. Absolute structure and absolute configuration. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* **55**, 908–915 (1999).
21. Glazer, A. & Stadnicka, K. On the use of the term absolute in crystallography. *Acta Crystallographica Section A* **45**, 234–238 (1989).
22. Choubrac, L., Lafond, A., Paris, M., Guillot-Deudon, C. & Jobic, S. The stability domain of the selenide kesterite photovoltaic materials and NMR investigation of the Cu/Zn disorder in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe). *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 15088–15092 (2015).

Chapitre 3 : Etude de la série d'échantillons de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ à $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Comme indiqué dans l'introduction de ce mémoire, l'objectif fixé pour ce travail de thèse était l'étude cristallographique avancée des composés obtenus par substitution du sélénium par du soufre à partir de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

Dans ce chapitre, l'étude structurale porte sur la distinction entre la structure stannite et celle de type k sterite pour l'ensemble des composés dans le système $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Comme cela a déjà été indiqué, ces deux structures se distinguent par la nature de l'atome qui occupe les positions (0,0,0) et (1/2,1/2,1/2) dans la maille, soit du zinc soit du cuivre dans la structure stannite ou k sterite, respectivement. Pour des raisons qui seront détaillées plus loin dans ce mémoire, la structure k sterite discutée ici est en fait la structure k sterite désordonnée (désordre cationique dans les plans Cu/Zn, $z = 1/4$ et $z = 3/4$) qui se décrit dans le même groupe d'espace que la structure stannite ($I\bar{4}2m$) ce qui facilite la comparaison des affinements structuraux. Pour alléger l'écriture on désignera cette structure simplement par k sterite. L'impact de la substitution anionique (Se/S) sur un éventuel ordre cationique dans les plans $z = 1/4$ et $z = 3/4$ sera abordé au chapitre 5.

La question principale abordée dans ce chapitre est donc de savoir si le système $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ donne lieu à une solution solide dans tout le domaine de composition (structure stannite ou k sterite). L'impact de la composition anionique sur la tolérance à d'éventuels écarts à la stœchiométrie 2 : 1 : 1 : 4 de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$ est aussi discuté. Finalement, il a été possible de faire une étude de l'évolution de la microstructure des composés dans ce système grâce à la diffraction des rayons X.

1. Diffraction des rayons X sur poudre

Tout d'abord, nous allons étudier l'impact de la substitution du sélénium par du soufre sur les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre pour les échantillons issus de la série stœchiométrique et pour quelques échantillons déficitaires en cuivre.

1.1. Evolution des paramètres de maille

Cette étude repose sur l'analyse des diffractogrammes obtenus au laboratoire sur le diffractomètre D8 ($\lambda = 1.54056 \text{  }$), dans les conditions données dans le chapitre 2.

Pour effectuer l'affinement du diagramme de diffraction pour ces différents échantillons, nous utilisons le logiciel JANA2006¹. Dans cette partie, nous nous en tiendrons à des affinements par la méthode de Le Bail qui se limite à l'étude de la position et du profil des pics de diffraction.

Grâce aux diagrammes, nous pouvons nous intéresser à l'effet de la substitution anionique sur les positions des pics de diffraction. Les diagrammes de diffraction ont tous été indexés dans

une maille quadratique avec le groupe d'espace $I\bar{4}2m$ correspondant à la structure késterite et à la structure stannite.

La Figure 1 représente l'évolution de la position du pic de diffraction (112) en fonction de la substitution du sélénium par du soufre. Nous voyons bien qu'il y a un décalage progressif du pic vers des valeurs de 2θ plus élevées avec l'augmentation du rapport $x = S/(S+Se)$. Ce décalage provient de l'évolution des paramètres de maille dans la série de ces composés et montre l'existence de phases homogènes de compositions intermédiaires entre les deux pôles du système. Par exemple dans le cas de l'échantillon $x = 0.5$, le diagramme n'est pas la superposition de ceux de CZTS et CZTSe avec un ratio de 50 % mais bien celui d'un nouveau composé avec des paramètres de maille spécifiques.

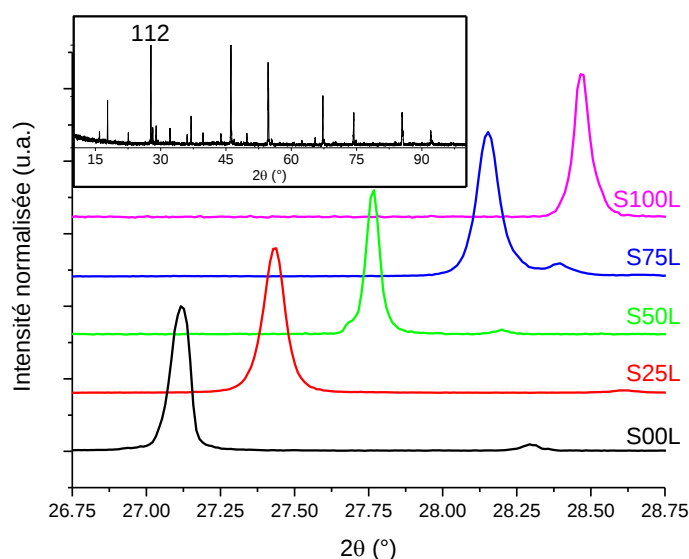


Figure 1 : Evolution du pic (112) sur les diagrammes de diffraction sur poudre des échantillons de $x = 0$ à $x = 1$. Sur cette figure, nous pouvons voir l'évolution du pic (112) qui se décale vers les hauts angles avec la substitution du soufre par le sélénium. L'encart correspond au diagramme complet de l'échantillon S50L.

Les valeurs obtenues par l'affinement par la méthode de Le Bail sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Paramètres de maille des différents échantillons de la série des composés stoechiométriques obtenus par diffraction des rayons X sur poudre.

Echantillon	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
S00L	5.6914(2)	11.3472(6)	367.56(5)
S25L	5.6337(2)	11.2237(5)	356.22(4)
S50L	5.5623(2)	11.0915(6)	343.16(4)
S75L	5.4860(3)	10.9381(8)	329.20(6)
S100L	5.4334(1)	10.8325(2)	319.80(2)

Les paramètres de mailles diminuent, ceci correspond à une diminution du volume de maille avec la substitution du sélénium par le soufre. C'est tout à fait en accord avec la différence de longueur de liaison cation-S et cation-Se ($d(\text{cation-S}) < d(\text{cation-Se})$).

Nous pouvons également mettre en relation les paramètres de maille obtenus par diffraction des rayons X avec les compositions obtenues par analyse EDX. La Figure 2 représente l'évolution des paramètres a et c en fonction de x pour les échantillons reportés dans le Tableau 1 et illustre la diminution des paramètres de maille lorsque x augmente. Cette diminution est linéaire. On peut donc affirmer que les paramètres de maille respectent bien une loi de Vegard. Cette information a déjà été reportée dans la littérature.^{2,3} Ce résultat suggère fortement l'existence d'une solution solide entre CZTSe et CZTS.

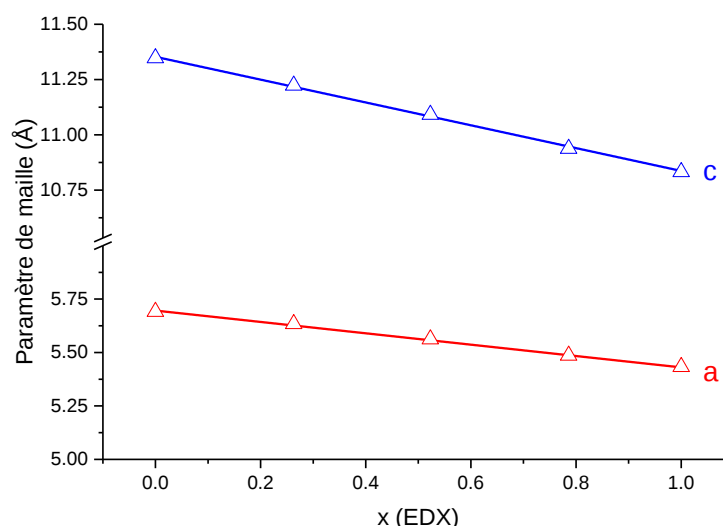


Figure 2 : Représentation des paramètres de mailles a et c en fonction de $x = S/(S+Se)$ déterminé par analyse EDX. Grâce à cette représentation, nous remarquons que l'évolution des paramètres de mailles avec le rapport x est linéaire.

1.2. Détermination du rapport $S/(S+Se)$ par diffraction des rayons X

Bien que la variation affine des paramètres de maille soit connue depuis longtemps, la mise en relation d'une analyse élémentaire avec les paramètres de maille n'a pas été reportée dans la littérature.

Grâce aux différents échantillons de la Figure 2, nous avons calculé les équations des droites de régressions linéaires des paramètres de maille a et c en fonction du rapport x . Grâce à ces équations, nous pouvons donc avoir une bonne estimation de x à partir des paramètres de maille obtenus par diffraction. De plus, l'écart-type sur les paramètres calculés à partir de ces deux équations ne dépasse pas 1 à 3 sur le dernier chiffre reporté. On obtient donc deux équations, une correspondante à a et l'autre à c avec un très bon facteur d'accord :

- $a(x) = -0.266(2)x + 5.696(1)$ (en Å)
- $c(x) = -0.516(3)x + 11.353(1)$ (en Å)

Afin de vérifier que ces équations de régression linéaire permettent bien d'estimer la valeur x , nous avons reporté d'autres échantillons stœchiométriques avec un refroidissement équivalent sur la Figure 3 (triangles noir). Nous observons sans ambiguïté que les paramètres de maille des différents échantillons se retrouvent bien sur les deux droites de régressions linéaires. Cela signifie donc que nous sommes tout à fait capables d'obtenir une valeur de x par la diffraction qui est tout à fait en accord avec celle déterminée par EDX.

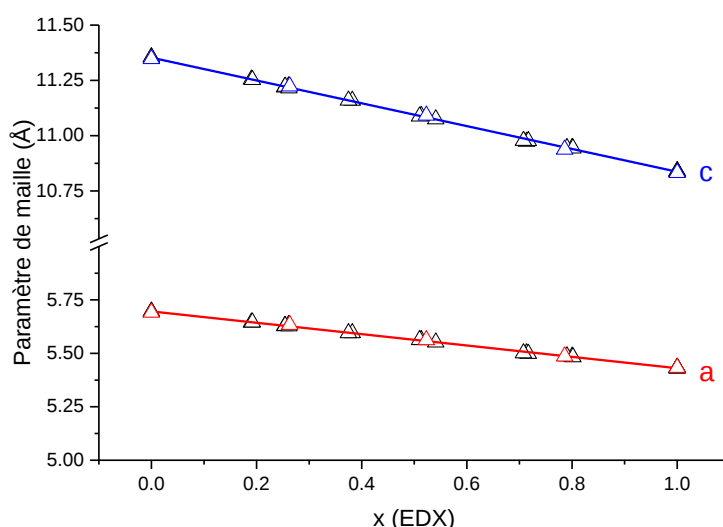


Figure 3 : Superpositions de l'ensemble des paramètres de maille des échantillons stœchiométriques (avec le même refroidissement) sur le graphique des paramètres a et c en fonction de x.

Les triangles rouges et bleus correspondent aux échantillons ayant permis de déterminer les deux droites de régressions linéaires (droite rouge et bleu), les triangles noirs correspondent à d'autres échantillons de la série stœchiométrique. Nous remarquons que tous les échantillons représentés respectent bien la régression linéaire déterminée par les échantillons du tableau 1.

Cependant, il est important de noter que la valeur x déterminée en utilisant l'équation à partir du paramètres a et c ne va pas aboutir au même résultat si l'échantillon n'a pas subi le même traitement thermique standard et/ou n'est pas visé stœchiométrique. En effet, le traitement thermique et l'écart à la stœchiométrie modifient légèrement les paramètres de maille. Ce phénomène est observable sur le diagramme grâce au rapport c/a qui diffère d'un échantillon refroidi lentement à son homologue trempé. Le rapport c/a est toujours inférieur à 2 dans toute la série quelque soit le refroidissement ou la composition de l'échantillon. Par contre, pour un échantillon trempé, il est très proche de 2 (ex : S50T₂ c/a = 1.99614(5), cf. Figure 4) alors que pour un échantillon refroidi lentement, il va être légèrement plus faible (ex : S50L c/a = 1.9933(1)). Plus l'échantillon est désordonné, plus la maille va avoir tendance à s'affaisser selon le paramètre c. Un phénomène similaire semble apparaître pour les échantillons de type A pour lesquels les rapports c/a sont encore plus éloignés de 2 que pour un échantillon stœchiométrique refroidi lentement (ex : A25L c/a = 1.99183(8)).

Cet effet peut être illustré sur la Figure 4. Les paramètres de maille d'échantillons ayant subi des refroidissements thermiques différents et/ou une composition visée différente de la stœchiométrie, s'écartent de la régression linéaire précédemment obtenue. On constate que le paramètre a est moins sensible aux écarts à la stœchiométrie ou au traitement thermique que le paramètre c. Ceci est tout à fait en accord avec l'affaissement de la maille selon le paramètre c. Afin d'obtenir une composition anionique plus précise et moins dépendante de la nature de l'échantillon, l'utilisation de l'équation établie à partir du paramètre a est préférable (voir l'équation plus haut).

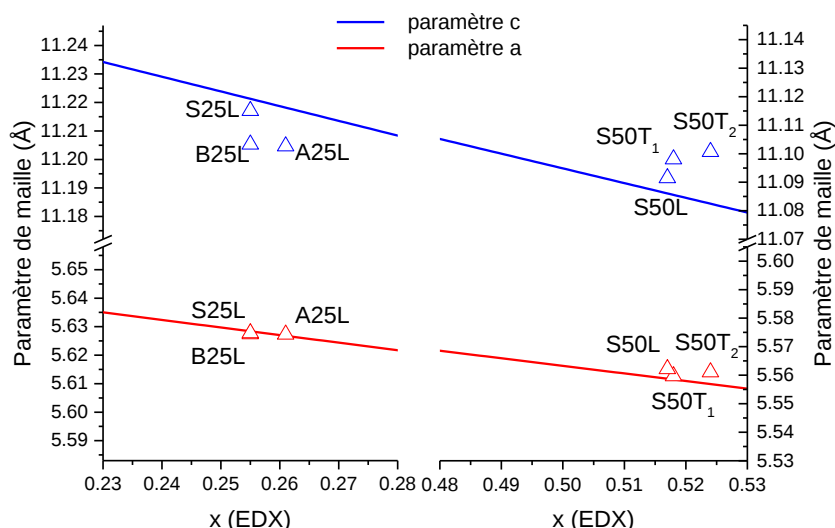


Figure 4 : Impact du traitement thermique ou de la déviation à la stœchiométrie sur les paramètres a et c pour des compositions autour de $x = 0.25$ et $x = 0.75$.

Cette figure montre que le paramètre a est moins affecté par le traitement thermique ou la déviation de la stœchiométrie que le paramètre c.

Ainsi, il est tout à fait possible de déterminer une valeur de x grâce aux paramètres de maille obtenus par diffraction en utilisant l'équation de la droite de régression linéaire du paramètre a . Par contre, cette détermination de la valeur de x ne peut pas supplanter la valeur obtenue par EDX. Etant donné que la détermination par diffraction est légèrement biaisée par la nature et le refroidissement du matériau, la valeur provenant de la diffraction permet d'avoir un second contrôle de composition anionique de nos composés. Cette méthode pourrait notamment trouver une application dans la détermination de la composition Se/S dans le cas de matériaux en couches minces pour lesquels l'analyse EDX est peu précise.

Nous avons donc mis en lumière la relation qui existe entre la composition anionique et les paramètres de maille. Bien que l'existence d'une solution solide entre CZTSe et CZTS soit fortement suspectée, cette affirmation doit être confirmée par l'étude structurale (voir la partie 2). Il reste à vérifier avant cela qu'il n'y a pas apparition d'une surstructure engendrée par un agencement particulier des anions de la structure.

1.3. Existe-t-il une surstructure ?

Pour des échantillons mixtes soufre / sélénium, il est possible qu'une surstructure puisse exister notamment si les anions présentent un ordre. Par exemple, dans le cas d'un échantillon stœchiométrique $x = 0.5$, s'il y a une alternance de plans de soufre ($z = 1/8$) et de plans de sélénium ($z = 3/8$) cela diminuerait la symétrie dans la structure et ferait basculer la structure vers un « pseudo groupe d'espace » $I\bar{2}$. Il pourrait y avoir apparition de pics supplémentaires sur le diagramme si la maille n'est pas déformée. Si cela déformait les mailles, des dédoublements de pics pourraient être visibles.

Afin de s'assurer qu'il n'y a pas de surstructure au sein de la série et donc que le choix de ce groupe d'espace est bien le bon, nous avons utilisé notre accès à la ligne CRISTAL du synchrotron Soleil pour acquérir des diagrammes de haute résolution avec beaucoup plus de flux de photons. Grâce au synchrotron, nous avons augmenté le domaine angulaire sondé (au laboratoire : $\lambda =$

1.54 Å donnant un $\sin(\theta)/\lambda$ de $0.497 \text{ \AA}^{-1}$ avec $2\theta = 100^\circ$ / Au synchrotron : $\lambda = 0.72 \text{ \AA}$ donnant un $\sin(\theta)/\lambda$ de $0.694 \text{ \AA}^{-1}$ avec $2\theta = 60^\circ$) tout en augmentant sensiblement le rapport signal sur bruit. Au synchrotron, nous obtenons donc beaucoup plus d'informations avec une plus grande précision.

La Figure 5 représente le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre obtenu au synchrotron ainsi que le zoom d'une zone aux grands angles. Tous les pics du diagramme sont indexés dans une symétrie quadratique (nous avons utilisé le groupe d'espace $I\bar{4}2m$) avec des paramètres de maille attendus pour un échantillon $x = 0.5$ ($a = 5.56108(2) \text{ \AA}$ et $c = 11.08425(5) \text{ \AA}$). Il n'y a pas de pics supplémentaires ou absents sur ce diagramme. De plus, les paramètres de maille ne changent pas, Il n'y a donc pas de surstructure. Cette constatation est vraie pour l'ensemble des échantillons de la série. De plus, nous n'avons pas constaté de surstructure en diffraction des rayons X sur monocristal.

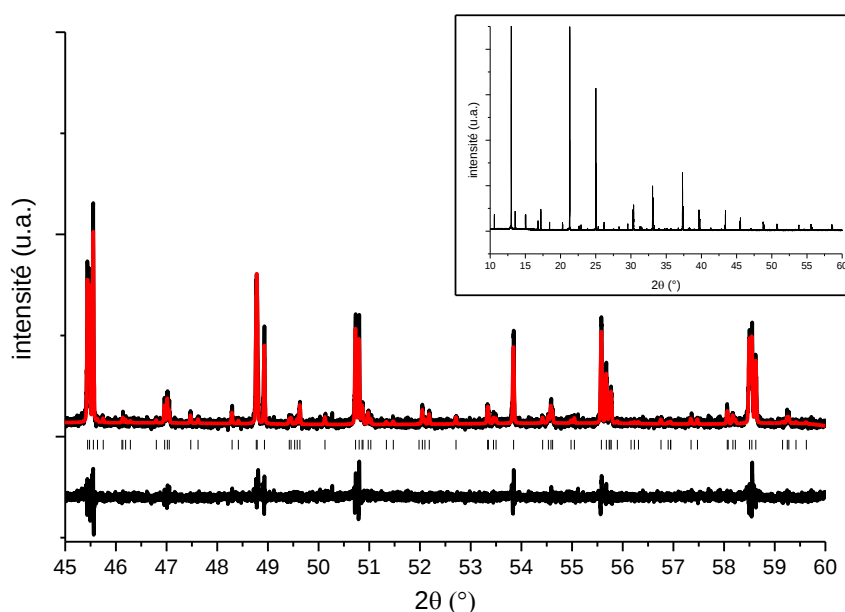


Figure 5 : Zoom aux grands angles d'un diagramme de diffraction des rayons X obtenus au synchrotron Soleil d'un échantillon $x = 0.5$ stœchiométrique.

Diagramme PDRX d'un échantillon $x = 0.5$ de type stœchiométrique obtenu au synchrotron Soleil $\lambda = 0.72606 \text{ \AA}$.

Nous avons précédemment montré que le choix d'une maille quadratique était le bon et qu'il n'y a pas de surstructure due à un agencement des anions, nous allons donc à présent nous intéresser au choix de la structure à adopter pour décrire la structure de nos composés.

2. Structure k sterite ou structure stannite ?

Maintenant que nous avons vu l'effet de la substitution du soufre par du sélénium sur les paramètres de maille grâce à la diffraction des rayons X sur poudre, nous allons déterminer quelle structure permet de représenter au mieux nos différents composés.

2.1. Comparaison des structures stannite et k sterite

Avant de s'intéresser aux affinements provenant de tous les échantillons de la série, nous allons déjà discuter des différences entre ces deux structures utilisées dans la plupart des

publications pour décrire la structure CZTS/CZTSe. Dans ce chapitre, nous allons nous limiter à la comparaison de la structure stannite (ST) avec la k sterite (Dis-KS), qui sont toutes deux décrites dans le même groupe d'espace $I\bar{4}2m$ (cf. chapitre 1).

Ces deux structures diff rent par la distribution des atomes sur les sites $2a$ et $4d$:

- La structure stannite présente du cuivre et du zinc respectivement sur ces deux sites.
- La structure k sterite présente 50% de cuivre et de zinc sur le site $4d$ et du cuivre en $2a$.

Pour avoir la position et le type d'atome sur les différents sites, voir le Tableau 2.

Tableau 2 : Positions atomiques dans la structure k sterite (dis-KS) et stannite (ST).

Site	$2a$	$2b$	$4d$	$8i$
x	0	0	0	x (0.26)
y	0	0	$\frac{1}{2}$	x (0.26)
z	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	z (0.372)
Dis-KS (groupe d'espace $I\bar{4}2m$)	Cu	Sn	Cu, Zn	S
ST (groupe d'espace $I\bar{4}2m$)	Cu	Sn	Zn	S

Il est important de noter que la différence entre les structures stannite et k sterite n'est pas très importante : la substitution du cuivre par du zinc sur le site $2a$ modifie la quantité d'électron du plan $z = \frac{1}{4}$ de 1 alors que sur le site $4d$, le passage de l'une à l'autre engendre une modification d'un demi-électron ($\text{Cu} \rightarrow \text{Cu/Zn}$). Il ne devrait donc pas y avoir de modification majeure des facteurs d'accord des affinements ces modèles structuraux.

Il est donc nécessaire de pouvoir différencier le cuivre et du zinc bien plus que ne le permet la diffraction des rayons X sur poudre. Pour ce faire, nous allons utiliser deux méthodes :

- La diffraction des neutrons afin de profiter d'une plus grande différence entre le cuivre et le zinc grâce à la différence de longueur de diffusion de ces deux atomes (détaillée dans la partie suivante). Cela va permettre également de voir si la diffraction sur poudre est suffisante pour déterminer le modèle structural.
- La diffraction des rayons X conventionnelle sur monocristal, bien que la différence entre les deux atomes n'est pas grande (les facteurs de diffusion atomique sont très proches pour les deux atomes, $f' = -2.00 / -1.56$ pour le cuivre et le zinc respectivement), le grand domaine angulaire sondé devraient être suffisante pour faire la différence entre ces deux structures.

Nous allons donc comparer les deux structures (k sterite et stannite) afin de déterminer laquelle permet un plus grand accord avec les données expérimentales de la série stœchiométrique.

2.2. Diffraction des neutrons

La diffraction des neutrons est une technique qui est connue pour avoir des contrastes atomiques différents de la diffraction des rayons X. L'utilisation des neutrons permet de mieux faire la différence entre le cuivre et le zinc. La longueur de diffusion du cuivre est 7.718 fm et celle du zinc est de 5.680 fm. Cette grande différence entre les longueurs de Fermi va donc impacter les intensités des raies. Par conséquent, en s'intéressant aux facteurs d'agitation

thermique des sites et des taux d'occupation du site $4d$, nous devrions être capables de faire la différence entre ces deux structures.

Nous avons pu nous intéresser à la diffraction des neutrons sur poudre ($\lambda = 1.2291 \text{ \AA}$) grâce aux expériences effectuées au LLB (CEA de Saclay) sur l'instrument 3T2 sur un échantillon stœchiométrique pur soufre $x = 1$ (soit $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) ayant subi un refroidissement lent (S100L). Ces expériences ont été réalisées avec l'aide de Florence Porcher, responsable du diffractomètre.

Afin de décrire l'asymétrie des raies engendrée par la contribution instrumentale nous avons utilisé les paramètres de divergences H/L et S/L (hauteur de l'échantillon et ouverture du détecteur) avec des valeurs de 0.056 mm et 0.031 mm respectivement. Sur cet échantillon, les affinements ont été effectués grâce au logiciel Jana2006¹ en utilisant la méthode de Rietveld.

La Figure 6 représente le diagramme de diffraction des neutrons de cet échantillon affiné dans la structure kèsterite (résidu rouge) ainsi que ce même échantillon affiné dans la structure stannite (résidu bleu). Il est très difficile de faire la différence entre ces deux structures, la différence étant très faible.

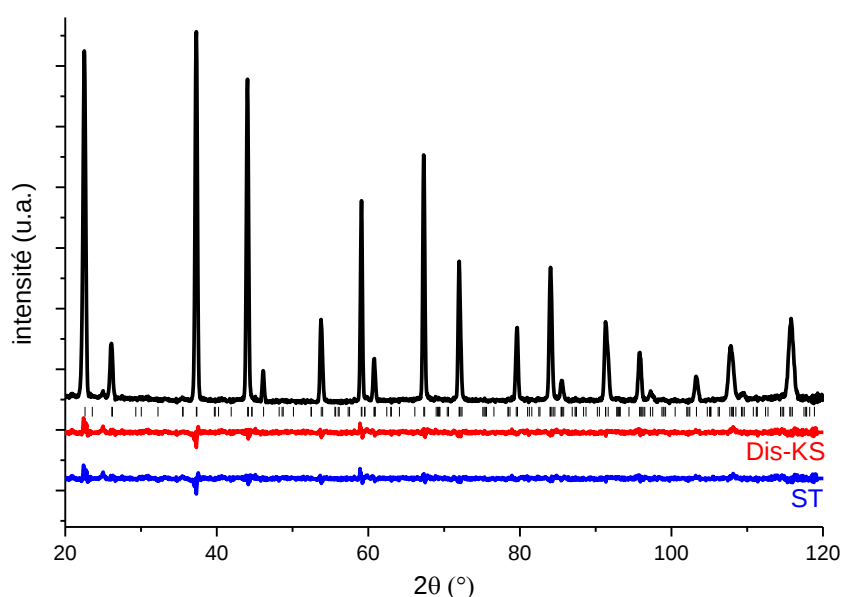


Figure 6 : Diagramme obtenu par diffraction des neutrons pour l'échantillon S100L avec l'affinement dans la structure kèsterite (résidu rouge) et dans la structure stannite (résidu bleu).

La figure présente, en noir, le diagramme expérimental, en rouge le résidu de l'affinement avec la structure Dis-KS et en dessous, en bleu, le résidu de l'affinement de la structure ST. Les deux courbes résiduelles sont très proches, il est donc nécessaire de regarder les différents paramètres pour voir des différences entre les deux structures.

En revanche, en s'intéressant plus finement aux différents paramètres affinés et aux facteurs résiduels de l'affinement sur les deux structures reportés dans le Tableau 3, on peut voir des différences.

Tableau 3 : Résultats d'affinement des données neutrons pour l'échantillon S100L pour les structures k sterite et stannite.

Structure	ST	Dis-KS
a (�)	5.4352(1)	5.4352(1)
c (�)	10.8350(5)	10.8351(4)
U_{iso}		
2a	-0.001(2)	0.018(2)
4d	0.023(1)	0.010(1)
R(obs)	1.28	1.09
R(all)	4.47	3.35

Les deux facteurs résiduels (R(obs) et R(all)) deviennent plus faibles avec l'affinement par la structure k sterite (Dis-KS). Une conclusion plus convaincante peut être établie en analysant les facteurs de déplacement atomiques isotropes U_{iso} des deux sites 2a et 4d concernés par le changement de structure, ils passent respectivement de -0.001    / 0.023      0.018    / 0.010    de la structure stannite   k sterite. Cela est tout à fait en accord avec la différence de longueur de diffusion entre le cuivre et le zinc. L'atome de cuivre permet d'avoir un pouvoir diffusant plus important sur le site 2a et un atome moyen entre le cuivre et le zinc permet de diminuer le pouvoir diffusant sur le site 4d.

Lors de l'affinement, le programme compense une attribution incorrecte des atomes par des valeurs irréalistes de U_{iso} . Cette méthode semble donc atteindre ses limites puisque la valeur de U_{iso} pour le site 2a de la structure stannite n'est pas significative, son écart-type est grand et la valeur est négative. L'affinement par la méthode de Rietveld est compliqué avec les données que nous avons en notre possession car nous ne disposons que d'une faible quantité d'échantillons (2g) ce qui entraine un faible rapport signal/bruit. Même si l'on voit une petite différence pour cet échantillon en faveur de la structure k sterite, cela n'est pas une preuve suffisante pour conclure sur la structure à adopter.

La diffraction des neutrons permet bien de faire clairement la différence entre ces deux structures. Le modèle conduisant au meilleur affinement se trouve être la structure k sterite (dis-KS). Malheureusement nous n'avons pas pu analyser d'autres échantillons de la série par diffraction des neutrons. Il est donc important de trouver une autre technique qui permettrait d'obtenir beaucoup plus d'informations que la diffraction sur poudre notamment au niveau des facteurs de déplacements atomiques. Afin d'obtenir une bonne information sur la structure et notamment sur la position des différents atomes dans la structure, nous nous sommes intéressés à la diffraction des rayons X sur monocristal. Nous allons voir si la meilleure solution reste la même tout au long de la solution solide.

2.3. Diffraction des rayons X sur monocristal

Dans un premier temps, nous allons vérifier que la diffraction des rayons X sur monocristal permet bien de faire la différence entre ces deux structures. Si c'est bien le cas, nous réaliserons, dans un second temps, les affinements des modèles structuraux de tous les cristaux de la série afin de voir si la constatation faite en diffraction des neutrons reste vraie sur toute la série. Les données de diffraction sur monocristal sont collectées par un diffractomètre Bruker-Nonius Kappa CCD du laboratoire.

2.3.1. Précédentes études sur monocristal

Avant le début de ma thèse, l'équipe a discuté du choix de la structure de CZTS en comparant les modèles stannite et k sterite.⁴ Grâce à un cristal, ils ont pu faire la différence entre les deux structures en comparant les facteurs résiduels $R(\text{obs})/wR(\text{obs})$ qui sont plus faibles dans le cas de la structure k sterite. De plus, dans le cas de cette structure, les facteurs de déplacement atomique (U_{eq}) sont bien plus homogènes.⁵ Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Nateprov et al.⁶

J'ai, pour ma part, repris le traitement des cristaux stœchiométriques CZTS et CZTSe ayant subi un refroidissement lent. Nous allons donc comparer l'affinement des deux modèles structuraux (k sterite et stannite) pour ces deux types de cristaux.

Le Tableau 4 récapitule toutes les données de l'affinement des deux modèles structuraux.

Tableau 4 : Données et résultats d'affinement des modèles stannite et k sterite désordonnés pour les échantillons stœchiométriques $x = 0$ et $x = 1$.

x (ciblé)	0.00	1.00
a (�)	5.6989	5.4316
c (�)	11.3432	10.8338
Nb hkl ($I > 2\sigma(I)$)/all	391/440	389/392
Nb de paramètres affinés	14	14
Modèle stannite (groupe d'espace $I\bar{4}2m$)		
GOF (obs)	1.97	1.66
R/wR(obs)	3.44/10.97	3.38/8.14
R/wR(all)	4.06/11.024	3.42/8.16
U_{eq} (� ²)		
Zn _{2a}	0.0282(7)	0.02217(3)
Cu _{4d}	0.0191(4)	0.01678(3)
Sn _{2b}	0.0124(3)	0.0121(2)
Extrema de la carte de Fourier-différence	1.07/-1.26	1.31/-2.37
Modèle k�sterite (groupe d'espace $I\bar{4}2m$)		
GOF (obs)	1.88	1.47
R/wR(obs)	3.33/10.50	3.07/7.24
R/wR(all)	3.97/10.77	3.11/7.26
U_{eq} (� ²)		
Cu _{2a}	0.0230(7)	0.0192(2)
Cu/Zn _{4d}	0.0196(5)	0.0178(1)
Sn _{2b}	0.0123(3)	0.0119(1)
Extrema de la carte de Fourier-différence (e ⁻ � ⁻³)	0.78/-1.10	1.34/-2.14

Dans le cas de la structure k sterite, les facteurs résiduels $R(\text{obs})/wR(\text{obs})$ sont significativement inférieurs à ceux de la structure stannite, $R(\text{obs})$ passe de 3.44   3.33 pour l'échantillon CZTS. D'autre part les U_{eq} pour les sites 2a et 4d sont plus homogènes dans le cas de la structure Dis-KS puisque les U_{eq} du site 2a évoluent de 0.0282(7)  ²   0.0230(7)  ² et les U_{eq} du site 4d passent de 0.0191(4)  ²   0.0195(5)  ² (cas de CZTS). Les deux valeurs des sites sont donc plus proches dans le cas Dis-KS. On peut également remarquer que les résidus sur la carte de Fourier-différence sont plus petits dans le cas de Dis-KS.

Grâce à ces deux cristaux, nous pouvons donc tirer deux conclusions : la diffraction des rayons X sur monocristal est bien capable de faire la différence entre ces deux structures et la constatation faite sur l'échantillon $x = 1$ en diffraction des neutrons reste vraie pour le cristal de même composition et pour le cristal CZTSe. La structure qui représente le mieux nos échantillons est bien la structure k sterite. Il reste à vérifier si c'est aussi le cas pour les échantillons mixtes soufre / sélénium.

2.3.2. Affinements des structures sur monocristaux des échantillons mixtes soufre/sélénium

Nous allons maintenant nous intéresser aux cristaux avec le rapport de $x = 0.25$, $x = 0.50$ et $x = 0.75$. Les données provenant de ces cristaux mixtes soufre/sélénium ont tous été obtenus à basse température (cf. chapitre 2 pour voir l'intérêt de travailler à basse température). Le Tableau 5 récapitule les paramètres issus de l'affinement de ces monocristaux avec les deux modèles structuraux : k sterite et stannite.

Tableau 5 : Données et résultats d'affinement des modèles stannite et k sterite désordonnés pour les échantillons stoechiométriques mixtes soufre/sélénium effectués à 100 K.

x (ciblé)	0.25	0.50	0.75
x (EDX)	0.263(2)	0.517(9)	0.787(9)
x (DRX)	0.269(6)	0.526(4)	0.813(2)
a (�)	5.6244	5.556	5.4797
c (�)	11.223	11.0792	10.9366
Nb hkl ($I > 2\sigma(I)$) / all	355/429	359/413	343/397
Nb de paramètres affinés	15	15	15
Modèle stannite (groupe d'espace $I\bar{4}2m$)			
GOF (obs)	1.31	1.08	1.16
R/wR(obs)	2.83/8.05	2.67/6.57	2.83/7.32
R/wR(all)	4.23/8.58	3.57/6.79	4.09/7.54
U_{eq} (� ²)			
Zn _{2a}	0.0196(6)	0.0196(2)	0.0161(2)
Cu _{4d}	0.0116(3)	0.0118(1)	0.0099(1)
Sn _{2b}	0.0071(3)	0.0066(1)	0.0078(2)
Extrema de la carte de Fourier-différence	0.81/-1.13	0.59/-0.48	1.28/-1.00
Modèle k�sterite (groupe d'espace $I\bar{4}2m$)			
GOF (obs)	1.11	0.95	0.9
R/wR(obs)	2.55/6.82	2.45/5.79	2.41/5.65
R/wR(all)	3.90/7.41	3.30/6.03	3.60/5.90
U_{eq} (� ²)			
Cu _{2a}	0.0163(5)	0.0165(2)	0.0132(1)
Cu/Zn _{4d}	0.0129(2)	0.0133(1)	0.0116(1)
Sn _{2b}	0.0076(2)	0.00671(9)	0.00709(8)
Extrema de la carte de Fourier-différence (e ⁻ � ⁻³)	0.70/-0.76	0.64/-0.51	0.57/-0.52

Grâce aux analyses EDX, nous nous sommes assurés que la composition des échantillons était proche de celle visée correspondant à la stoechiométrie Cu₂ZnSn(S,Se)₄. La régression linéaire déterminée par la diffraction des rayons X sur poudre (cf. partie 1) nous a également permis de vérifier que les cristaux sélectionnés pour les affinements étaient représentatifs de nos composés.

Il est important de noter que le nombre de réflexions (hkl) bien mesurées ($I/\sigma(I) \geq 2$) sur le total de pics, est suffisant pour s'assurer qu'il n'y ait pas eu de problèmes lors de la collecte des données du cristal. Dans le tableau, nous voyons que tous les cristaux présentent entre 392 et 440 réflexions (hkl) mesurées avec un minimum de 343 réflexions « observées » ($I/\sigma(I) \geq 2$). Nous pouvons également noter que, par rapport aux cristaux CZTS et CZTSe, les cristaux mixtes présentent un paramètre affiné supplémentaire. Celui-ci correspond au taux d'occupation des anions (x et 1-x pour S et Se respectivement). Nous retrouvons les mêmes conclusions que dans le cas des deux extrêmes. Les valeurs des facteurs résiduels $R/wR(\text{obs})$ sont significativement inférieures pour la structure k sterite par rapport à celle de la structure stannite. Elles passent de 2.67/6.57   2.45/5.79 dans le cas du cristal $x = 0.5$. Les facteurs de déplacement atomique U_{eq} des cations sont systématiquement plus homogènes pour la structure k sterite, U_{eq} du site $2a$ passe de 0.0196  ^2   0.0165  ^2 et U_{eq} du site $4d$ passe de 0.0118  ^2   0.0133  ^2 dans le cas du cristal $x = 0.5$.

La constatation est la même pour les extrema de la carte de Fourier-différence, sauf dans le cas du cristal $x = 0.5$. La principale variation d'une structure à l'autre, au niveau des extrema de la carte de Fourier-différence, provient du résidu négatif. Comme le cristal $x = 0.5$ présente déjà pour la structure stannite un résidu négatif faible, la différence entre les deux structures au niveau des extrema devient non significative. La Figure 7 représente la différence au niveau des résidus de densité électronique sur la carte de Fourier-différence sur le plan $z = 0$ issus de l'affinement par la structure stannite (image de gauche) et par la structure k sterite (image de droite). Ces deux images permettent de montrer la différence de résidus autour du site $2a$ (0, 0, 0) et du site $2b$ (0, 0, 1/2) entre les deux structures. On remarque une diminution globale des résidus sur la carte avec la structure k sterite, représentée sur l'image par la nette diminution du nombre de contours autour des deux sites. Le résidu sur le site $2a$ passe de $1.28 \text{ e}^- \cdot \text{ }^{-3}$ à $0.57 \text{ e}^- \cdot \text{ }^{-3}$ pour la structure k sterite. Ces valeurs correspondent d'ailleurs aux résidus les plus importants sur l'ensemble de la carte de Fourier-différence. Il y a donc une nette amélioration de l'affinement avec le modèle structural k sterite.

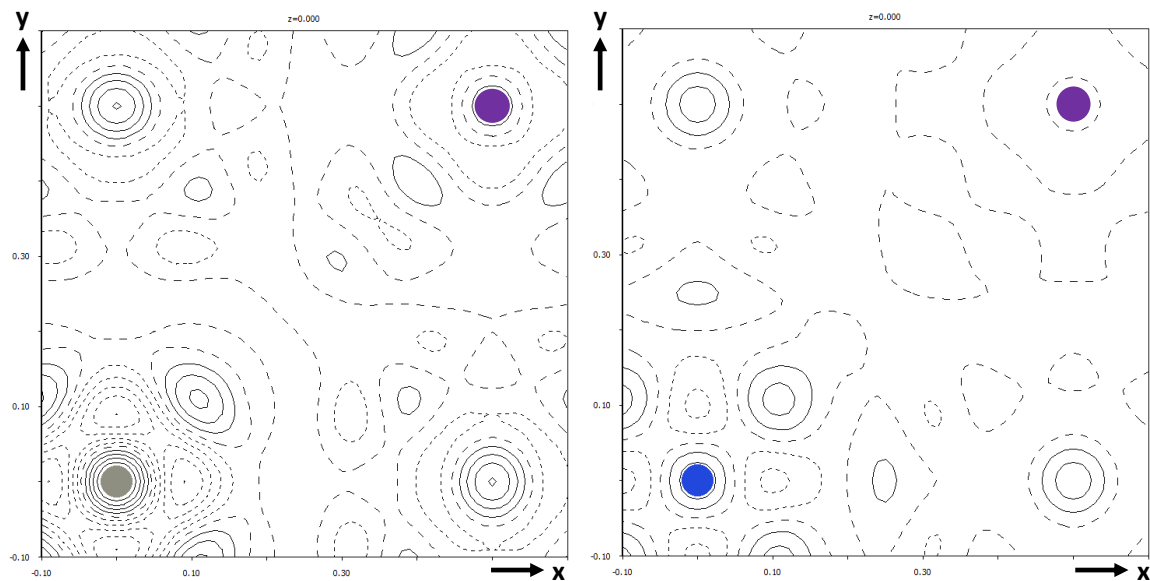


Figure 7 : Carte de Fourier-différence $z = 0$ pour l'affinement du cristal $x = 0.75$ pour la structure stannite (gauche) et pour la structure k sterite (droite).

Les traits pleins représentent les résidus positifs et les traits en pointillés représentent les résidus négatifs (contour $0.2 \text{ e}^- \cdot \text{ }^{-3}$). Le point gris correspond à la position de l'atome de Zn_{2a} , le point violet à la position de l'atome Sn_{2b} et le point bleu à la position de l'atome Cu_{2a} . On remarque une nette diminution des résidus avec la structure k sterite.

Comme cela a déjà été montré sur les cristaux purs CZTS/CZTSe, la meilleure solution est, là encore, la structure k sterite et que cette solution est valable pour la série, quelque soit le rapport de x . On constate que, même si la différence aux rayons X entre le cuivre et le zinc en condition de laboratoire est très faible, il est possible de déduire qu'il n'y a pas de zinc sur le site $2a$. Dans la suite du chapitre, nous allons affiner les données de diffraction avec la structure k sterite.

Maintenant que nous sommes sûrs que la structure k sterite permet d'obtenir une meilleure représentation de nos échantillons, il reste à valider ce modèle structural afin de vérifier que les positions des atomes sont compatibles avec les distances observées dans ce type de composé.

2.3.3. Etude des distances et valences de liaisons

Le calcul des distances et des valences de liaison est un moyen de valider un modèle structural pour vérifier que les positions des atomes soient compatibles avec les distances habituellement observées pour les chalcogénures. Nous allons donc étudier l'évolution des distances cations-anions et des valences de liaison en fonction de la teneur en sélénium dans nos matériaux.

La Figure 8 représente les valeurs des différentes distances entre cations et anions en fonction du rapport x . Nous voyons bien que les distances cations-anions décroissent de manière monotone avec la substitution du sélénium par le soufre. Nous pouvons donc affirmer que plus il y a de soufre dans la structure et plus les distances anion-cation deviennent courtes. On peut expliquer cette différence par la différence de taille entre l'atome de soufre et de sélénium ($\text{Se} > \text{S}$).

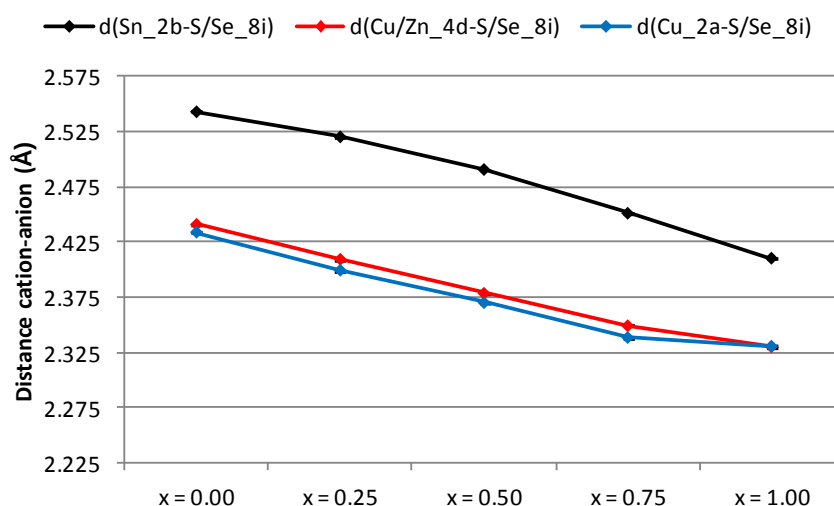


Figure 8 : Evolution des distances cation-anion en fonction du rapport x.
On remarque que les distances diminuent avec la substitution du sélénium par du soufre. Les écarts-types des différentes distances ne sont pas plus grandes que la largeur du point sauf dans le cas de x=1.

Nous pouvons aussi constater que les distances du cuivre en 2a et les anions et celles entre les cations en 4d et les anions ont des longueurs comparables. C'est tout à fait cohérent par rapport au fait que le site 2a soit occupé par du cuivre et le site 4d par un atome moyen entre le cuivre et le zinc.

Par la suite, nous nous sommes intéressés au calcul des valences de liaisons qui demeurent un très bon indicateur pour savoir si les longueurs de liaisons dans le cristal sont « acceptables » ou non. La valence de l'atome i (V_i) revient à calculer la somme de toutes les valences de la liaison i et j (v_{ij}) :

$$\sum_j v_{ij} = V_i \text{ et } v_{ij} = e^{\frac{R_{ij}-d_{ij}}{b}}$$

La constante b est égale à 0.37 Å⁷ et R_{ij} représente le paramètre de valence de liaison entre les deux atomes provenant de données déterminées par Brese et al.⁸ Les paramètres de valence de liaison utilisés pour la détermination des valences sont les suivantes : $R_{Cu-S} = 1.811$ Å, $R_{Zn-S} = 2.09$ Å et $R_{Sn-S} = 2.399$ Å.

Dans le Tableau 6, nous remarquons que la valence de liaison des cations ne change pas dans la série malgré la variation du volume de la maille.

Tableau 6 : Récapitulatif des valences de liaisons des atomes des différents cristaux de la série stœchiométrique.

x (ciblé)	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00
Cu_{2c}	0.95	0.98	1	1.02	0.98
Cu_{4d}	0.93	0.96	0.98	0.99	0.98
Zn_{4d}	2.09	2.22	2.15	2.17	2.09
Sn_{2b}	3.87	3.83	3.84	3.89	3.88
Volume de maille (Å³)	368.40	355.03	342.01	328.39	319.62

Nous pouvons donc valider la résolution structurale effectuée et affirmer que les distances cations-anions sont « acceptables » compte tenu de la position des atomes dans la maille et que les positions atomiques sont donc correctes.

2.4. Conclusion

Dans cette partie, nous avons pu constater qu'il était possible de faire la différence entre les deux structures stannite et k sterite qui ont été proposées dans la littérature pour décrire les composés CZTSSe. Nous pouvons donc en conclure que la meilleure solution correspond bien à la structure Dis-KS.

Cette conclusion se vérifie tout au long de la solution solide. L'affinement avec la structure k sterite permet un meilleur accord ainsi qu'une diminution des extrema de la carte de Fourier-différence et une homogénéisation des facteurs de déplacement atomique par comparaison à la structure stannite. Nous sommes donc en présence d'une solution solide isostructurale pour l'ensemble des échantillons respectant la formule suivante $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ qui adopte le modèle structural k sterite. Cette conclusion est également vraie pour les échantillons déficitaires en cuivre. Le site $2a$ n'est occupé que par du cuivre ce qui réfute totalement l'existence d'un désordre cuivre/zinc sur ce site.

De plus, en s'intéressant aux angles des deux tétraèdres autour du cuivre dans la structure k sterite pour le cristal issu de S50L, le cuivre se retrouve avec deux environnements différents pour les deux sites cristallographiques du cuivre ($2a$ et $4d$). D'après la variance de l'angle de liaison, on remarque alors que le tétraèdre du cuivre $4d$ est moins distordu (variance des angles de liaison : $\sigma^2 = 8.4 \text{ deg.}^2$) que celui du cuivre $2a$ ($\sigma^2 = 2.4 \text{ deg.}^2$). La variance de liaison (σ^2) est calculée par la formule : $\sigma^2 = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^4 (\phi_i - \phi_0)^2$ avec ϕ_i correspondant à l'angle de liaison i et ϕ_0 , l'angle de liaison idéal pour un tétraèdre (109.28°). Plus la valeur de σ^2 s'éloigne de 0 et plus le tétraèdre est distordu. Cette différence de σ^2 doit engendrer des différences en diffraction. On peut donc comprendre pourquoi les deux sites sont différenciables par diffraction alors même que la différence cuivre / zinc est faible.

Etant donné que la question du choix du modèle structural entre la structure k sterite et stannite a été résolu, nous allons étudier l'évolution de la microstructure de la solution solide afin de déterminer si la nature des anions influence la taille des cristallites et des microdéformations de l'échantillon.

3. Microstructure

En diffraction des rayons X sur poudre, le profil des raies dépend de plusieurs contributions : l'optique du diffractomètre, la distribution en longueur d'onde et l'échantillon. Il est donc tout à fait possible d'extraire des informations sur la microstructure des échantillons (taille de cristallite et microdéformation) par une analyse des paramètres de profil. Par contre, la condition nécessaire pour conduire cette analyse est que la contribution de l'instrument soit au maximum du même ordre de grandeur que celle de l'échantillon.

3.1. Microstructure issue du diffractomètre de laboratoire

Tout d'abord, nous avons étudié la microstructure de la série grâce au diffractomètre de laboratoire D8. Dans un premier temps, nous allons vérifier, grâce à l'échantillon $x = 0.5$ stœchiométrique refroidi lentement (S50L), si le diffractomètre est suffisant pour obtenir la microstructure de la série d'échantillons stœchiométriques.

Le Tableau 7 représente les paramètres importants issus de l'affinement de la structure et des paramètres de profil de cet échantillon par la méthode de Rietveld.

Tableau 7 : Données d'affinement de l'échantillon S50L.

a (Å)	c (Å)	Taille des cristallites (nm)	Microdéformation (%)	GOF	Rwp
5.56214(6)	11.0856(2)	950(70)	5.6(3)	1.46	27.00

Nous pouvons observer que, bien que le GOF soit bas, le facteur résiduel Rwp est élevé (> 20). L'affinement ne permet donc pas de d'expliquer correctement le profil expérimental.

Ce phénomène s'observe également sur le diagramme (voir Figure 9). Le profil issu de l'affinement avec les paramètres fondamentaux ne permet pas d'expliquer de manière correcte les largeurs expérimentales. Les résidus issus de la différence entre le diagramme expérimental et le profil de l'affinement sont élevés.

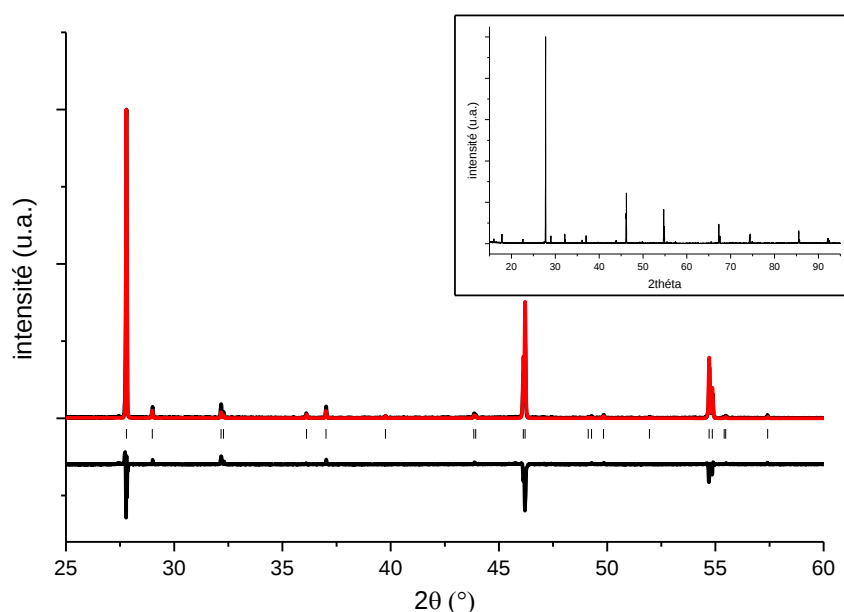


Figure 9 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de l'échantillon S50L obtenu sur le diffractomètre D8. Le diagramme expérimental apparaît en noir, le profil est en rouge et en dessous on retrouve les différents pics (hkl) ainsi que le résidu entre la partie expérimentale et le profil obtenu par l'affinement.

Nous pouvons également noter que la taille des cristallites obtenue lors de cet affinement est supérieure à celle obtenue avec l'échantillon LaB_6 (791 nm, cf. chapitre 2). Cela veut donc dire que l'on atteint la limite de ce qui est observable de manière significative avec ce diffractomètre. Nous ne sommes donc pas capables d'obtenir une valeur fiable pour la taille de cristallites. Les microdéformations sont, quant à elles, supérieures à celles obtenues pour

l'échantillon LaB_6 (2.62 %, cf. chapitre 2). Cette valeur est donc plus fiable. Cependant, sans une valeur fiable pour les tailles de cristallites, l'étude de la microstructure n'est pas possible.

Il n'est donc pas nécessaire de pousser plus loin l'étude de la microstructure sur les autres échantillons avec ce diffractomètre. Les échantillons sont très bien cristallisés, la contribution de cet instrument à la largeur des raies est trop grande par rapport à celle de l'échantillon. L'utilisation d'un autre diffractomètre est donc essentielle afin de limiter encore plus la contribution liée à l'instrument.

3.2. Microstructure issue du diffractomètre du synchrotron Soleil

Avec le diffractomètre de poudre de la ligne CRISTAL du synchrotron Soleil, la contribution de l'instrument à la largeur des raies est extrêmement faible notamment grâce à la faible largeur spectrale du faisceau et à sa très faible divergence angulaire dans le plan vertical (cf. chapitre 2). Nous avons acquis les diagrammes de tous les échantillons de la série sur ce diffractomètre et allons à présent les commenter.

Nous allons nous intéresser en premier lieu à l'évolution des microdéformations au sein de la solution solide pour des échantillons ayant subi des refroidissements lents et des trempes. La Figure 10 représente les microdéformations de tous les échantillons acquis au synchrotron. Nous remarquons que les échantillons trempés ont systématiquement plus de microdéformations que les échantillons refroidis lentement. Ce comportement peut s'expliquer par un niveau de désordre dans le matériau maximal pour un échantillon trempé. Cela pourrait se traduire par des différences de contraintes au niveau des liaisons dans la maille et donc engendrer des microdéformations dans le matériau bien plus importantes que pour un échantillon refroidi lentement (présentant un niveau de désordre moindre).

Si nous regardons ensuite la différence de microdéformations entre l'échantillon $x = 1$ (CZTS) et $x = 0$ (CZTSe), l'échantillon pur sélénium présente plus de microdéformations que l'échantillon pur soufre. Si l'on considère la différence de caractère iono-covalent (« mollesse ») des liaisons avec le soufre et le sélénium. Les liaisons avec le sélénium étant plus « molles » que celles avec le soufre, on peut alors faire l'hypothèse qu'il va y avoir de légères distorsions locales autour du sélénium, engendrées par la distribution du cuivre et du zinc sur le site $4d$, se traduisant par une augmentation des microdéformations. Alors que dans le cas d'une structure pure soufre, du fait de la « rigidité » des liaisons avec le soufre, celles-ci vont beaucoup plus bloquer le système engendrant moins de microdéformations.

Si l'on s'intéresse désormais à l'évolution des microdéformations en fonction du rapport x , on remarque qu'il y a une réelle différence de microdéformations d'un échantillon à l'autre. Les microdéformations sont du même ordre de grandeur pour $x = 0.25$ et $x = 0.75$ et minimales pour $x = 0.5$. Si l'on reprend l'hypothèse présentée plus haut, on peut comprendre que les microdéformations soient minimales pour un échantillon avec 50% de soufre et sélénium, les contraintes ayant plus de facilité à se relaxer que dans le cas d'un échantillon avec $x = 0.25$ ou $x = 0.75$. Cette hypothèse permet également d'expliquer pourquoi les microdéformations de l'échantillon $x = 0.75$ sont plus importantes que celles de l'échantillon $x = 0.25$ avec un refroidissement équivalent. Pour l'échantillon $x = 0.75$ refroidi lentement, les liaisons avec le sélénium sont fortement contraintes par celles du soufre.

Micro-déformation (%)

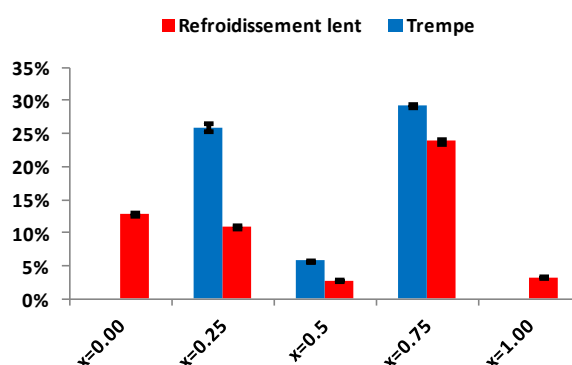


Figure 10: Evolution des microdéformations des échantillons de la série obtenues grâce au synchrotron Soleil. Les microdéformations sont minimales pour $x=0.5$ et plus importantes pour $x = 0.25$ et $x = 0.75$ avec également des valeurs faibles pour les deux pôles CZTS et CZTSe. Les échantillons trempés sont aussi systématiquement plus microdéformés.

Intéressons nous à présent, aux tailles des cristallites des différents échantillons reportées sur la Figure 11. Il devient beaucoup plus difficile de différencier les échantillons trempés et refroidis lentement : il n'y a pas de réelles différences comme c'est le cas pour les microdéformations. Cette constatation est également vraie si l'on regarde l'évolution de la taille des cristallites avec le rapport x, il n'y a pas de différence entre les différents échantillons à l'exception de l'échantillon $x = 0.5$ qui présente des tailles de cristallites particulièrement grandes pour le refroidissement lent. Par contre, nous n'avons pas de réelles explications qui permettraient d'interpréter cette différence. Néanmoins la taille des grains n'impacte pas la qualité cristalline du composé. Confirmée sur les clichés MEB, dont les grains présentent de belles facettes.

Taille des cristallites (nm)

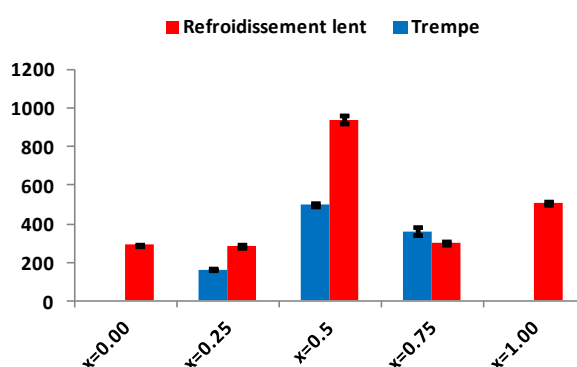


Figure 11 : Evolution des tailles de cristallites des échantillons de la série obtenues grâce à la haute résolution des diagrammes de poudres mesurés au synchrotron Soleil. Les tailles de cristallites semblent constantes tout au long de la série avec une exception pour l'échantillon $x = 0.5$ qui dispose d'une plus grande taille de cristallites.

Notons qu'une corrélation semble exister pour l'échantillon refroidi lentement, pour une composition anionique intermédiaire $x = 0.5$: les microdéformations sont minimales tandis que la taille des cristallites est maximale.

3.3. Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié la microstructure de la solution solide de $x = 0.0$ à $x = 1.0$ pour les deux types de refroidissements par diffraction des rayons X sur poudre. Pour obtenir ces résultats, nous avons été obligés d'utiliser les diagrammes obtenus au synchrotron afin de minimiser la contribution de l'instrument sur la largeur des différents pics des diagrammes. Grâce à cette étude, nous avons également pu voir que les microdéformations sont affectées par la nature de l'anion : microdéformation minimale pour $x = 0.5$, plus importante pour $x = 0.25$ et $x = 0.75$. L'ordre au sein du matériau limite également les microdéformations dans le matériau. La substitution anionique ou le refroidissement du composé ne semble par contre pas affecter la taille des cristallites même si l'échantillon $x = 0.5$ semble avoir de très grandes tailles de cristallites sans explication particulière.

Après avoir étudié la solution solide pour des échantillons stœchiométriques dans sa globalité, nous allons maintenant nous intéresser à l'effet de la substitution du soufre par du sélénium pour des échantillons déficitaires en cuivre. Pour cela, nous allons réaliser une étude de la composition de ces échantillons par analyse EDX.

4. Effet de la substitution du soufre par du sélénium sur la composition cationique

Nous allons nous intéresser à l'effet de la substitution du sélénium par du soufre sur la composition globale de l'échantillon et plus particulièrement sur sa tolérance à l'écart à la stœchiométrie. Dans cette partie, nous allons également aborder l'impact du recuit sur la composition.

4.1. Ecart à la stœchiométrie

L'écart à la stœchiométrie est un sujet qui a déjà été abordé par Léo Choubzac durant sa thèse. Il s'est notamment focalisé sur la limite de stabilité de l'écart à la stœchiométrie par des substitutions de type $A/B/A+B$ pour les échantillons purs soufre CZTS et purs sélénium CZTSe seulement.

Pour ma part, j'ai voulu compléter cette étude en travaillant sur toute la solution solide pour des échantillons ayant une composition visée $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{1.15}\text{SnQ}_4$ donc de type A, afin d'étudier l'impact de la substitution du soufre par du sélénium sur la tolérance de l'échantillon à l'écart à la stœchiométrie.

La Figure 12 représente le diagramme ternaire sur lequel les compositions moyennes obtenues après analyse EDX des différents échantillons ont été reportées : en gris, la zone de stabilité des échantillons pauvres en cuivre et riches en zinc pour CZTS (gris foncé) et CZTSe (gris clair) déterminée précédemment par l'équipe.

Bien que les échantillons aient été synthétisés pour avoir le même écart à la stœchiométrie, ($\text{Cu}_{1.7}\text{Zn}_{1.15}\text{SnQ}_4$) excepté l'échantillon A100 qui a été visé $\text{Cu}_{1.78}\text{Zn}_{1.18}\text{SnS}_4$, il y apparaît une réelle différence de composition déterminée par l'analyse EDX pour les différents échantillons. Un

échantillon $x = 0.25$ supportera mieux l'écart à la stœchiométrie qu'un échantillon $x = 0.75$ (voir Figure 12). Nous pouvons donc affirmer que plus la teneur en sélénium augmente dans le matériau, plus il va être facile de s'éloigner de la stœchiométrie. Ceci complète l'étude précédente qui avait montré une zone de stabilité beaucoup plus importante pour les purs séléniums que pour les purs sulfures. Par contre, les échantillons qui ont pourtant été visés de type A présentent systématiquement un déficit en étain en plus du déficit en cuivre et de l'excès en zinc (correspondant au type A+B). Il est donc difficile d'obtenir des échantillons respectant la substitution seulement type A (déficit en cuivre et excès en zinc mais stœchiométrique en étain).

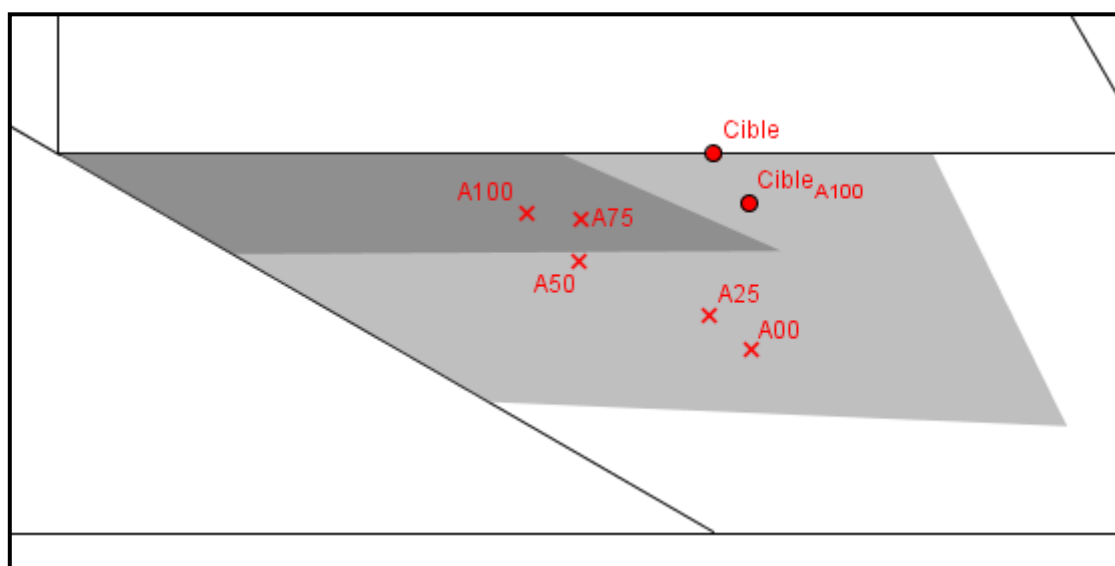


Figure 12 : Diagramme ternaire de la zone correspondant aux substitutions de types A/B/A+B avec les différents échantillons visés.

Les croix représentent les moyennes des différents points obtenus et les cercles les compositions ciblées. On remarque alors que plus la teneur en sélénium augmente plus la composition s'écarte de la stœchiométrie.

En considérant que la masse pesée et insérée dans le tube lors de la synthèse correspond bien à la composition visée pour les échantillons de type A, il devrait inévitablement y avoir des phases secondaires comme Cu_2Q , ZnQ , SnQ_2 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$). Pourtant, celles-ci ne sont pas observées, ni en diffraction des rayons X, ni sur clichés MEB en mode BSE.

Il est arrivé à plusieurs reprises que des échantillons qui ne présentaient pas de phases secondaires sur le diagramme de diffraction des rayons X ou sur le cliché MEB en mode BSE n'aient pas pu être analysés par spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN). Cette technique est notamment sensible aux échantillons paramagnétiques qui peuvent élargir le signal au point de perdre totalement les informations sur le spectre. Il est clair que des impuretés peuvent être présentes sans que l'on soit capable de les distinguer notamment par EDX. Ceci montre que même s'il n'a pas été possible de mettre en évidence de telles impuretés, elles doivent être présentes en faibles concentrations.

Dans la partie suivante, nous allons étudier l'impact du recuit à haute température. Celui-ci pourrait avoir un effet sur la composition de l'échantillon et peut-être même permettre de faire croître les phases secondaires qui n'étaient pas visible avant le recuit du fait de la faible taille des particules.

4.2. Effet du recuit

Etant donné que le recuit à haute température permet d'améliorer la cristallinité de la phase CZTSSe dans quelques cas, il n'y a pas de raisons particulières qui empêcheraient le même comportement pour les phases secondaires présentes dans l'échantillon avant le recuit. Afin d'étudier l'impact du recuit à haute température sur la composition de l'échantillon et sur les phases secondaires, nous allons comparer un échantillon avant et après un recuit à 750°C en le pastillant.

La Figure 13a donne l'exemple d'un échantillon $x = 0.5$ visé de type A ($\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{1.15}\text{SnS}_2\text{Se}_2$) qui présente une grande différence entre la composition visée et la composition réelle (voir le point d'analyse A50 sur la Figure 12). Comme dit précédemment, il se pourrait que cet échantillon comporte des phases secondaires pour expliquer cette différence de composition. Sur le cliché MEB en mode BSE, il est difficile de voir d'autres phases que celles de CZTSSe. Pourtant, il est clair que la masse pesée pour cet échantillon ne conduit pas à la composition déterminée par EDX. Par contre, après pastillage et un recuit à 750°C en suivant le protocole de première synthèse, alors que la composition de la phase CZTSSe n'a pas été modifiée, le cliché MEB en mode BSE (voir Figure 13b) présente des phases secondaires observables. Cela signifie donc que le recuit a permis une agglomération/coalescence des phases secondaires.

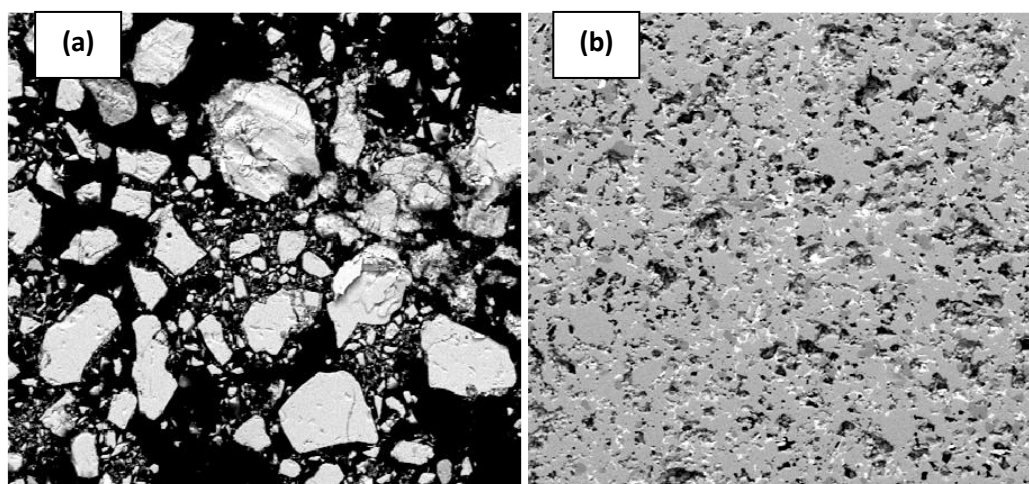


Figure 13 : Image MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon de type A $x = 0.5$ avant recuit (a) et après recuit (b).

On remarque que le recuit a permis la croissance des différents cristaux dont les phases secondaires qui ne sont pas visibles dans le cas (a) mais dans le cas (b) sont visibles en mode BSE. Les zones gris foncé correspondent à $\text{Zn}(\text{S},\text{Se})$, les zones grises correspondent à CZTSSe et les zones blanches à $\text{Cu}_2(\text{S},\text{Se})$.

Il apparaît donc clairement les échantillons déficitaires en cuivre contiennent des phases secondaires ayant des grains de trop petites tailles pour être observables. Cela permet d'expliquer l'écart entre la composition visée lors de la synthèse et la composition déterminée par l'analyse EDX. Pour la plupart de nos investigations, la présence de ces phases secondaires n'est pas problématique. Elle peut néanmoins le devenir notamment en spectroscopie RMN (voir plus haut). Pour avoir une investigation plus poussée des échantillons déficitaires en cuivre, voir le chapitre 4.

5. Conclusion générale

La conclusion principale de ce chapitre est que les échantillons forment une solution solide isostructurale dans tout le domaine de composition de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ à $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, décrite avec le modèle structural k sterite. Ceci rend la présence de zinc impossible sur le site cristallographique $2a$. L'évolution des paramètres de mailles en fonction de x nous a permis de définir une équation de régression linéaire « universelle » (pour un refroidissement donné) du paramètre a permettant de contrôler la valeur de x déterminée par EDX.

L'étude de la microstructure des composés de la série stœchiométrique a permis de mettre en lumière l'influence de la nature des anions dans la structure et du refroidissement de l'échantillon sur les microdéformations. Elles deviennent plus importantes pour des échantillons trempés et présentent un minimum au niveau de l'échantillon $x = 0.5$. La taille des cristallites, quant à elle, semble peu influencée par la nature des anions ou par le refroidissement même si, pour l'échantillon $x = 0.5$, des cristallites de taille maximale ont été observés sans que l'origine de cette particularité ait été  claircie.

Nous avons également étudié l'influence de la composition anionique sur les échantillons déficitaires en cuivre. Ceux-ci présentent un écart à la stœchiométrie d'autant plus grand que leur valeur de x est basse. Grâce à ces échantillons, nous avons également pu expliquer pourquoi nous n'étions pas capables d'observer des phases secondaires alors que la composition finale de l'échantillon était si différente de celle visée lors de la synthèse : des phases secondaires sont présentes mais sous forme de particules si fines que celles-ci deviennent très difficiles à observer en analyse EDX.

Après avoir étudié la solution solide et l'effet de la substitution anionique pour des échantillons déficitaires en cuivre, nous allons nous intéresser à l'environnement autour des atomes de cuivre, d'étain et de sélénium par spectroscopie RMN afin d'étudier l'ordre dans la structure en fonction de la vitesse de refroidissement du composé ou bien de la valeur de x .

6. Références du chapitre 3

1. Petricek, V., Dusek, M. & Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **229**, 345–352 (2014).
2. He, J. *et al.* Composition dependence of structure and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solid solutions: An experimental study. *Journal of Alloys and Compounds* **511**, 129–132 (2012).
3. Dimitrievska, M. *et al.* Multiwavelength excitation Raman scattering of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ($0 \leq x \leq 1$) polycrystalline thin films: Vibrational properties of sulfoselenide solid solutions. *Applied Physics Letters* **105**, 031913 (2014).
4. Choubrac, L. *Cristallochimie de composés dérivés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pour des applications photovoltaïques*. (Nantes: 2014).at <<http://www.theses.fr/2014NANT2010>>
5. Choubrac, L., Lafond, A., Paris, M., Guillot-Deudon, C. & Jobic, S. The stability domain of the selenide kesterite photovoltaic materials and NMR investigation of the Cu/Zn disorder in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe). *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 15088–15092 (2015).
6. Nateprov, A., Kravtsov, V. C., Gurieva, G. & Schorr, S. Single crystal X-ray structure investigation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* **49**, 423–426 (2013).
7. Brown, I. D. & Altermatt, D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **41**, 244–247 (1985).
8. Brese, N. E. & O'Keeffe, M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **47**, 192–197 (1991).

Chapitre 4 : Investigation de l'ordre à l'échelle locale par RMN

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique complétant très bien l'analyse structurale obtenue par diffraction. Cette dernière donne une information moyenne à longue distance sur la partie cristallisée du matériau alors que la RMN permet d'obtenir une information locale autour d'un atome qui sert de sonde. Le signal obtenu correspond alors à la somme de tous les atomes sondés de l'échantillon. Ces deux techniques sont donc complémentaires pour avoir une information globale sur l'échantillon.

La spectroscopie RMN présente plusieurs avantages :

- Non destructive.
- Technique de sonde locale.
- Sondes utilisées pour CZTSSe : ^{65}Cu , ^{67}Zn , ^{119}Sn et ^{77}Se .
- Informations obtenues correspondent à la somme de la réponse de chacun des atomes sondés.
- Elle permet d'obtenir des informations sur les phases cristallisées et non cristallisées.
- Signaux caractéristiques de CZTS et des impuretés très facilement différenciables.

Cette étude par RMN a été effectuée sur des échantillons homogènes et bien caractérisés par d'autres méthodes (Diffraction et analyse EDX) afin de pouvoir corréler les informations locales obtenues en RMN avec les informations structurales moyennes de la diffraction des rayons X et avec une bonne connaissance de la composition du matériau.

Dans ce chapitre je vais d'abord donner des détails sur les environnements des différents atomes sondés ainsi que quelques informations sur l'instrument puis je mettrai en parallèle les informations obtenues sur les échantillons CZTS et CZTSe avec celles obtenues sur les échantillons mixtes soufre/sélénium. Ensuite, j'aborderai l'évolution de la solution solide à travers la RMN de l'étain puis je comparerai cette série avec une autre série issue d'une synthèse colloïdale. Pour finir, je commenterai les autres analyses effectuées avec les sondes RMN Cu et Se.

1. Conditions expérimentales

Dans cette partie nous ne présenterons que des informations relatives aux acquisitions. Les généralités sur la technique RMN, sur les différentes interactions où encore des informations sur la RMN du solide seront présentées dans l'annexe 1.

Les spectres RMN ont été acquis avec un spectromètre 300 MHz Bruker Avance III avec une sonde CP-MAS 4 mm en utilisant systématiquement un champ de radiofréquence de 80 kHz. Toutes les acquisitions sur la sonde ^{65}Cu ont été effectuées en condition statique, en utilisant comme échantillon de référence CuCl à l'état solide. L'isotope 65 du cuivre (abondance naturelle 30.9 %) a été utilisé comme sonde puisque celui-ci possède un plus faible moment quadripolaire que l'isotope 63 (abondance naturelle 69.1 %), ce qui diminue la largeur des raies.

Les spectres ^{119}Sn ont quant à eux été acquis en condition MAS (12.693 – 12.732 kHz) avec comme échantillon de référence : Me_4Sn (0 ppm) et Ph_4Sn (-121 ppm par rapport à Me_4Sn) en référence secondaire. Sur cette sonde, nous avons utilisé comme séquence d'acquisition, la séquence écho de Hahn avec une durée d'impulsion τ allant de 0.57 à 1.9 ms. Afin d'augmenter la sensibilité des spectres ^{119}Sn , nous avons utilisé la séquence CPMG en condition MAS.^{1,2}

Lors des acquisitions avec la séquence CPMG, nous avons effectué 240 échos. Chaque écho à un temps d'acquisition τ_a variant entre 0.75 et 1.18 ms en fonction de la longueur de la FID. Pour synchroniser la vitesse du rotor avec les délais d'évolution, la fréquence MAS a été ajustée entre 12693 et 12732 Hz en fonction du temps d'acquisition. Pour s'assurer que les spectres soient quantitatifs, les temps entre les deux scans ont été systématiquement ajustés, nous avons donc un délai allant de 20 s (en raison d'une petite quantité de CuS) à 120 s. Le cuivre II qui est paramagnétique pose problème, il « tue » le signal RMN en élargissant énormément le spectre au point de ne plus pouvoir le différencier du bruit instrumental.

2. RMN du cuivre 65 (noyau quadripolaire)

Contrairement à l'étain, le noyau de ^{65}Cu a un spin supérieur à 1 (spin 3/2). Pour un composé dans lequel les Cu sont totalement ordonnés (sites 2a et 2c), les deux sites du cuivre sont différenciables. L'affinement de la structure à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal permet d'obtenir les valeurs des angles anion-cation-anion des deux sites du cuivre. Grâce à ces données, on remarque que le tétraèdre du cuivre 2c est moins distordu (variance de l'angle de liaison $\sigma_{\text{Cu}2a}^2$: 1.95 deg.² pour CZTSe et 1.54 deg.² pour CZTS) que celui du cuivre 2a (variance de l'angle de liaison $\sigma_{\text{Cu}2c}^2$: 6.31 deg.² pour CZTSe et 4.23 deg.² pour CZTS). En sachant que la variance des angles de liaison (σ^2) est un critère quantitatif pour définir la distorsion d'un tétraèdre, plus ce paramètre s'écarte de 0 et plus le tétraèdre s'écarte de l'idéalité (angles : 109.6°) (cf. chapitre 3).

Puisque des distorsions de tétraèdres vont impacter le gradient de champ électrique, la sensibilité de la réponse RMN du noyau ^{65}Cu à la différence de gradient de champ électrique conduit à la possibilité de différencier les deux sites du cuivre. En décomposant le spectre d'un échantillon CZTS refroidi lentement donc avec un faible désordre Cu / Zn, on remarque qu'il y a deux raies de même intensité et de même paramètre d'asymétrie du gradient (η_Q) (égal à 0 car il y a une symétrie d'axe 4) mais avec des valeurs de constante de couplage quadripolaire (C_Q) et d'anisotropie de déplacement chimique (δ_{aniso}) différentes. La raie la plus large correspond au site tétraédrique le plus distordu, le site 2a et l'autre raie correspond au site 2c (cf. Figure 1).³

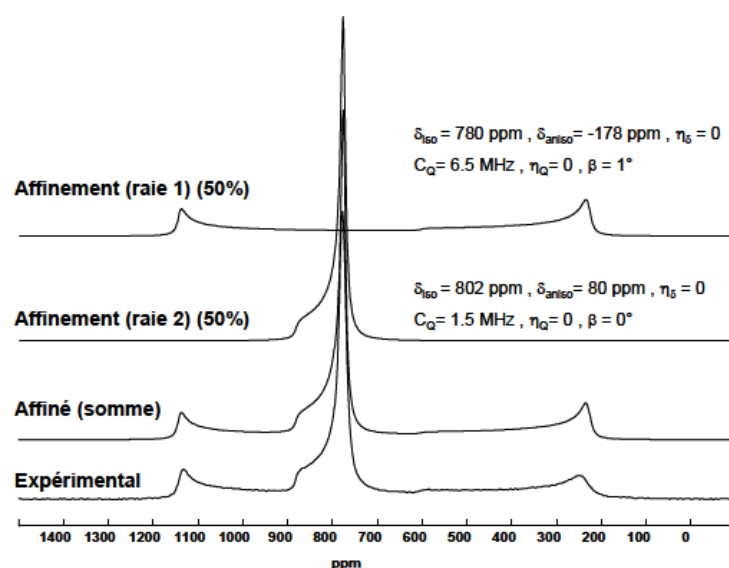


Figure 1 : Spectre ^{65}Cu d'un échantillon stœchiométrique CZTS refroidi lentement ainsi que la décomposition des deux raies (acquis à 7 T).³

La raie 1 correspond au site tétraédrique 2a, la raie 2 au site 2c. Le spectre affiné correspond à la somme des deux raies.

Un échantillon CZTSe refroidi lentement présente également deux raies correspondant aux sites 2a et 2c mais la différence de gradient électrique et d'anisotropie de déplacement chimique est un peu moins marquée : $C_Q = 1.5 \text{ MHz}$ / $\delta_{\text{aniso}} = 95 \text{ ppm}$ pour 2c et $C_Q = 5.5 \text{ MHz}$ / $\delta_{\text{aniso}} = -183 \text{ ppm}$ pour 2a contre $C_Q = 1.5$ et 6.5 MHz / $\delta_{\text{aniso}} = 80$ et -178 ppm respectivement pour un échantillon CZTS (voir Figure 2).³ Il se trouve que les tétraèdres d'un échantillon CZTSe sont un peu plus distordus que ceux d'un échantillon CZTS, $\sigma_{\text{Cu}2a}^2$ passe de 4.23 deg.^2 à 6.31 deg.^2 et $\sigma_{\text{Cu}2c}^2$ passe 1.54 deg.^2 à 1.95 deg.^2 , il est alors normal qu'il y ait moins de différences de gradient électrique entre les deux sites pour l'échantillon CZTSe.

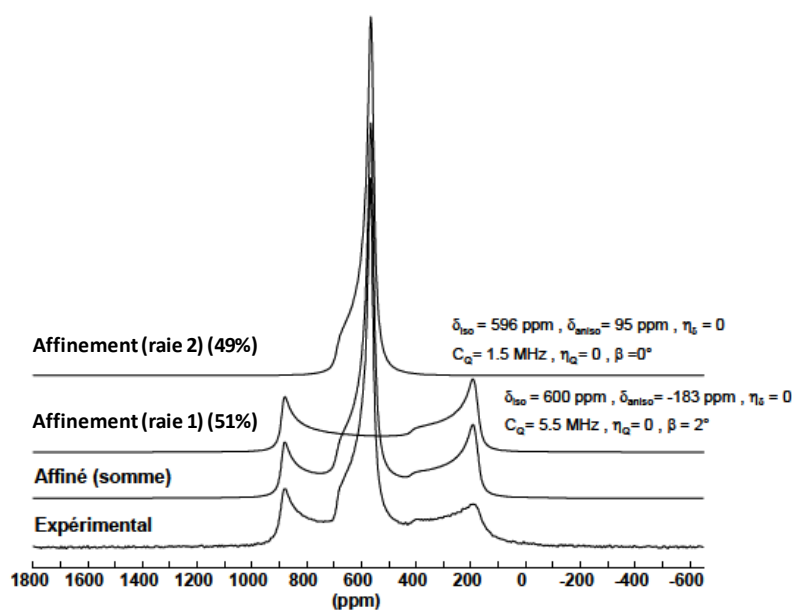


Figure 2 : Spectre ^{65}Cu d'un échantillon stœchiométrique CZTSe ainsi que la décomposition des deux raies (acquis à 7 T).³

La raie 1 correspond au site tétraédrique 2c, la raie 2 au site 2a. Le spectre affiné correspond à la somme des deux raies.

Le spectre d'un échantillon mixte soufre-sélénium comporte bien les deux raies. Mais celles-ci présentent une distribution de gradients de champ rendant presque impossible la différenciation des deux sites du cuivre (voir Figure 3). Pourtant, cet échantillon a été refroidi lentement favorisant l'ordre cationique. Cela veut dire que la substitution d'une partie du soufre par du sélénium (première sphère de coordination du cuivre) distord de manière bien plus importante les tétraèdres du cuivre que les cations situés sur la deuxième sphère de coordination peuvent le faire. D'ailleurs pour les échantillons mixtes S / Se, les variances des angles de liaison sont plus importantes que dans les cas de CZTS ou CZTSe, σ_{Cu2a}^2 est égale à 8.05 / 8.54 / 7.31 deg.² et σ_{Cu2c}^2 est égale à 1.89 / 2.40 / 1.82 deg.² pour $x = 0.25$ / 0.50 / 0.75 respectivement.

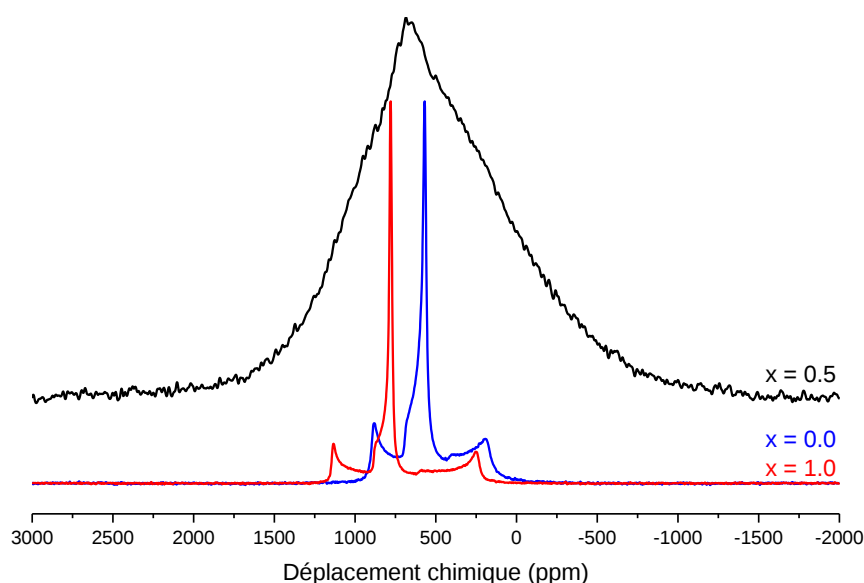


Figure 3 : Spectre ^{65}Cu d'un échantillon mixte soufre/sélénium S50L (acquis à 7 T) comparé aux spectres des échantillons CZTS et CZTSe.

Les deux raies des sites du cuivre ne sont plus discernables du fait d'une augmentation de la distribution de gradients de champ.

On peut également étudier l'effet du refroidissement grâce au spectre ^{65}Cu puisqu'un échantillon trempé, augmentant le désordre cuivre-zinc, présente une distribution de gradients de champ et de déplacements chimiques élargissant les deux raies composant le spectre (voir Figure 4).³

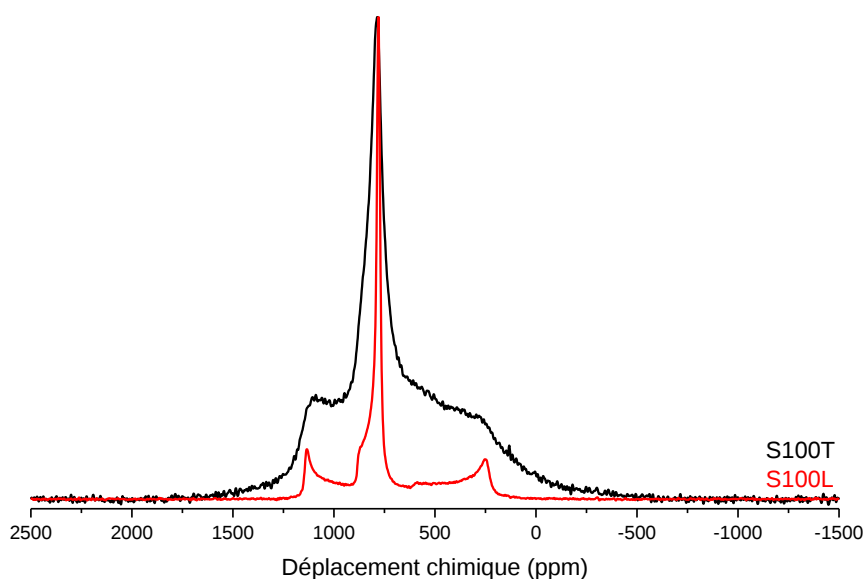


Figure 4 : Comparaison du spectre ^{65}Cu d'un échantillon CZTS refroidi très rapidement avec le spectre d'un échantillon CZTS refroidi lentement (acquis à 7 T).
Les deux raies sont plus larges dans le cas du spectre de l'échantillon refroidi très rapidement par rapport à celui de l'échantillon refroidi lentement.

Il est alors difficile d'obtenir des informations supplémentaires grâce à la RMN du cuivre ^{65}Cu . Nous allons donc nous tourner vers une autre sonde RMN : l'étain 119 afin de regarder l'environnement local autour de celui-ci et de pouvoir avoir des informations sur les désordres anionique et cationique.

3. RMN de l'étain 119

La RMN de l'étain 119 en condition MAS permet de s'affranchir de l'anisotropie de déplacement chimique. Comme l'étain est un atome lourd, les atomes situés au-delà de la première sphère de coordination vont avoir un impact observable sur l'interaction de déplacement chimique. En sondant l'étain on obtient donc des informations provenant de l'environnement de cet atome : les anions (1^{ère} sphère de coordination) et les cations (2^{ème} sphère de coordination).

3.1. Spectres des échantillons CZTS et CZTSe

Le signal RMN résulte de la somme des signaux de chaque noyau. Tous les atomes d'étain, d'un échantillon CZTS refroidi lentement, ont le même environnement jusqu'aux deuxièmes voisins : le spectre RMN de l'étain présente donc une raie unique à -122 ppm. Cette raie est relativement symétrique. Cet atome d'étain a un environnement qui correspond à la structure kèsterite ordonnée à l'échelle locale (voir Figure 5).³

Pour le spectre d'un échantillon CZTSe refroidi lentement, il y a également une raie unique à une position de -593 ppm mais plus large que celle de l'échantillon CZTS.³ Ce décalage de déplacement chimique est engendré par la substitution du soufre par du sélénium qui modifie fortement l'environnement chimique autour de l'étain. La différence de largeur de raie est attribuée à une différence de caractère iono-covalent de liaison entre Sn-S et Sn-Se. Les liaisons

avec le sélénium sont plus « molles » que celles avec le soufre ce qui augmente la distribution de déplacements chimiques (cf. Figure 5).

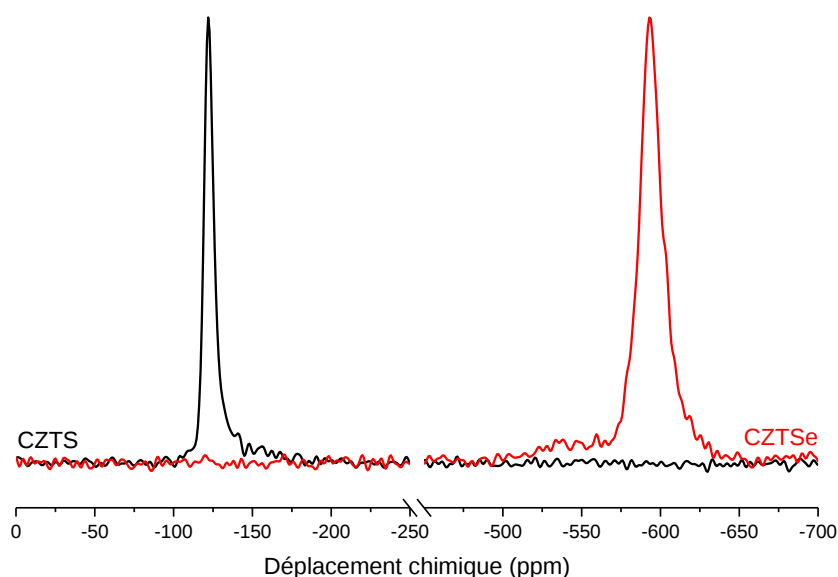


Figure 5 : Superpositions des spectres des échantillons CZTS refroidi lentement (noir) et de l'échantillon CZTSe refroidi lentement (rouge).

La substitution du soufre par du sélénium modifie grandement l'environnement de l'étain ce qui se traduit sur le spectre par une grande différence de déplacement chimique et un élargissement de la raie.

Un désordre dans le matériau contribue très fortement à l'élargissement des raies RMN. La contribution la plus importante à la largeur des raies est le désordre cationique. Dans la structure k sterite, les défauts de l'antisite Cu/Zn dans les plans $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$ sont la principale source de désordre, en raison de la faible énergie de formation des complexes de défauts $[Zn_{Cu} + Cu_{Zn}]$,^{4,5} Ce désordre devrait donc diminuer avec un recuit à une température au-dessus de la transition Cu/Zn suivi d'un refroidissement lent du composé. L'effet du refroidissement lent sur le spectre RMN de l'étain 119 a été étudié dans la thèse de Léo Choubac pour le composé CZTS.³ Deux échantillons ayant subi des refroidissements différents ont été comparés. L'un a été trempé afin de favoriser le désordre cationique dans le matériau tandis que l'autre a été refroidi lentement. Les spectres RMN normalisés correspondant à ces deux traitements thermiques sont superposés sur la Figure 6. Le spectre de l'échantillon trempé présente une raie unique plus large et bien plus asymétrique que celle de l'échantillon refroidi lentement.⁶ On peut noter également que la raie est légèrement décalée par rapport à la position correspondant à l'échantillon refroidi lentement. Cela correspond à une distribution de déplacements chimiques isotropes liée à des modifications de l'environnement autour de l'étain. Le signal à -122 ppm correspond au signal de l'étain dans la structure CZTS totalement ordonnée, tout écart à cette position représente une modification de l'environnement autour de l'étain. C'est pour cela que la valeur de l'intensité du signal RMN à -122 ppm est très faible sur le spectre de l'échantillon trempé. En outre, la RMN du ¹¹⁹Sn a également confirmé que les échantillons stœchiométriques CZTS contiennent toujours une fraction de désordre Cu / Zn et ce, quelle que soit la vitesse de refroidissement.

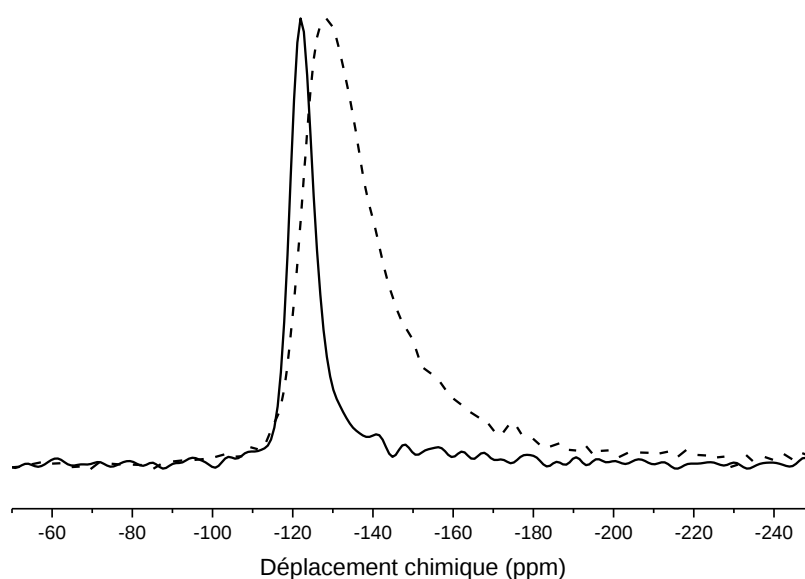


Figure 6 : Superpositions des spectres normalisés des échantillons CZTS refroidis lentement (noir) et trempé (trait pointillé).

Plus le refroidissement est rapide et plus la distribution de déplacements chimiques est large, ceci traduit une augmentation du désordre dans le plan Cu/Zn.

3.2. Spectres des échantillons mixtes soufre/sélénium

Afin de construire les spectres des échantillons CZTS_{1-x}Se_x, il a été nécessaire de se limiter aux 10 premiers échos de la séquence d'acquisition CPMG pour qu'il n'y ait pas de distorsions engendrées par des différences de temps de relaxation (T_2) (cf. annexe 1).

3.2.1. Principe de l'analyse des échantillons : exemple S50L

Pour voir l'effet de la substitution du soufre par du sélénium, nous allons dans un premier temps, analyser le spectre d'un échantillon mixte soufre/sélénium $x = 0.5$ refroidi lentement. La comparaison du spectre S50L et des spectres des échantillons CZTS et CZTSe est montrée sur la Figure 7. On remarque tout d'abord que le signal de l'échantillon S50L se situe entre les raies des échantillons CZTS et CZTSe. On observe ensuite une première différence notable : le spectre de l'échantillon mixte est composé de plusieurs raies, espacées d'environ 90 ppm, contrairement aux deux autres échantillons purs. Etant donné que cet espacement est constant, il est logique d'attribuer ces raies aux différents tétraèdres possibles $[\text{SnS}_n\text{Se}_{4-n}]_{\text{td}}$ ($0 \leq n \leq 4$) entre $[\text{SnS}_4]_{\text{td}}$ et $[\text{SnSe}_4]_{\text{td}}$. Dans la suite, les différents tétraèdres seront nommés par T_n où n représente le nombre d'atomes de soufre autour de l'atome d'étain (cf. Figure 8). Sur le spectre S50L, on observe donc 5 raies qui correspondent aux 5 tétraèdres possibles T₀, T₁, T₂, T₃ et T₄. Cela veut donc dire qu'il y a une distribution anionique. Si l'on compare la raie T₄ de l'échantillon CZTS (associée aux tétraèdres T₄ ne comportant que du S sur les sommets) à celle de S50L, on voit que la position de la raie se déplace de -122 ppm pour l'échantillon pur soufre à -178 ppm pour S50L. Cet écart de déplacement chimique provient de la variation de l'environnement moyen autour de cet atome, uniquement liée à la différence de paramètre de maille entre les deux composés.

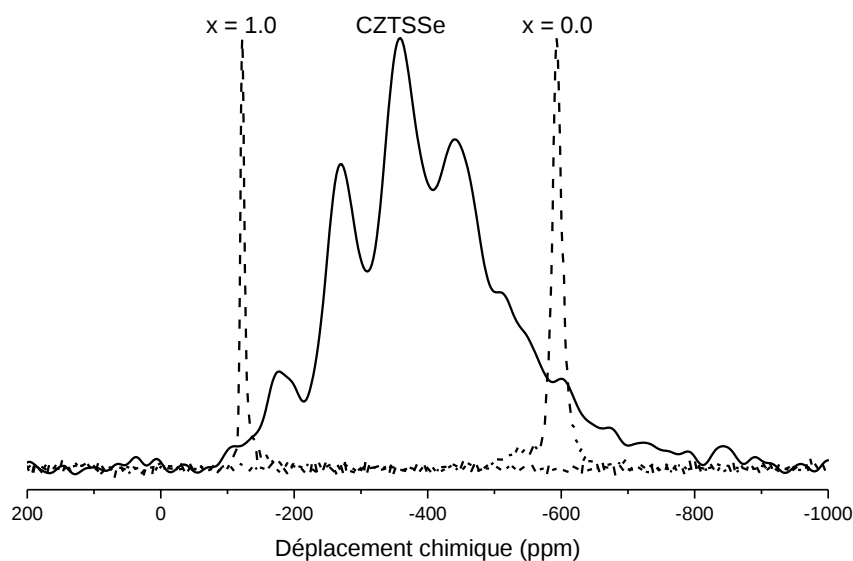


Figure 7 : Spectre ^{119}Sn d'un échantillon $x = 0.5$ refroidi lentement avec, en pointillés, les spectres des échantillons pur soufre $x = 1.0$ et pur sélénium $x = 0.0$.

Le spectre de S50L présente plusieurs raies qui se situent entre les deux extrêmes CZTS et CZTSe. Il est à noter également que la surface des raies de S50L est bien plus importante que celle des raies de CZTS / CZTSe.

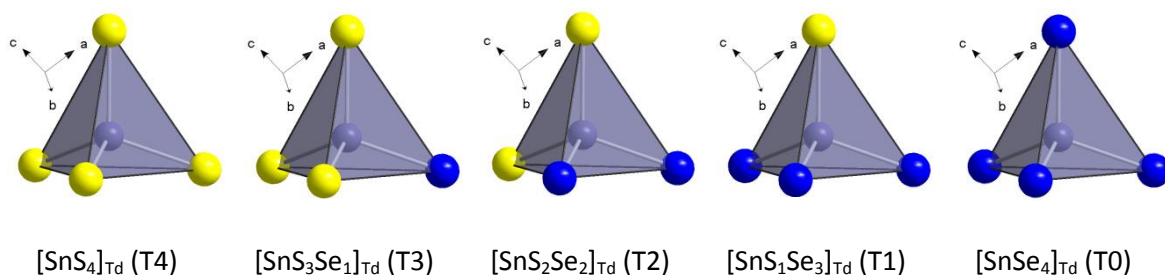


Figure 8 : Différents tétraèdres autour de l'étain (première sphère de coordination) : en jaune les atomes de soufre, en bleu les atomes de sélénium.

On peut remarquer également que l'asymétrie ainsi que la largeur de la distribution des différentes raies du spectre S50L sont bien plus importantes que celles des échantillons purs. Il est important de rappeler que les 3 échantillons comparés ici ont subi des refroidissements équivalents. On peut donc raisonnablement supposer qu'ils présentent le même degré d'ordre cationique. Pour l'échantillon S50L, chaque tétraèdre individuel voit de légères distorsions géométriques engendrées par les autres tétraèdres dans la structure. Il est donc normal que les 5 raies, correspondant aux 5 types de tétraèdres différents, présentent une largeur de distribution de raie plus importante que celles des échantillons purs ne comportant qu'un seul type de tétraèdres.

3.2.1.1. Décomposition du spectre

La méthodologie décrite ci-dessous suppose que les échantillons soient homogènes. La méthode de décomposition du spectre RMN est présentée dans l'annexe 1. La décomposition des spectres a été effectuée grâce au logiciel CasaXPS⁷. Nous avons utilisé pour ces décompositions une fonction pseudo-Voigt $\text{LF}(\alpha, \beta, \omega, m)$ (cf. annexe 1). Les valeurs des paramètres de la fonction LF ont été fixés aux valeurs suivantes $\beta = 1.0$ (profil sans asymétrie du côté des déplacements chimiques croissants), $\omega = 50$ ppm (étendue totale de la raie à prendre

en compte pour la décomposition) et $m = 50$ ppm (largeur de la raie). Le paramètre α n'est pas fixe, il varie de 0.3 à 0.7 en fonction de l'asymétrie du profil du côté des déplacements chimiques décroissants.

Grâce à cette décomposition du spectre ^{119}Sn , nous pouvons obtenir des informations sur la 1^{ère} sphère de coordination de l'étain (anions) et sur la 2^{ème} sphère de coordination (cations) de la structure CZTS.

L'affinement de la position et de l'aire de chacune des différentes composantes du spectre a permis d'obtenir les valeurs d'intensités relatives $I(n)$ des différentes raies du spectre de l'échantillon S50L (cf. Figure 9). Les valeurs d'intensités relatives sont les suivantes : $I(0)=0.07$, $I(1)=0.27$, $I(2)=0.38$, $I(3)=0.23$, $I(4)=0.05$.

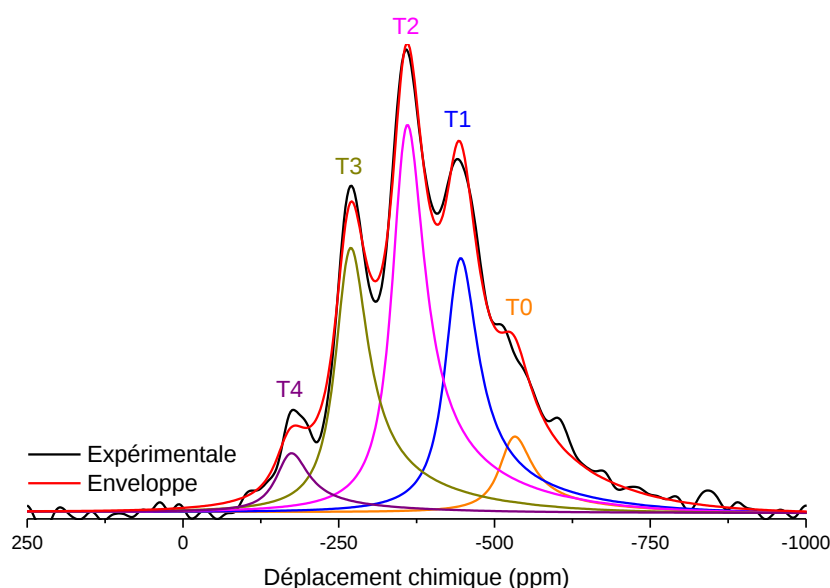


Figure 9 : décomposition du spectre ^{119}Sn de l'échantillon S50L avec en noir le spectre expérimental et en rouge l'enveloppe des différentes composantes.

Chaque raie est modélisée en utilisant la fonction LF avec une asymétrie sur la droite de la raie.

Les intensités relatives ($I^{(n)}$) respectent la condition de normalisation suivante :

$$\sum_{n=0}^4 I^{(n)} = 1$$

Grâce à ces intensités relatives nous pouvons déduire le rapport x en utilisant l'équation :

$$x = \frac{1}{4} \sum_{n=0}^4 n I^{(n)} \quad [1]$$

En utilisant cette équation nous obtenons une composition moyenne $x = 0.52(3)$, en bon accord avec les valeurs obtenues grâce aux autres techniques : $x = 0.517(9)$ pour la détermination par EDX ou $x = 0.504(8)$ par la détermination par diffraction des rayons X (cf. loi de Vegard). De plus, la détermination de x par RMN à l'avantage d'être totalement indépendante de la présence de phases secondaires dans l'échantillon (même dans le cas de phases secondaires impliquant de l'étain), puisque le signal obtenu correspond uniquement à la phase CZTSSe.

3.2.1.2. Répartition anionique dans l'échantillon S50L

La décomposition des spectres RMN ^{119}Sn va également permettre d'aborder la question du désordre anionique. En premier lieu, nous voyons que les intensités relatives des raies Tn sont liées à la distribution anionique.

Nous avons comparé les intensités expérimentales $I(n)$ des raies de cet échantillon avec celles prédites pour une répartition statistique des anions, régie par une distribution binomiale. En considérant 4 atomes autour de Sn, les intensités relatives prédites $I(n,x)_{\text{rand}}$ des raies Tn suivent la relation :

$$I(n,x)_{\text{rand}} = \binom{4}{n} x^n (1-x)^{4-n} \text{ où } \binom{4}{n} = 4!/(n!(4-n)!)$$

La Figure 10 compare les intensités expérimentales et calculées (prédites). La très bonne concordance entre les valeurs nous permet de conclure que pour cet échantillon, la distribution des anions S et Se autour de l'étain, est purement statistique.

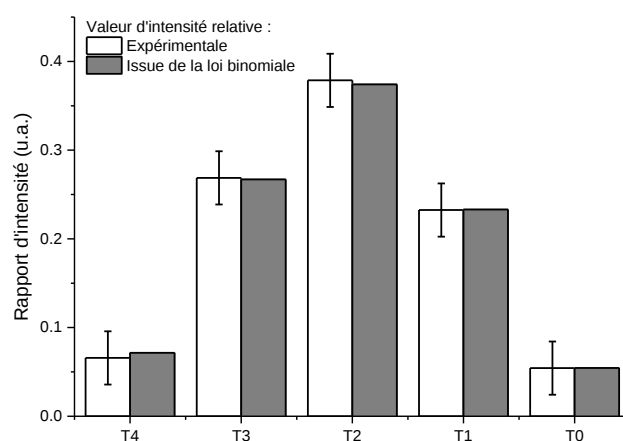


Figure 10 : Comparaison des valeurs expérimentales et calculées par la loi binomiale des intensités relatives, pour les différents types de tétraèdres pour l'échantillon S50L.

Il n'y a pas de différence entre les intensités relatives obtenues expérimentalement et celles calculées d'après une distribution binomiale.

Afin d'évaluer la validité de la distribution binomiale comme étant un bon choix pour modéliser la répartition des tétraèdres, nous avons effectué le calcul de l'écart quadratique moyen (rmsd) qui est défini par :

$$\text{rmsd}(x) = \sqrt{\sum_{n=0}^4 (I(n) - I(n,x)_{\text{rand}})^2}$$

En utilisant cette formule, on s'attend à obtenir une valeur minimale de l'écart quadratique moyen lorsque x varie de 0 à 1. En s'intéressant à l'évolution du rmsd en fonction de x et à la valeur de celui-ci lorsqu'il est minimal, nous pourrions déterminer si notre modèle de distribution est correct.

La Figure 11 illustre la variation de rmsd pour l'échantillon de S50L. La courbe montre un minimum à $x = 0.52$. La valeur de rmsd très faible (0.005) à $x = 0.52$ et l'augmentation rapide de

cette valeur avec la variation de x , nous permettent de conclure que le modèle utilisé pour obtenir la valeur de x est fiable. Avec cette démarche nous sommes donc certains que cet échantillon présente une distribution des anions statistique.

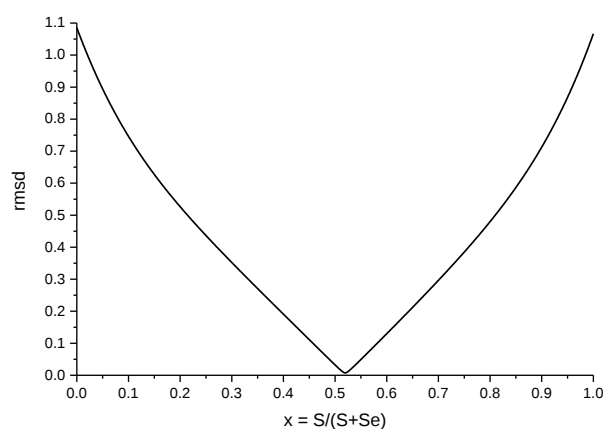


Figure 11 : Représentation de la variation de l'écart quadratique moyen pour l'échantillon S50L.
L'écart quadratique moyen est quasi nul pour $x = 0.52$.

A partir des observations faites sur l'échantillon S50L la même démarche peut s'effectuer sur les autres échantillons de la série. Ainsi grâce à la décomposition des spectres RMN ^{119}Sn nous sommes non seulement capables d'obtenir la composition anionique mais également de préciser la nature du désordre des anions.

3.2.2. Spectres des échantillons de la série céramique

La Figure 12 représente l'évolution des spectres RMN de la solution solide obtenues par la méthode céramique décrite dans le chapitre 2, pour x allant de 0 à 1. Tous ces échantillons sont refroidis lentement. Pour chaque échantillon, les positions et les intensités relatives des raies ont été déterminées selon la méthode présentée dans le paragraphe précédent. Ces paramètres nous serviront à donner une interprétation qualitative des spectres de la série. Tous ces spectres ont été décomposés en utilisant la fonction $\text{LF}(0.3-0.7, 1.0, 50, 50)$.

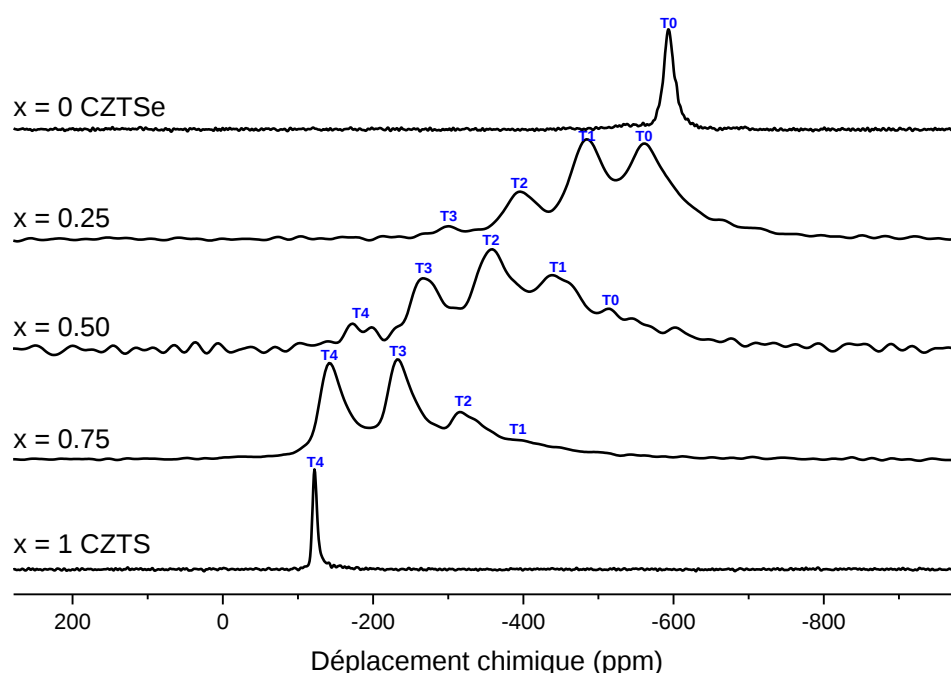


Figure 12 : Spectres ^{119}Sn des différents échantillons de la série céramique.
On remarque que tous les échantillons mixtes soufre/sélénium se trouvent entre les deux extrêmes CZTS et CZTSe.
Ils présentent tous également plusieurs raies.

3.2.2.1. Déplacement chimique dans la série céramique

Le Tableau 1 regroupe les déplacements chimiques et les intensités relatives de tous les échantillons de la série céramique.

Tableau 1 : Résumé des déplacements chimiques et intensités relatives des différents échantillons de la série céramique.

Echantillon	T4		T3		T2		T1		T0	
	δ_{iso} (ppm)	I(4)	δ_{iso} (ppm)	I(3)	δ_{iso} (ppm)	I(2)	δ_{iso} (ppm)	I(1)	δ_{iso} (ppm)	I(0)
S00L	-	-	-	-	-	-	-	-	-592	1.00
S25L	-	-	-300	0.04	-395	0.19	-483	0.42	-560	0.35
S50L	-178	0.07	-269	0.27	-357	0.38	-440	0.23	-529	0.05
S75L	-142	0.35	-232	0.39	-315	0.22	-407	0.03	-507	0.01
S100L	-122	1.00	-	-	-	-	-	-	-	-

On retrouve les mêmes observations que celles faites sur l'échantillon S50L :

- Plusieurs raies par spectre décalées d'environ 90 ppm et avec une asymétrie sur la droite correspondant au désordre cationique. On a donc bien à faire à une distribution anionique avec des T_n variables en fonction de la composition en S/Se. D'ailleurs le décalage entre les différentes raies des spectres est indépendant de x .
- Effet des distorsions locales causées par les différences d'environnement au-delà de la seconde sphère de coordination de l'étain. Cet effet est particulièrement visible si l'on suit l'évolution de la raie T4 par exemple. Le déplacement chimique de la raie passe progressivement de -122, -142 à -178 ppm pour les spectres de S100L, S75L et S50L respectivement. Ce déplacement est linéaire comme le sont les paramètres de maille en diffraction.

3.2.2.2. *Asymétrie des raies dans la série céramique*

Comme nous l'avons vu dans la partie 3.2.1, les tétraèdres Tn des échantillons mixtes sont plus distordus que dans les cas extrêmes ($x = 0$ et $x = 1$). Les distorsions des tétraèdres Tn proviennent des autres tétraèdres Tp ($p \neq n$) et de leurs positions spatiales, qui peuvent engendrer des désordres structuraux locaux et donc agir sur la largeur de la distribution des raies en fonction du rapport S/(S+Se). Par conséquent, si l'échantillon S50L était composé uniquement d'un tétraèdre T2 (ordre anionique), le spectre RMN ^{119}Sn serait composé uniquement d'une seule raie fine (dans l'hypothèse d'un échantillon ordonné) comme dans le cas des échantillons pur soufre (T4) ou pur sélénium (T0) (cf. Figure 5). Ce n'est pas le cas pour les différents échantillons mixtes. On en conclut que l'ordre anionique n'existe pas dans la série céramique.

D'autre part, pour un x donné, la largeur des raies a tendance à augmenter avec le nombre de Se. Ceci est particulièrement visible sur le spectre de S75L. Nous attribuons ce comportement à la « mollesse » de la liaison Sn-Se par rapport à celle de Sn-S. Ainsi, les tétraèdres $[\text{SnS}_n\text{Se}_{4-n}]$ avec plusieurs liaisons Sn-Se pourraient présenter une plus grande disparité de longueurs et d'angles entre Sn et Se. Si l'on fait le parallèle avec les données de liaison et d'angles obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal pour CZTS et CZTSe, bien que celles-ci représentent des valeurs moyennes, il y a bien une différence de longueur de liaison entre Sn-S et Sn-Se : 2.41 Å pour CZTS et 2.54 Å pour CZTSe. De plus, la variance des angles de liaison est plus importante dans le cas du composé pur sélénium (0.14 deg.^2 / 0.01 deg.^2 pour CZTSe et CZTS respectivement). Il n'est pas étonnant que cela puisse aboutir à l'élargissement des raies pour les plus petites valeurs de n.

3.2.2.3. *Effet du désordre cuivre / zinc*

Comme dit précédemment, s'il existe un désordre anionique au niveau des échantillons refroidis lentement, il est intéressant de voir l'évolution de l'asymétrie des raies avec la vitesse de refroidissement. La Figure 13 compare les spectres RMN ^{119}Sn d'un échantillon refroidi lentement et un autre trempé. Le spectre de S50T est sensiblement élargi avec un décalage des raies à des déplacements chimiques plus petits. Ceci est analogue au comportement des raies après une trempe, qui a été observée précédemment pour un échantillon pur soufre stœchiométrique⁸ : la trempe augmente le désordre du composé. Comme le spectre RMN de l'échantillon refroidi lentement comporte déjà une distribution anionique statistique, le seul autre désordre possible dans la structure est le désordre cationique (Cu / Zn). Ainsi, l'augmentation de l'asymétrie des raies sous l'effet d'une augmentation de la vitesse de refroidissement (trempe), observée également pour les composés mixtes est totalement due au désordre des atomes de Cu et de Zn dans les plans $z = 1/4$ et $z = 3/4$, qui s'ajoute à celui des anions. Toutes les observations faites sur les échantillons $x = 0.5$ peuvent être étendues aux échantillons d'autres compositions.

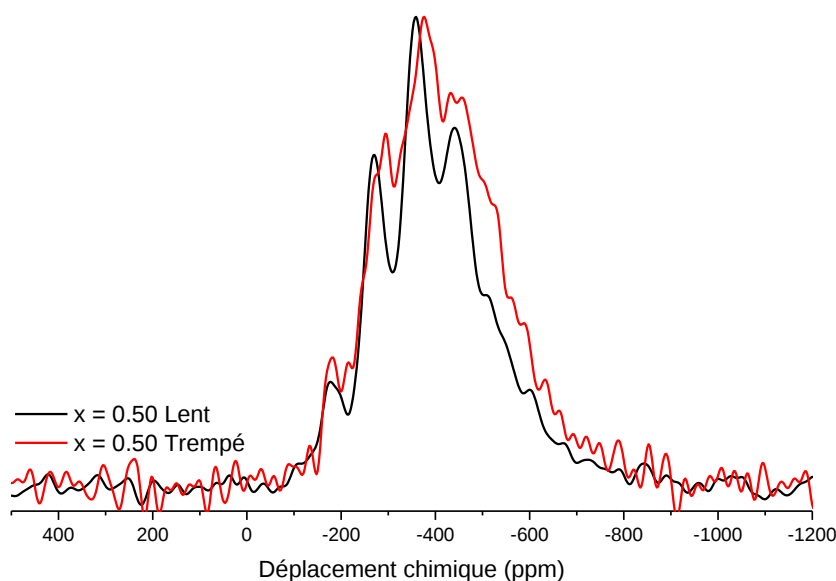


Figure 13 : Superposition des spectres RMN ^{119}Sn des échantillons $x = 0.50$ refroidi lentement (noir) et trempé (rouge).

Les raies du spectre de l'échantillon trempé sont plus asymétriques que dans le cas de l'échantillon refroidi lentement.

3.2.2.4. Conclusion

Pour les échantillons synthétisés par la voie céramique, le Tableau 2 résume les valeurs de x obtenues par RMN du ^{119}Sn , par EDX et par la diffraction RX. Les valeurs x obtenues à partir de la RMN de tous les échantillons de la série sont en bon accord avec celles des deux autres techniques.

Tableau 2 : Comparaison des valeurs de x obtenues par RMN ^{119}Sn et celles obtenues par EDX et par diffraction des rayons X.

Echantillon	RMN	DRX	EDX
S25L	0.23(4)	0.235(6)	0.254(3)
S50L	0.52(3)	0.504(8)	0.517(9)
S75L	0.76(4)	0.79(1)	0.79(1)

Ainsi, la RMN est un moyen efficace pour déterminer le rapport x tout comme l'EDX ou la diffraction des rayons X. Cette technique a néanmoins l'avantage de pouvoir déterminer le rapport x sans courbe d'étalonnage ou de composé de référence. En outre, comme la RMN est une technique sélective et de sonde locale, la détermination de la valeur de x est indépendante de la présence ou non d'impuretés (par exemple, $\text{Zn}(\text{S,Se})$) ou de la taille des particules.

Grâce à la comparaison des valeurs des intensités relatives issues de décompositions des spectres RMN de la série céramique avec les valeurs calculées à partir d'une distribution respectant la loi binomiale (cf. Figure 10 et Figure 14), on conclut que les anions sont systématiquement distribués statistiquement pour toute la série céramique.

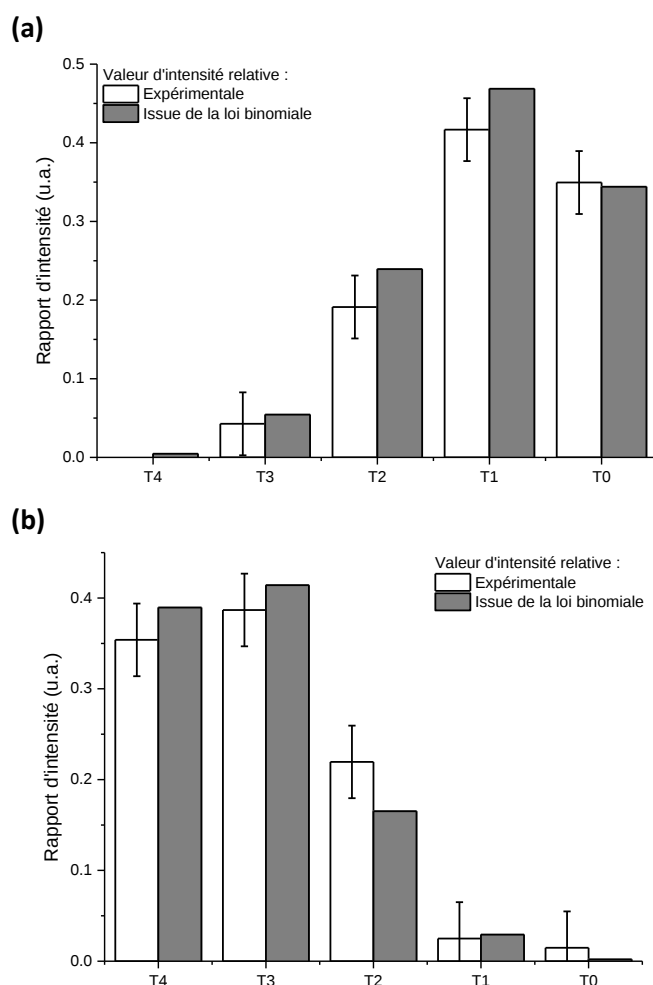


Figure 14 : Comparaison des intensités relatives issues de la décomposition de l'échantillon S25L (a) et S75L (b) avec les intensités relatives calculées à partir d'une distribution des anions respectent la loi binomiale.
Les intensités des raies provenant d'une distribution binomiale ont été obtenues pour un rapport x de 0.79 et 0.26 respectivement. Ces valeurs correspondent bien aux compositions respectives des échantillons issus des analyses EDX. Les intensités relatives expérimentales et issues de la loi binomiale sont proches.

3.2.3. Seconde série étudiée : la série colloïde

Nous allons maintenant déterminer si les observations faites sur la série céramique peuvent être étendues à une autre série d'échantillons préparés par une autre méthode de synthèse : la série colloïde. Pour toute la suite, les échantillons de la série colloïde seront nommés avec CO suivi d'un chiffre correspondant à la valeur de x visée. Dans cette partie, nous allons utiliser 5 échantillons colloïdaux : CO0, CO35, CO50, CO75 et CO100.

3.2.3.1. Evolution des spectres ^{119}Sn de la série colloïde

Tout comme les spectres de la série céramique, les échantillons mixtes de type colloïdaux présentent des raies espacées d'environ 90 ppm (cf. Figure 15 et le Tableau 3). Il semble donc qu'il y ait, tout comme pour la série céramique, une distribution anionique. Pour ce qui est de la position et de l'asymétrie des raies, les observations faites sur la série céramique sont également valables sur cette série d'échantillons. Les intensités relatives des raies RMN associés à ces tétraèdres varient avec le rapport $S/(S+Se)$ de la même manière que pour la série céramique. On note également des différences de déplacement chimique entre les différentes valeurs de x . Une augmentation de la largeur des raies avec la diminution de n est aussi observée.

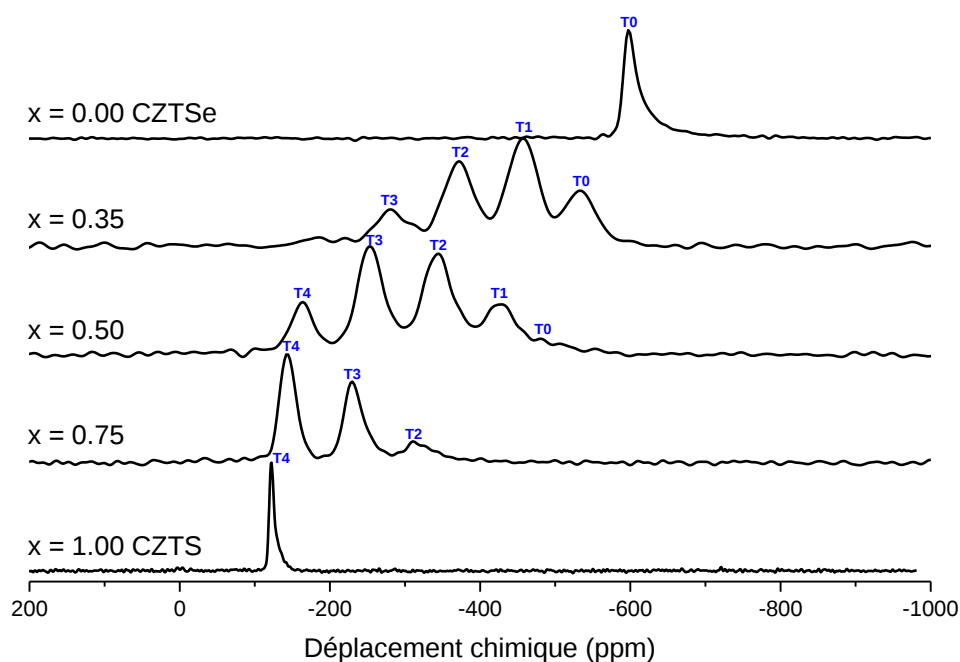


Figure 15 : Evolution des spectres ^{119}Sn de la série colloïde.

Tout comme pour les échantillons de la série céramique, les échantillons colloïdaux se trouvent entre les deux extrêmes CZTS et CZTSe. Ils présentent également plusieurs raies.

Tableau 3 : Résumé des déplacements chimiques et intensités relatives des différents échantillons de la série colloïde.

Echantillon	T4		T3		T2		T1		T0	
	δ_{iso} (ppm)	I(4)	δ_{iso} (ppm)	I(3)	δ_{iso} (ppm)	I(2)	δ_{iso} (ppm)	I(1)	δ_{iso} (ppm)	I(0)
CO0	-	-	-	-	-	-	-	-	-596	1.00
CO35	-182	0.02	-280	0.12	-372	0.29	-457	0.39	-533	0.18
CO50	-163	0.12	-253	0.32	-344	0.35	-425	0.17	-489	0.04
CO75	-143	0.45	-230	0.39	-310	0.14	-400	0.02	-	-
CO100	-122	1.00	-	-	-	-	-	-	-	-

Le Tableau 4 résume toutes les valeurs de x obtenues par la RMN du ^{119}Sn , à partir de l'EDX, et à partir de la diffraction RX.

Tableau 4 : Comparaison des valeurs de x obtenues par RMN ^{119}Sn et celles obtenues par EDX ou diffraction des rayons X.

Echantillon	RMN	DRX	EDX
CO35	0.35(3)	0.36(4)	(0.44)
CO50	0.58(3)	0.59(1)	(0.66)
CO75	0.82(5)	0.84(2)	(0.83)

Les valeurs obtenues à partir de l'EDX sont bien moins précises que celles obtenues sur la série céramique et sont donc à considérer comme des informations semi-quantitatives. En effet, les analyses EDX ont été menées sur des poudres de nanoparticules et non incluses en sections polies. En outre, les particules contenaient des impuretés de type $\text{Zn}(\text{S},\text{Se})$. Une meilleure approche a été d'utiliser la loi de Vegard (régression linéaire du paramètre de maille a en fonction de x, cf. chapitre 3) afin d'obtenir les valeurs x pour la série colloïde. Les valeurs de x

ainsi obtenues sont, comme celles de la série céramique, en très bon accord avec celles déduites depuis l'analyse des spectres RMN. En effet, nous avons trouvé $x = 0.840$, 0.593 et $x = 0.358$ par diffraction des rayons X et $x = 0.82$, 0.58 et 0.35 en RMN pour les échantillons CO75, CO50 et CO35 respectivement. On montre également que la détermination de la valeur de x par la méthode RMN reste tout aussi valable sur différents types de synthèses.

A l'instar des échantillons céramiques, la décomposition des spectres RMN a été faite ainsi que l'interprétation quantitative grâce au logiciel CasaXPS en utilisant la fonction $LF(1,1,50,50)$. Nous avons fait le choix de ne pas utiliser d'asymétrie pour modéliser les raies puisque celles-ci ne l'étaient pas, pour avoir une explication de ce phénomène, voir plus bas. Tous les spectres de la Figure 15 ont été décomposés selon la méthodologie décrite plus haut. Les intensités relatives $I(n)$ des raies des tétraèdres T_n qui sont reportées dans le Tableau 3 sont en bon accord avec une modélisation de la distribution des anions selon une loi binomiale. Ainsi, de même que pour les échantillons céramiques, les composés colloïdaux ne présentent pas d'ordre anionique.

Pour deux séries de poudre de synthèses différentes, les conclusions concernant le rapport $S/(S+Se)$ restent les mêmes. Par conséquent, on peut raisonnablement affirmer que la distribution statistique des anions est une propriété intrinsèque à la structure, indépendamment de la méthode de synthèse et de la valeur de x .

3.2.3.2. Asymétrie des raies de la série colloïde

Nous nous attendons à ce que la série colloïde soit plus affectée par le désordre des cations puisque les échantillons de la série ont été refroidis plus rapidement que ceux de la série céramique. Néanmoins, les raies de la série céramique ont une asymétrie plus importante que celles de la série colloïde (Figure 16). Il est donc clair que les échantillons colloïdaux se différencient de ceux de la série céramique : le degré de désordre dans le matériau semble diminuer bien que leur refroidissement ait été plus rapide. Il apparaît donc que cette différence de degré d'ordre dans le matériau n'est pas seulement liée au refroidissement du matériau.

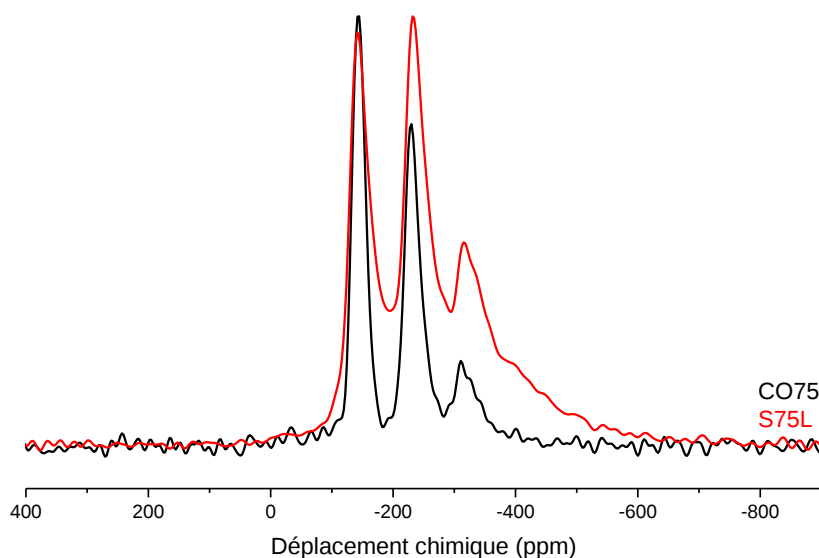


Figure 16: Comparaison des spectres RMN ^{119}Sn des échantillons CO75 et S75L.
Les raies du spectre de l'échantillon CO75 ont une asymétrie bien moins importante que celle des raies de S75L alors que le refroidissement de CO75 soit plus rapide.

3.2.4. Défaut de Type A

La différence majeure entre les échantillons des deux séries est la composante d'asymétrie des profils des raies des spectres RMN. Si les profils de raies associés aux échantillons de la série céramique présente une asymétrie à droite (α varie de 0.3 à 0.7), les profils des raies des échantillons de la série colloïde en sont dépourvu ($\alpha = \beta = 1.0$) (cf. Figure 16). La relation entre le désordre Cu / Zn et la composition cationique pourrait être invoquée pour expliquer l'élargissement et l'asymétrie des raies : les échantillons céramiques sont de compositions stœchiométriques tandis que les échantillons colloïdaux sont plutôt pauvres en Cu et riches en Zn et sont donc susceptibles de contenir des complexes de défauts de type $[V_{Cu}+Zn_{Cu}]$.

Cette hypothèse est confortée par les spectres des échantillons trempés. La Figure 17 compare des spectres RMN ^{119}Sn d'échantillons CO65 refroidis lentement et trempés. Il apparaît clairement que le spectre de CO65 est peu affecté par la vitesse de refroidissement alors que celui de S75T est sensiblement élargi (cf. Figure 13).

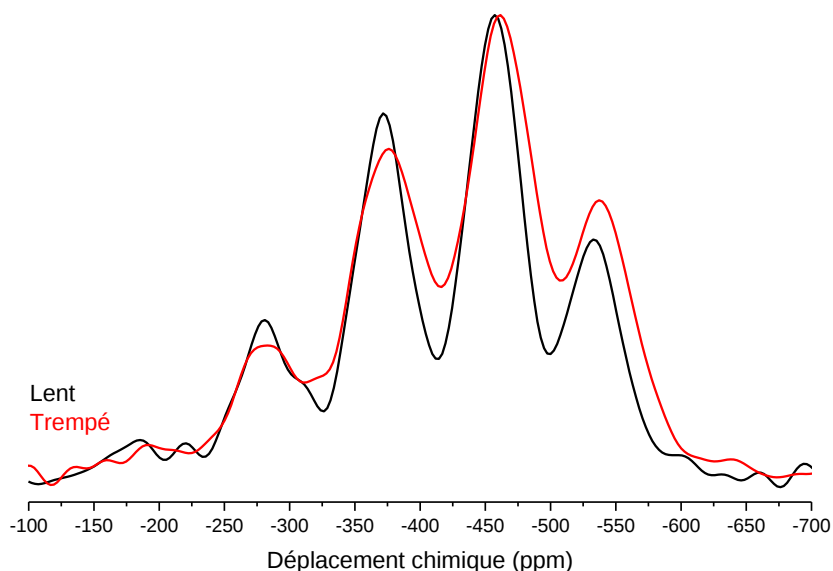


Figure 17 : Comparaison des spectres RMN ^{119}Sn des échantillons CO65 refroidis lentement et trempés. Il n'y a pas de grande différence de largeur de raie entre les échantillons CO65 refroidis lentement et trempés alors que pour les échantillons de la série céramique il y a une grande différence.

Il est important de rappeler qu'il a été montré que le spectre RMN ^{119}Sn d'un échantillon pur soufre de type A (donc avec des défauts de type $[V_{Cu}+Zn_{Cu}]$) présente en plus de la raie principale, une composante supplémentaire à -80 ppm (cf. Figure 18).³ Cette raie correspond à la signature des lacunes de type A. Les atomes d'étain à proximité des lacunes subissent des modifications importantes de leurs environnements. Par contre, cela ne concerne que très peu d'atomes d'étain. C'est pour cela que la majorité des atomes d'étain conservent le même environnement que celui d'un échantillon stœchiométrique ce qui explique pourquoi le pic principal reste à la position -122 ppm. Enfin, une conclusion importante tirée des précédentes études RMN sur les échantillons CZTS de type A est la capacité des complexes de défauts $[V_{Cu}+Zn_{Cu}]$ de limiter le degré de désordre Cu / Zn.^{3,9,10}

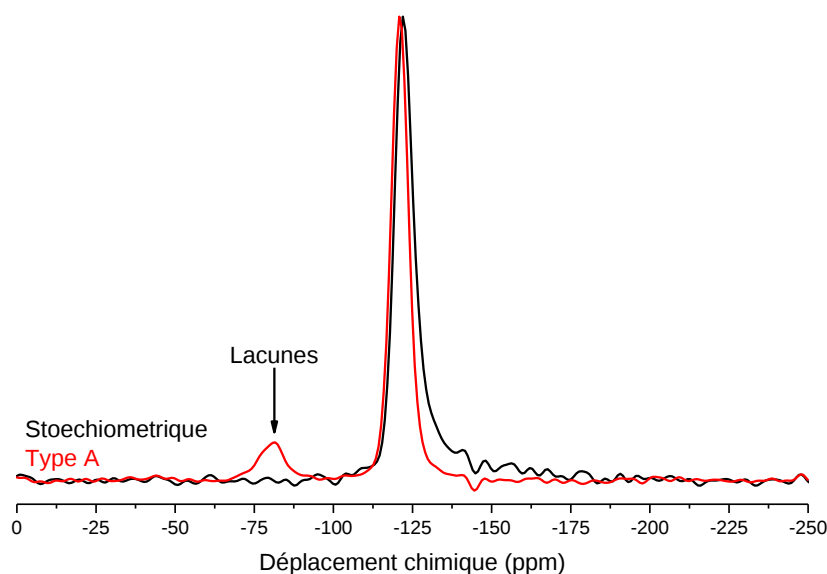


Figure 18 : Comparaison des spectres RMN ^{119}Sn des échantillons pur soufre stœchiométrique et de type A. Le spectre de l'échantillon de type A (A100L) présente une raie principale à -122 ppm et une raie supplémentaire à -80 ppm. La raie principale est moins asymétrique que pour l'échantillon stœchiométrique.

Pour s'assurer que la différence entre les deux séries ne provient que d'une différence de composition, un échantillon de type A, synthétisé selon la méthode céramique, a été étudié. Le spectre RMN révèle que cet échantillon contient bien des complexes de défauts de type $[\text{V}_{\text{Cu}}+\text{Zn}_{\text{Cu}}]$. La Figure 19 montre la comparaison des spectres A75L (type A) et CO75 : les deux spectres ont été recalés pour pouvoir comparer les surfaces des raies. On observe que les raies de l'échantillon A75L ne sont pas plus asymétriques et présentent une forme de raie comparable avec celles de CO75. Par conséquent, la capacité des défauts de type $[\text{V}_{\text{Cu}}+\text{Zn}_{\text{Cu}}]$ de diminuer le degré de désordre Cu/Zn apparaît être un processus très général dans ces composés qui peut se produire dans n'importe quelles compositions anioniques.

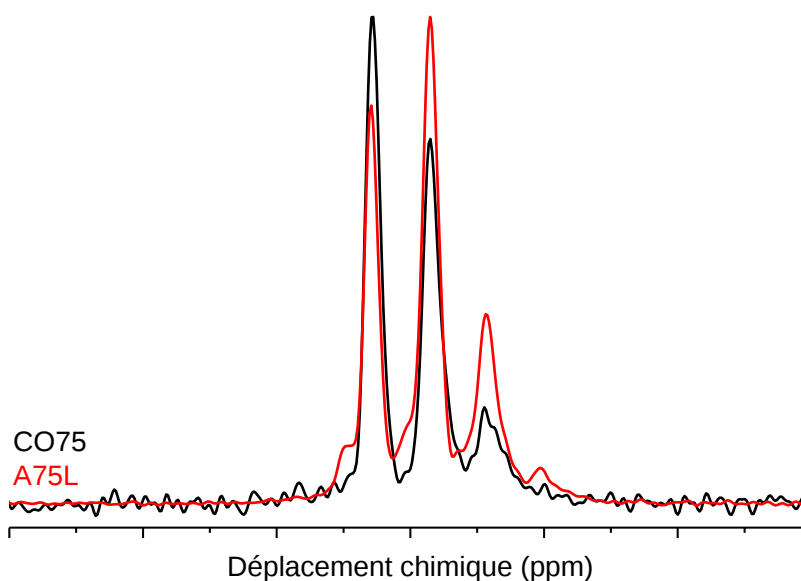


Figure 19 : Comparaison des spectres RMN ^{119}Sn des échantillons CO75 et A75L. Les deux spectres ont été recalés en déplacement chimique afin que l'on puisse comparer les largeurs des raies. Les spectres des échantillons A75L et CO75 présentent des surfaces de raie équivalentes.

Ces informations nous incitent à conclure que la différence d'asymétrie des profils de raies entre les deux séries d'échantillons provient de la présence ou non, de défauts de type A.

Pour rappel : les défauts de type A engendrent des perturbations électroniques beaucoup plus importantes qu'un simple échange cuivre/zinc, ce qui peut être observable sur le spectre ^{119}Sn au travers d'une raie supplémentaire.³ Sur un spectre CZTS de type A, on observe alors une raie supplémentaire décalée de +40 ppm par rapport à la raie du tétraèdre d'étain (cf. Figure 18). Lorsque l'on s'intéresse au rapport entre l'aire de la raie correspondant à la lacune de type A et celle correspondant au tétraèdre d'un spectre d'un échantillon pur soufre de type A, ce rapport semble indiquer que les lacunes impactent seulement 2 atomes d'étain en moyenne contrairement aux 4 atomes attendus si les lacunes étaient isolées.⁹ L'impact des lacunes sur son environnement chimique et notamment l'effet sur l'atome d'étain est visible sur la Figure 20 qui représente de manière schématique les lacunes de type A (V_{Cu}) dans un plan $[\text{Cu}_{2a}, \text{Sn}_{2b}]$ dans le cas où les lacunes sont regroupées afin de former une ligne (Figure 20a) ou isolées (Figure 20b). Dans le premier cas, les lacunes impactent 2 atomes d'étains tandis que dans le deuxième cas elles impactent 4 atomes.

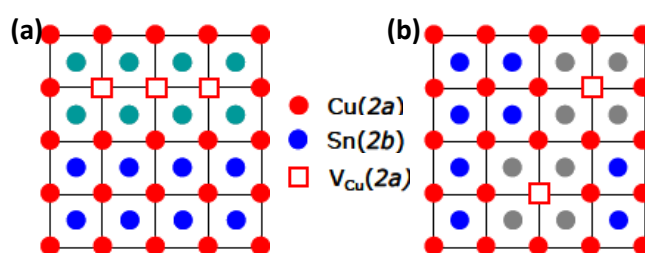


Figure 20 : Représentation schématique du plan $[\text{Cu}_{2a}, \text{Sn}_{2b}]$ où les lacunes de type A sont localisées de manière à avoir un impact sur 2 (a) ou 4 (b) atomes d'étain.³

Le cas (a) représente des lacunes ordonnées en ligne impactant 2 atomes d'étain (en vert) si la ligne est infinie. Le cas (b) représente des lacunes isolées impactant 4 atomes d'étains (en gris).

Notons que bien que les échantillons colloïdaux soient de type A, ils ne présentent pas de taux de lacunes de cuivre suffisant pour être observable sur les spectres RMN de l'étain 119 : les raies correspondantes aux lacunes de type A doivent être « noyées » dans le bruit.

Afin d'étudier des spectres d'échantillons mixtes soufre/sélénium de type A présentant un taux de lacunes de cuivre observable sur les spectres RMN, nous nous sommes intéressées à des échantillons synthétisés par voie céramique : les spectres RMN des échantillons les plus lacunaires en cuivre devraient présenter la raie correspondant aux lacunes de Type A.

Une observation plus fine du spectre ^{119}Sn de l'échantillon A75L présenté précédemment, permet de remarquer des raies supplémentaires sur la gauche de chacune des raies correspondant aux différents tétraèdres de l'étain (cf. Figure 21).

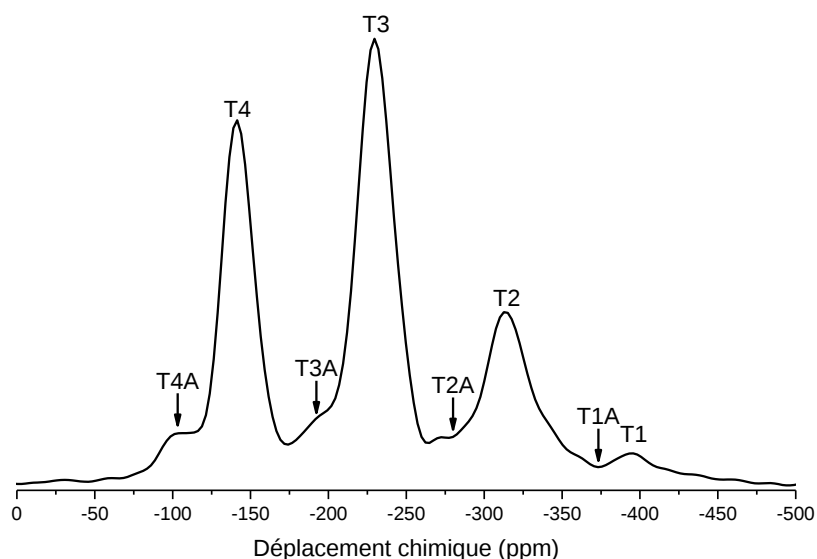


Figure 21 : Spectre ^{119}Sn de l'échantillon A75L.

Il y a une raie supplémentaire pour chaque raie T_n espacée d'environ -40 ppm. Ces nouvelles raies sont notées T_{nA} .

Ces raies sont espacées d'environ +40 ppm de la raie T_n la plus proche ce qui correspond au décalage de la raie supplémentaire observée pour le composé A100L (cf. Figure 18) et qui démontre la présence des lacunes de cuivre. Ainsi, l'absence de cette raie pour les échantillons colloïdaux nous permet de conclure que la différence de composition en cuivre par rapport à la stœchiométrie est trop faible pour être observée sur les spectres RMN de l'étain 119.

Nous avons par la suite décomposé les spectres des échantillons de type A afin de voir s'il est possible d'en ressortir le nombre d'anions autour des lacunes de cuivre. Pour ces décompositions nous avons utilisé la fonction GL(50) pour toutes les raies des spectres, une fonction qui est une convolution d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne (pour plus d'information, voir annexe 1). Sur la Figure 22, nous pouvons voir la décomposition du spectre ^{119}Sn de l'échantillon A75L avec deux raies par tétraèdres d'étain, une pour l'environnement de l'étain sans lacune et une autre qui correspond à l'environnement de l'étain avec des lacunes de type A. En comparant le rapport entre la somme des aires des raies correspondant à la lacune de type A avec la somme des aires des raies correspondant au tétraèdre sans lacune, nous trouvons un rapport de 17 % en très bon accord avec le rapport déterminé pour l'échantillon A100L. Par contre, pour les autres échantillons de type A synthétisés, il n'a pas été possible de procéder à une telle décomposition compte tenu de leur trop faible déficit en cuivre : les raies associées à la présence des lacunes étaient difficilement observables.

Nous pouvons donc conclure que indépendamment de la teneur en S et Se (x), les lacunes semblent toujours impacter seulement 2 atomes d'étain plutôt que 4. Cela nous incite à supposer que les lacunes s'organisent selon le modèle présenté plus haut, de manière à former une ligne de lacunes.

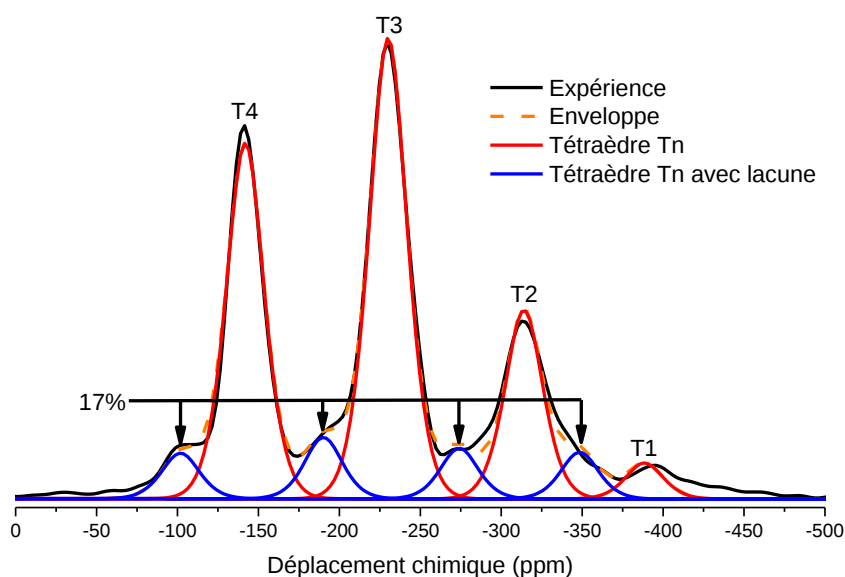


Figure 22 : Décomposition du spectre ^{119}Sn de l'échantillon A75L.

La décomposition est représentée par les pointillés et le trait plein rouge pour la somme de toutes les raies. La comparaison du rapport des aires entre les raies correspondantes aux lacunes et à celles correspondantes aux tétraèdres sans lacune permet de trouver que seulement 17 % des atomes d'étain sont affectés par les lacunes.

4. RMN du sélénium 77

Nous avons pu, en plus des autres sondes, nous intéresser à l'atome de sélénium. Tout comme l'atome d'étain, le noyau de sélénium est de spin 1/2, on obtient par RMN des informations sur l'environnement local de l'atome. Cette sonde permet d'avoir des informations provenant du point de vue de l'anion.

La Figure 23 présente le spectre de l'échantillon S50L. Une raie unique à -83.7 ppm asymétrique est observée : l'asymétrie se situe du côté des plus grandes valeurs de déplacement chimique. Les deux raies de part et d'autre du pic central correspondent à des bandes de rotations (cf. annexe1).

Pour un échantillon trempé de même composition, la raie est plus asymétrique et plus large (cf. Figure 23). La raie est également légèrement décalée sur la gauche, conséquence d'une distribution de déplacements chimiques isotropes, liée à des modifications minimales de l'environnement de chaque atome de sélénium. Par analogie aux observations et conclusions déduites des spectres RMN de l'étain 119, nous attribuons cette asymétrie au désordre dans le matériau, notamment au désordre cuivre/zinc : la distribution de déplacement chimique correspondant à des distributions d'environnements électroniques en RMN. Les atomes d'étain et de sélénium étant liés, si l'atome d'étain attire les électrons provenant de la liaison Sn-Se, il n'est pas inconcevable que leurs environnements électroniques respectifs varient de façon opposée, cela aurait comme conséquence d'inverser la distribution de déplacements chimiques observable sur le spectre. Avec cette interprétation, il est donc possible d'expliquer pourquoi l'asymétrie du profil de la raie de résonance de ^{77}Se est du côté opposé à celle observée sur le profil de la raie de résonance de l'étain 119.

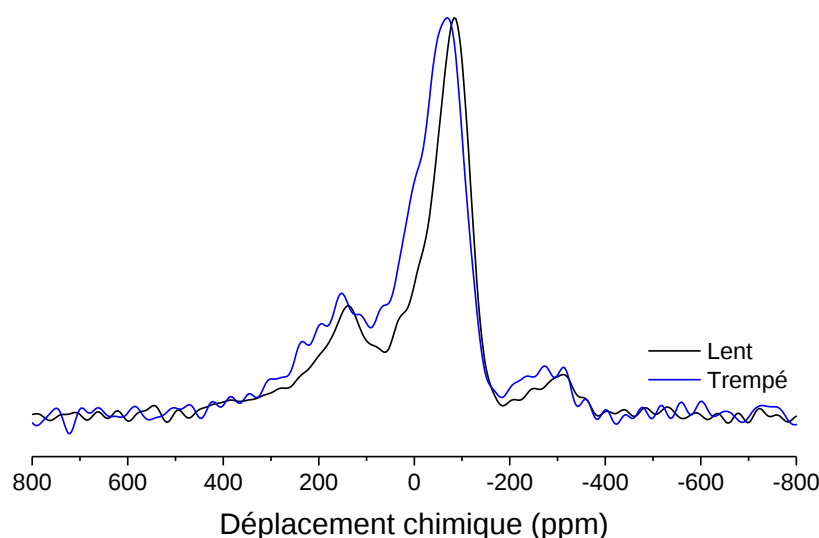


Figure 23 : Superposition des spectres ^{77}Se des échantillons CZTSSe S50L (noir) et S50T (bleu). La raie centrale correspond au signal du sélénium dans la structure et les deux autres à des bandes de rotation. Il y a un élargissement de la raie pour le spectre de l'échantillon trempé. Cet élargissement est asymétrique. Condition expérimentale : séquence QCPMG, rotation MAS = 12666 Hz, $n_s = 640$, $d_1 = 30$ s.

Pour ce qui est de l'évolution des spectres RMN du ^{77}Se pour les différents rapports $S/(S+\text{Se})$, comme pour les spectres ^{119}Sn , il y a un décalage de déplacement chimique vers des valeurs de plus en plus négatives avec l'augmentation de la teneur en soufre (cf. Figure 24).

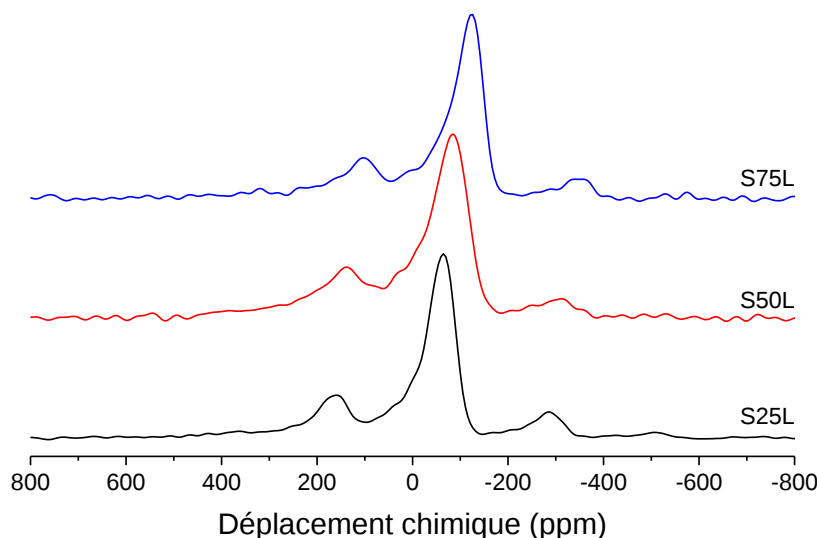


Figure 24 : Evolution des spectres ^{77}Se de la solution solide. Il y a un décalage de déplacement chimique sur la gauche des spectres avec la diminution du rapport x . Condition expérimentale : séquence QCPMG, rotation MAS = 12866 Hz, $n_s = 2112$, $d_1 = 30$ s pour S25L ; $n_s = 640$, $d_1 = 30$ s pour S50L et $n_s = 2768$, $d_1 = 22$ s pour S75L.

Tout comme pour la RMN ^{119}Sn , les complexes de défaut de type A $[\text{V}_{\text{Cu}}+\text{Zn}_{\text{Cu}}]$ et $[\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Zn}_{\text{Cu}}]$ diminuent l'asymétrie de la raie sur le spectre ^{77}Se (cf. Figure 25).¹¹ Nous avons une autre preuve de la limitation du degré de désordre cationique engendrée par les complexes de défauts de type A. En revanche, sur le spectre RMN du sélénium 77, il n'y a pas de signature visible des lacunes de cuivre : la raie correspondante doit être trop large ou trop faible pour être observable.

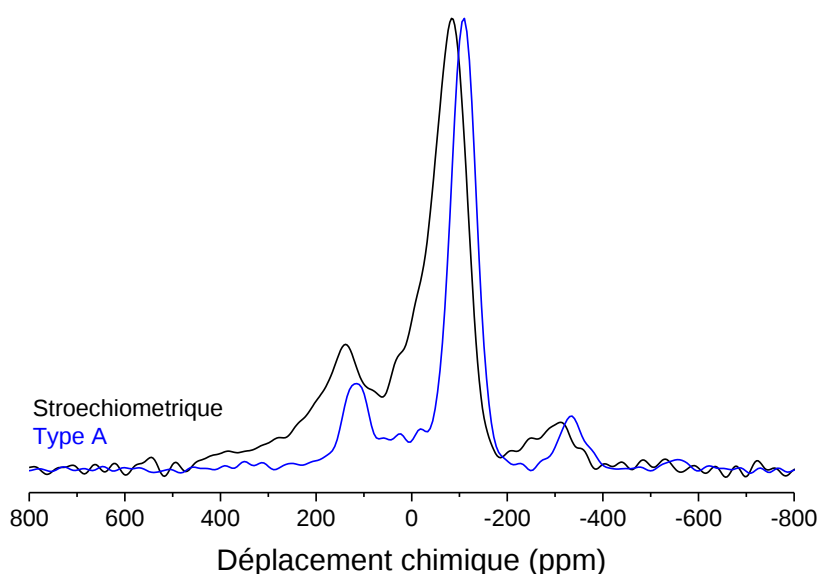


Figure 25 : Superposition des spectres ^{77}Se des échantillons CZTSSe S50L (noir) et A50L (bleu).
 Il y a une diminution de l'asymétrie pour le spectre de l'échantillon de type A. Condition expérimentale : séquence QCPMG, rotation MAS = 12666 kHz, $n_s = 640$, $d_1 = 30$ s pour S50L et $n_s = 2560$, $d_1 = 30$ s pour A50L.

Il est intéressant de noter que nous retrouvons avec cette sonde des informations sur le degré de désordre Cu / Zn dans le matériau, comparables à celles obtenues avec l'atome d'étain 119. Cette sonde pourrait donc être très intéressante pour étudier d'autres composés de la même famille mais ne présentant pas d'étain par exemple.

Néanmoins, des études supplémentaires sont nécessaires pour comprendre le mécanisme sous-jacent afin d'expliquer pourquoi les composés de type A ne semblent pas présenter de signature en RMN ^{77}Se mais également pourquoi ces échantillons présentent un taux de désordre plus faible. Pour cela il serait nécessaire d'effectuer de nouvelles études expérimentales sur des composés purs Se afin de ne s'intéresser qu'à l'effet des cations dans un premier temps. Nous avons en effet démontré que le désordre dans le matériau, notamment le désordre Cu / Zn impactait la largeur des raies. Pourtant, malgré plusieurs tentatives, il n'a pas été possible d'obtenir des composés CZTSe stœchiométrique utilisable en RMN. Il serait également intéressant de poursuivre les investigations sur des composés plus simples, afin de mieux interpréter le signal du sélénium, comme par exemple, sur des composés binaires / ternaires dérivés de CZTSe notamment le binaire Cu_2Se .

5. Conclusions

L'équipe avait déjà vu que la spectroscopie RMN ^{65}Cu permet de différencier les deux sites cristallographiques du cuivre dans la structure kesterite ainsi que l'effet du refroidissement sur ces mêmes sites.^{3,6} Mon travail confirme que cette sonde ne permet pas d'obtenir plus d'informations que celles déjà obtenues sur les échantillons pur soufre et pur sélénium puisque l'effet de la substitution du soufre par du sélénium rendent les deux sites du cuivre difficilement observable sur le spectre.

L'étude des échantillons CZTSSe est bien plus simple grâce à la RMN du ^{119}Sn . Grâce à cette sonde, une diminution de la largeur de la raie avec l'augmentation de la vitesse de

refroidissement est mise en évidence. On peut également noter une différence de largeurs pour les différentes raies de l'étain entre les échantillons mixtes et pur soufre / pur sélénium engendrées par le désordre anionique. L'information très importante qui se dégage de cette étude est la présence à l'échelle locale de plusieurs tétraèdres différents (allant du tétraèdre SnSe_4 à SnS_4) autour de l'étain pour un échantillon mixte avec un rapport x donné. De plus, les intensités relatives des raies variant en fonction du rapport x . Afin de déterminer les valeurs de x , nous avons utilisé l'ensemble des outils disponibles par la spectroscopie RMN ^{119}Sn en condition MAS, technique qui présente l'avantage de pouvoir être utilisée sur une large gamme d'échantillons CZTSSe même s'il y a une quantité importante de phases secondaires comme par exemple $\text{Zn}(\text{S},\text{Se})$. Cependant, l'intérêt le plus important de la spectroscopie RMN appliquée à cette famille de matériaux, est celle de fournir une méthodologie pour aborder la question du désordre anionique ce qui peut influencer sur les propriétés optoélectroniques du matériau. Grâce à cette méthode, nous avons démontré l'existence d'une distribution statistique des deux anions dans les matériaux CZTSSe. Il est important de rappeler que la RMN nous donne une information correspondant à la somme des atomes sondés. Même avec une distribution statistique, il est tout à fait possible qu'il existe des zones ordonnées localement, tant que la somme des atomes sondés respecte une distribution statistique. Cette information est en bon accord avec le fait que tous les anions dans la structure kesterite ont le même environnement cationique. Toutefois, proche de la surface, les anions n'ont pas toujours le même environnement cationique : composés déficitaires en cuivre par rapport à la stœchiométrie CZTSSe.^{12,13}

La RMN est une technique adaptée pour suivre le désordre Cu/Zn caractérisé par un élargissement asymétrique sur le côté droit (^{119}Sn) ou gauche (^{77}Se) de la raie avec la position de celle-ci qui est légèrement déplacée. Par ailleurs, nous avons montré que le désordre Cu/Zn se produit sur toute la solution solide de CZTS à CZTSe. L'une des conclusions les plus importantes de ce travail est la capacité des complexes de défaut de type A [$\text{V}_{\text{Cu}}+\text{Zn}_{\text{Cu}}$] à limiter le niveau de désordre Cu/Zn qui pourrait avoir une implication importante sur la qualité des matériaux CZTSSe photovoltaïque. Nous avons également retrouvé une raie supplémentaire par tétraèdre autour de l'étain caractéristique des lacunes de type A sur les spectres d'échantillons mixtes soufre/sélénium. L'étude sur les échantillons mixtes a confirmé l'observation faite sur l'échantillon pur soufre, les lacunes de cuivre n'impactent pas 4 atomes d'étain mais seulement 2, elles doivent donc former des lignes de lacunes.

Il pourrait être intéressant de poursuivre l'étude du désordre cationique en RMN afin d'essayer de comprendre le mécanisme sous-jacent qui pourrait expliquer une telle limitation du désordre. Ces travaux pourraient permettre une meilleure décomposition des raies correspondant aux tétraèdres et aux lacunes de cuivre afin d'en ressortir un nombre d'anions impliqués autour des lacunes de types A pour tous les échantillons mixtes soufre /sélénium. Il serait alors nécessaire de comprendre la structure locale et le regroupement de la formation de complexes de défaut de type A [$\text{V}_{\text{Cu}}+\text{Zn}_{\text{Cu}}$] et [$\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Zn}_{\text{Cu}}$] ainsi que leur interaction mutuelle.

La RMN du sélénium 77 confirme les informations obtenues par la RMN de l'étain 119, nous avons retrouvé l'augmentation de la largeur de la raie avec le désordre dans le matériau ou encore le décalage de la raie avec le rapport $\text{S}/(\text{S}+\text{Se})$ ainsi que la diminution du désordre cationique engendré par les complexes de défauts de type A (diminution de la largeur de la raie). Puisqu'avec cette sonde nous pouvons déterminer de la même manière le niveau de désordre

du matériau qu'avec la sonde ^{119}Sn , la sonde ^{77}Se permet donc d'étudier le désordre pour des échantillons ne présentant pas d'étain, par exemple si l'on substitue de l'étain par du germanium.

Pour les trois sondes, de nouvelles études expérimentales ou théoriques pourraient être réalisées sur des composés CZTS ou CZTSe, au lieu de composés sulfoséléniures, puisque nous avons montré que le désordre Cu / Zn et la distribution anionique ne sont pas liés. Cela permettrait de réduire la complexité de ces études en évitant la perte de résolution spectroscopique.

Désormais, pour compléter cette étude sur l'ordre/désordre des composés mixtes CZTSSe à l'échelle locale, il reste à vérifier si, à longue distance, nous sommes capables de faire une différence d'ordre entre tous ces échantillons.

6. Références du chapitre 4

1. Larsen, F. H., Jakobsen, H. J., Ellis, P. D. & Nielsen, N. C. QCPMG-MAS NMR of half-integer quadrupolar nuclei. *Journal of Magnetic Resonance* **131**, 144–147 (1998).
2. Hung, I. & Gan, Z. On the practical aspects of recording wideline QCPMG NMR spectra. *Journal of Magnetic Resonance* **204**, 256–265 (2010).
3. Choubrac, L. *Cristallochimie de composés dérivés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pour des applications photovoltaïques*. (Nantes: 2014).at <<http://www.theses.fr/2014NANT2010>>
4. Shang, S. *et al.* Cation Disorder Regulation by Microstate Configurational Entropy in Photovoltaic Absorber Materials $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 24884–24889 (2014).
5. Chen, S., Walsh, A., Gong, X.-G. & Wei, S.-H. Classification of Lattice Defects in the Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Earth-Abundant Solar Cell Absorbers. *Advanced Materials* **25**, 1522–1539 (2013).
6. Choubrac, L. *et al.* 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. **15**, 10722–10725 (2013).
7. Fairley CasaXPS VAMAS processing software. (2010).at <<http://www.casaxps.com>>
8. Espinosa-Faller, F. J. *et al.* Neutron Diffraction and X-ray Absorption Fine Structure Evidence for Local Lattice Distortions and Aperiodic Antisite Substitution in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 26292–26303 (2014).
9. Paris, M., Choubrac, L., Lafond, A., Guillot-Deudon, C. & Jobic, S. Solid-state NMR and Raman spectroscopy to address the local structure of defects and the tricky issue of the Cu/Zn disorder in Cu-poor, Zn-rich CZTS materials. *Inorganic Chemistry* **53**, 8646–8653 (2014).
10. Choubrac, L., Lafond, A., Paris, M., Guillot-Deudon, C. & Jobic, S. The stability domain of the selenide kesterite photovoltaic materials and NMR investigation of the Cu/Zn disorder in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe). *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 15088–15092 (2015).
11. Paris, M. *et al.* ^{119}Sn MAS NMR to Assess the Cationic Disorder and the Anionic Distribution in Sulfoselenide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ Compounds Prepared from Colloidal and Ceramic Routes. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 26849–26857 (2015).
12. Bär, M. *et al.* Native oxidation and Cu-poor surface structure of thin film $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell absorbers. *Applied Physics Letters* **99**, 112103 (2011).
13. Harel, S., Guillot-Deudon, C., Choubrac, L., Hamon, J. & Lafond, A. Surface composition deviation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ derivative powdered samples. *Applied Surface Science* **303**, 107–110 (2014).

Chapitre 5 : Agencement du cuivre et du zinc dans la structure

Dans cette partie, nous allons étudier l'organisation des cations dans la structure grâce à la diffraction des rayons X conventionnelle, en condition résonnante et grâce à la diffraction des neutrons. Nous allons également observer l'effet du refroidissement et de la substitution de type A sur l'ordre de la structure.

1. Informations préliminaires

1.1. Description des structures

Etant donné que la question du choix de la structure stannite ou k sterite désordonnée a été résolue dans le chapitre précédent (cf. chapitre 3), on va considérer que la structure représentant le mieux la solution solide est la structure k sterite. Dans ce modèle, le site $2a$ n'est occupé que par du cuivre. Par contre, la question de l'ordre sur les sites cristallographiques des plans $z = 1/4$ ou $z = 3/4$ n'a pas été étudiée dans le chapitre précédent. La question du désordre sur ces plans a déjà été abordée dans la thèse de Léo Choubac pour les échantillons CZTS.¹ Si le désordre est total, la structure est décrite par le groupe d'espace $I\bar{4}2m$ dans lequel les sites $4d$ sont occupés de manière totalement aléatoire par du Cu ou du Zn (50 % Cu / 50 % Zn sur le site $4d$) tandis que, si l'on décrit la structure avec le groupe d'espace $I\bar{4}$, nous avons la possibilité de distinguer les atomes dans ces deux plans (sites $2c$ et $2d$). C'est pour cela que nous allons maintenant étudier l'ordre au sein du matériau au travers des variantes de la structure k sterite :

- 100 % de cuivre sur le site $2c$ et 100 % de zinc sur le site $2d$, correspondant à la structure k sterite ordonnée (KS).
- 100 % de zinc sur le site $2c$ et 100 % de cuivre sur le site $2d$, correspondant à la structure k sterite inversée (inv-KS).
- la situation intermédiaire, 50 % de cuivre et 50 % de zinc sur les deux sites, correspondant à la structure k sterite désordonnée (Dis-KS). Dans ce chapitre nous aborderons la structure Dis-KS dans le groupe d'espace $I\bar{4}$.

La description de ces structures a déjà été faite dans le chapitre 1. L'utilisation des variantes de la k sterite dans le groupe d'espace $I\bar{4}$ permet de comparer les résultats des affinements des modèles structuraux à partir d'un même nombre de réflexions hkl : l'ensemble des facteurs de structures mesurés (raies équivalentes, ou mesurées plusieurs fois) a été moyenné dans la symétrie ponctuel $\bar{4}$. Ainsi on peut comparer les facteurs d'accords dans les trois cas de figure. Le Tableau 1 regroupe les positions atomiques et la distribution des cations sur les différents sites pour les trois variantes citées ci-dessus décrites dans le groupe d'espace $I\bar{4}$.

Tableau 1 : Positions atomiques et distribution des cations dans les structures k sterite ordonnée (KS), k sterite désordonnée (Dis-KS) et k sterite inversée (inv-KS).

Site	2a	2b	2c	2d	8g
X	0	0	0	0	0.26
Y	0	0	½	½	0.26
Z	0	½	¼	¾	0.372
KS (groupe d'espace $I\bar{4}$)	Cu	Sn	Cu	Zn	S/Se
Dis-KS (groupe d'espace $I\bar{4}$)	Cu	Sn	Cu/Zn	Cu/Zn	S/Se
Inv-KS (groupe d'espace $I\bar{4}$)	Cu	Sn	Zn	Sn	S/Se

Il est important de rappeler que la structure k sterite inversée n'est pas une structure réelle, elle nous sert à vérifier notre méthodologie ainsi que notre capacité à « voir » la permutation Cu/Zn. Les différences entre ces trois formes étant faibles, il est important de trouver une technique permettant d'observer des différences au niveau des affinements avec les trois modèles structuraux.

1.2. Informations supplémentaires sur les échantillons

Nous allons étudier des échantillons ayant subi l'un des deux types de refroidissements : refroidis lentement et trempés (pour avoir des informations sur les processus de refroidissement, voir le chapitre 2).

J. S. Scragg et al² ont déterminé un paramètre d'ordre S correspondant à la valeur d'ordre attendue dans les plans $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$   température ambiante, se définissant par la relation suivante :

$$S = 2P(Cu_{2c}) - 1$$

Avec $P(Cu_{2c})$ qui correspond à la probabilité d'avoir du cuivre sur le site 2c donc correspond au taux d'occupation en cristallographie (sof). On comprend que plus cette valeur est proche de 1, plus il y a d'ordre dans le matériau. La Figure 1 (extraite de l'article) représente l'évolution de ce paramètre S avec le refroidissement du composé. Grâce à cette figure, on remarque que si l'on effectue une trempe à partir d'une température supérieure à la température de transition ordre / désordre du cuivre / zinc (200 C pour CZTSe ou 260 C pour CZTS), le désordre sera total ($S = 0$) alors que si on effectue un refroidissement lent (courbes bleue et verte à 150 C, cf chap. 2), un ordre partiel devrait s'établir et le paramètre d'ordre devrait être proche de 0.5 – 0.7, correspondant à un sof(Cu_{2c}) de 0.75 - 0.85.² Il y a donc théoriquement une différence entre ces deux types d'échantillons. Il est néanmoins important de noter que dans cette publication repose sur des échantillons sous forme de couches minces et que la détermination de l'ordre se fait de manière indirecte par spectroscopie Raman.

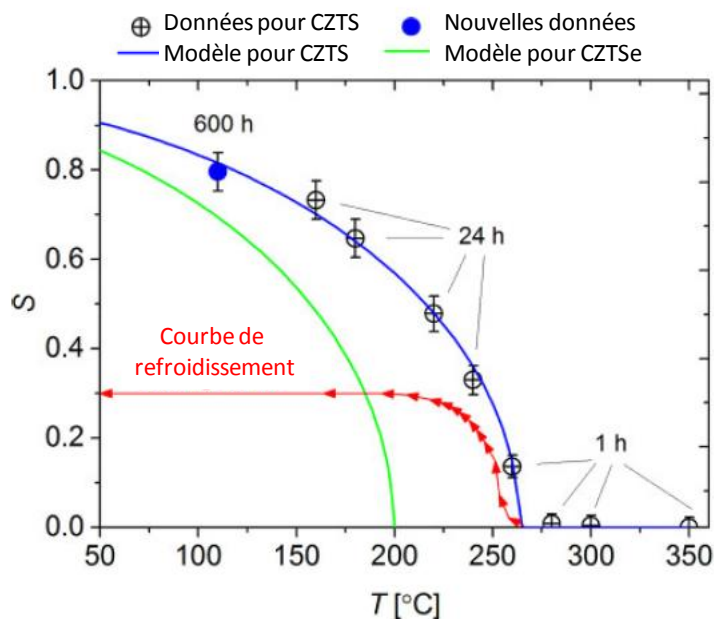


Figure 1 : Evolution du paramètre d'ordre S à l'équilibre pour CZTS et CZTSe.²
 S est égale à 0 au-dessus de la température de transition ordre-désordre cuivre / zinc ($T_{Cu/Zn}$). La courbe rouge correspond à l'évolution de l'ordre avec le refroidissement lent du composé. Les courbes bleue et verte correspondent aux modèles de substitution lorsque l'on laisse au système le temps d'atteindre l'équilibre pour les composés CZTS et CZTSe respectivement. Les labels indiquent le temps de recuit utilisé pour se rapprocher de l'équilibre à cette température.

1.3. Etudes antérieures du désordre

Il apparaît que l'étude de l'ordre / désordre par une approche cristallographique des cations dans cette structure a déjà été reportée dans la littérature. Dans la littérature, il n'y a pas de preuve que la diffraction conventionnelle (de laboratoire) n'est pas suffisante pour étudier l'agencement des atomes sur les sites $2c$ et $2d$, bien qu'il semble que la communauté utilise plutôt la diffraction des neutrons et la diffraction résonnante pour étudier l'ordre sur les sites $2c$ / $2d$.

L'une des premières études réalisées traite des travaux de Washio et al.³ Ils ont utilisé la diffraction des rayons X en condition résonnante au seuil d'absorption du cuivre sur des couches minces CZTS avec des compositions stœchiométriques et déficitaires en cuivre. Grâce à la diffraction résonnante, cette équipe a montré qu'il était possible d'affiner les taux d'occupation des sites $2c$ et $2d$. Par contre, les compositions obtenues grâce à ces taux d'occupation semblent très éloignées de la stœchiométrie et ne sont pas mises en relation avec une technique d'analyse élémentaire. Une autre étude effectuée par Nozaki et al.⁴ sur des couches minces de type CZTS permet également un affinement des taux d'occupation des sites $2c$ et $2d$ grâce à la diffraction résonnante mais, là encore, les compositions obtenues ne sont pas mises en relation avec une technique d'analyse élémentaire.

Les matériaux étudiés dans ces deux articles sont des échantillons de type couche mince ce qui est assez éloigné de nos échantillons d'étude. Cependant, il se trouve que d'autres études ont été réalisées sur des échantillons avec des méthodes de synthèses proches de la nôtre (synthèse céramique et à haute température), notamment les travaux effectués par Gurieva et

al.⁵ sur des échantillons mixtes soufre / sélénium. Mais cette fois-ci, c'est grâce à la diffraction des neutrons qu'il a été possible de faire la différence entre le cuivre et le zinc sur les sites 2c et 2d car les longueurs de diffusion des neutrons pour les différents éléments sont suffisamment différentes pour les différencier, respectivement de 7.718 fm, 6.225 fm et 5.680 fm pour Cu, Zn et Sn. Une longueur de diffusion par site a été définie selon les relations suivantes :

$$\overline{b_{2a}}(\text{exp}) = occ_{2a} \times b_{Cu}$$

$$\overline{b_{2c}}(\text{exp}) = occ_{2c} \times b_{Cu}$$

$$\overline{b_{2d}}(\text{exp}) = occ_{2d} \times b_{Zn}$$

$$\overline{b_{2b}}(\text{exp}) = occ_{2b} \times b_{Sn}$$

Avec cette méthode proposée par Schorr et al.⁶, il est possible d'obtenir l'organisation des atomes sur les différents sites de la structure. Par contre, cette étude et d'autres effectuées avec la même méthode^{7,8} manquent d'informations concernant les facteurs de déplacements atomiques des atomes avec des écarts-types sur les taux d'occupation très élevés rendant les résultats peu significatifs.

Nous pouvons également mentionner une autre étude réalisée par Többsens et al.⁹ qui montre, grâce à la diffraction résonnante, qu'il y a une différence observable d'agencement des atomes sur les deux sites pour des échantillons CZTSe avec des refroidissements différents, synthétisés par voie céramique. Ils ont comparé des échantillons ayant subi un refroidissement naturel à la température ambiante avec des échantillons ayant subi des trempes à différentes étapes du refroidissement du matériau. Pour ces échantillons, le refroidissement semble réellement affecter l'ordre sur les sites 2c et 2d. Par contre, les taux d'occupation du site 2a issus des affinements conduisent à des valeurs négatives ou très faiblement significatives pour le taux d'occupation.

L'étude effectuée par Bosson et al.¹⁰ a également révélé une différence de niveau de l'ordre sur les deux sites entre un échantillon CZTS stœchiométrique et un échantillon CZTS déficitaire en cuivre avec des refroidissements équivalents, synthétisés par voie céramique. Les chercheurs ont montré que l'échantillon déficitaire semble un peu plus ordonné au niveau des cations par rapport à l'échantillon stœchiométrique. Par contre, l'utilisation d'un échantillon stœchiométrique présentant deux phases CZTS laisse quelques doutes quant à la qualité de la préparation des échantillons.

Ainsi, de l'ensemble de ces travaux, nous pouvons donc conclure qu'il est possible d'observer l'ordre sur les sites 2c et 2d à l'aide de la diffraction des rayons X en condition résonnante et par la diffraction des neutrons. Il devrait donc être possible de faire une différence d'ordre pour des traitements thermiques différents et pour des échantillons de compositions cationiques différentes. Pourtant, il semble que les facteurs de déplacement atomique des atomes ne sont pas souvent renseignés dans les résultats publiés bien qu'il existe une très forte corrélation entre ces facteurs thermiques et les taux d'occupation sur chaque site. Nous allons donc faire extrêmement attention à ces facteurs pour nos différents échantillons. De plus, il y a peu d'études portant sur les échantillons mixtes soufre / sélénium, il apparaît donc intéressant d'étudier l'ordre cationique pour toute la série : de CZTS à CZTSe.

Nous allons donc dans les parties suivantes reprendre l'étude sur la source de laboratoire afin de déterminer si cette source est suffisante pour étudier l'ordre puis nous utiliserons les deux techniques précédemment citées pour étudier l'ordre dans le matériau.

2. Diffraction conventionnelle

2.1. Diagramme des rayons X sur poudre

Tout d'abord, nous allons nous intéresser à la diffraction des rayons X sur poudre sur un échantillon CZTSSe pour $x = 0.5$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_2\text{Se}_2$) ayant subi un refroidissement lent. Nous allons voir s'il est possible de différencier les résultats d'affinements structuraux avec les deux structures extrêmes : kèsterite ordonnée (Cu sur 2c et Zn sur 2d) et la structure kèsterite inversée (Zn sur 2c et Cu sur 2d).

La Figure 2 représente le diagramme de diffraction des rayons X de cet échantillon obtenu sur le diffractomètre INEL ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), ainsi que les courbes de résidus issues de l'affinement par la méthode de Rietveld du modèle structural dans la structure kèsterite ordonnée (résidu rouge) et kèsterite inversée (résidu bleu). Il n'y a pas de différence visible sur les résidus entre les deux structures.

Le Tableau 2 présente les paramètres d'accord des affinements de ces deux modèles structuraux : aucune différence significative n'est observée.

Tableau 2 : Données et résultats des affinements des modèles kèsterite inversée et kèsterite ordonnée pour l'échantillon S50L.

Structure	KS	Inv-KS
Taux d'occupation du cuivre sur 2c	1.00	0.00
GOF (obs)	2.15	2.15
R/wR(obs)	4.30/6.60	4.30/6.60
$U_{eq} (\text{\AA}^2)$		
Site 2c / 2d	0.028(3)	0.028(3)

Les facteurs d'accords GOF et les facteurs résiduels sont strictement identiques. Les facteurs de déplacement atomique des sites 2c et 2d (contraints à être égaux dans un modèle structural donné) sont également identiques.

Il est donc clair que la diffraction des rayons X conventionnelle sur poudre ne permet pas de faire la différence entre ces structures. Nous allons maintenant nous intéresser à ce même échantillon mais cette fois-ci en utilisant la diffraction des rayons X sur monocristal effectuée à basse température afin de diminuer les effets de l'agitation thermique et donc d'avoir de meilleures informations sur les facteurs de déplacement atomique (cf. le chapitre 3 pour avoir des informations sur l'effet de la basse température).

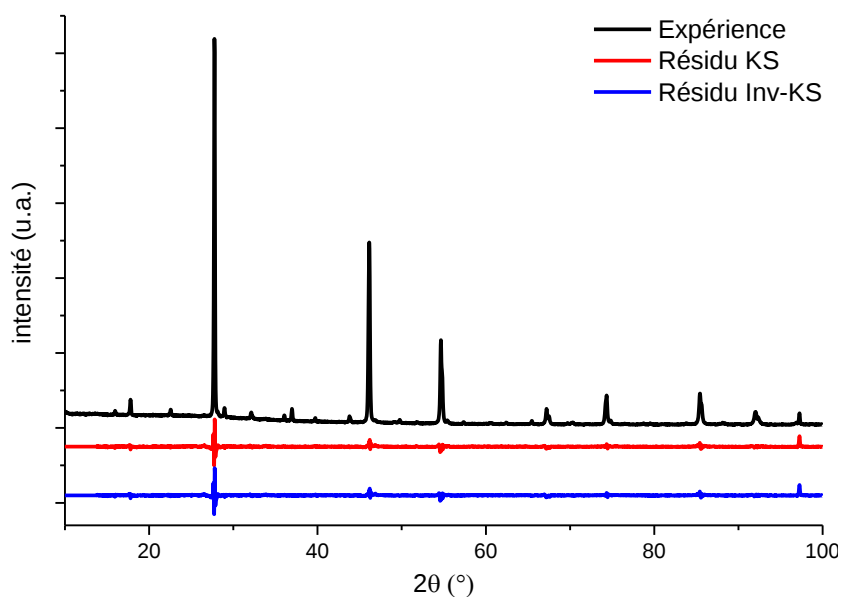


Figure 2 : Digramme de diffraction des rayons X sur poudre pour l'échantillon S50L et courbes de résidus issues de l'affinement sur la structure k sterite ordonnée (résidu rouge) et k sterite inversée (résidu bleu).
On peut remarquer que les deux affinements sont bons. Il n'y a pas de différence visible entre les deux structures. Il est nécessaire de regarder les différents paramètres.

2.2. Diffraction des rayons X sur monocristal

Afin de répondre à la question de la distribution sur les sites 2c et 2d. Nous nous sommes focalisés sur le cristal de l'échantillon stœchiométrique $x = 0.50$ refroidi lentement (S50L) présenté plus haut.

Le Tableau 3 récapitule les paramètres issus de l'affinement structural de ce monocristal avec les trois formes de la structure k sterite : ordonnée, désordonnée et inversée.

Tableau 3 : Données et résultats des affinements structuraux des modèles k sterite inversée, k sterite désordonnée et k sterite ordonnée pour l'échantillon S50L.
Données issues du diffractomètre du laboratoire et obtenues à basse température.

Nb hkl ($I > 2\sigma(I)$)/all	359/413		
Taux d'occupation sur le site 2c en cuivre	0.00 (inv-KS)	0.50 (Dis-KS)	1.00 (KS)
GOF (obs)	1.10	1.10	1.12
R/wR(obs)	2.85/7.03	2.84/7.01	2.88/7.15
R/wR(all)	4.09/7.30	4.07/7.28	4.10/7.41
U_{eq} ($\text{\AA}^2$)			
Cu _{2c}	0.0124(3)	0.0123(3)	0.0123(3)
Zn _{2d}	0.0140(3)	0.0140(3)	0.0141(3)
Extrema de la carte de Fourier-différence ($e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.64 / -0.52	0.63 / -0.49	0.64 / -0.52

La première constatation est que, contrairement aux différences entre les structures stannite et k sterite désordonnée, nous sommes en présence de différences ténues puisque les variations entre les facteurs d'accord des trois formes n'exc dent pas plus de 0.02 pour le paramètre GOF et pas plus de 0.13 pour les facteurs résiduels R/wR(obs) et R/wR(all). Par ailleurs, la permutation du cuivre et du zinc sur les sites 2c et 2d ne modifie pas du tout les

facteurs de déplacement atomique de ces sites. Pourtant, la diffraction sur monocristal permet de les affiner indépendamment. Il est donc normal de n'observer aucune différence au niveau des résidus de la carte de Fourier-différence d'une forme à l'autre.

Nous ne faisons pas la différence entre ces deux structures. Néanmoins, l'étude a été menée sur toute la série et a conduit aux mêmes résultats, elle ne sera donc pas présentée ici. La diffraction conventionnelle n'est clairement pas assez sensible pour faire la différence entre ces trois formes. Il est également important de noter que les résultats trouvés ici seraient identiques en diffraction des rayons X loin d'un seuil d'absorption du cuivre ou du zinc au synchrotron.

3. Diffraction sur poudre hors des conditions conventionnelles

Au vu des différentes études présentées plus haut, il semble que pour observer un agencement des cations sur le plan $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$ il est nécessaire d'utiliser la diffraction des rayons X en conditions résonnantes ou la diffraction des neutrons.

3.1. Qu'est-ce que la diffraction résonnante ?

Dans le chapitre précédent, l'étude de la solution solide a été réalisée grâce à la diffraction des rayons X conventionnelle. Dans ces conditions, l'énergie des rayons X est loin du seuil d'absorption des éléments. On peut donc considérer le facteur de diffusion atomique comme étant réel et égal à $f(\text{atome}) = f(\sin \theta / \lambda)$ avec $f_{(\sin \theta / \lambda = 0)} = Z$ correspondant au nombre d'électrons de l'atome. Aux longueurs d'ondes utilisées dans le laboratoire ($K\alpha$ du cuivre : $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ et $K\alpha$ du Molybdène : $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), le choix du modèle ionique ou bien ionocovalent utilisé pour décrire les atomes de cuivre et de zinc ne change pas beaucoup, ces deux atomes ont des facteurs de forme très proches. Ceci rend leur différenciation très difficile (voir Figure 3).

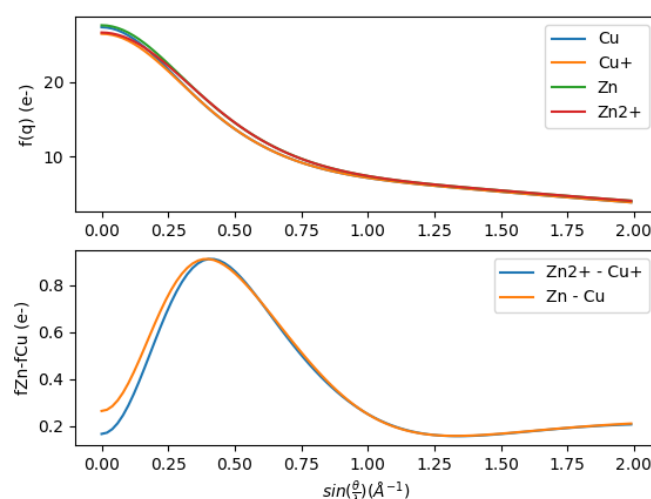


Figure 3 : Evolution des facteurs de forme selon le modèle ionique ou ionocovalent pour les atomes Cu et Zn avec le domaine angulaire ($\sin \theta / \lambda$).

La courbe du haut représente l'évolution des deux facteurs alors que la courbe du bas représente la différence entre les deux facteurs de forme. Il est difficile de différencier les deux atomes mais grâce à la courbe du bas, il y a une différence naturelle entre ces deux termes dans le domaine en $\sin(\theta)/\lambda$ entre $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ et $0.6 \text{ \AA}^{-1}$.

Afin de faire la différence entre ces deux atomes, il est possible d'utiliser la technique de diffraction résonnante qui consiste à effectuer l'expérience à une longueur d'onde proche du seuil d'absorption de l'un des deux éléments.^{3,4} L'énergie des photons d'un rayonnement proche du seuil d'un élément va donc avoir une énergie proche de celle de liaison des électrons des couches internes de cet élément. Comme les fréquences propres des liaisons noyaux-électrons sont proches de la fréquence du rayonnement incident, il peut donc y avoir un couplage se traduisant par la diffusion résonnante.¹¹ Le facteur de diffusion atomique est complexe : $f(\text{atome}) = f(\sin \theta / \lambda) + f' + if''$ avec f' et f'' indépendants de θ . La Figure 4 représente l'évolution de ces facteurs avec la longueur d'onde. La variation du facteur f' montre en particulier que plus on se rapproche du seuil d'absorption du cuivre plus l'effet de résonnance diminue le nombre apparent d'électrons participant à la diffusion élastique : le contraste entre Cu et Zn augmente.

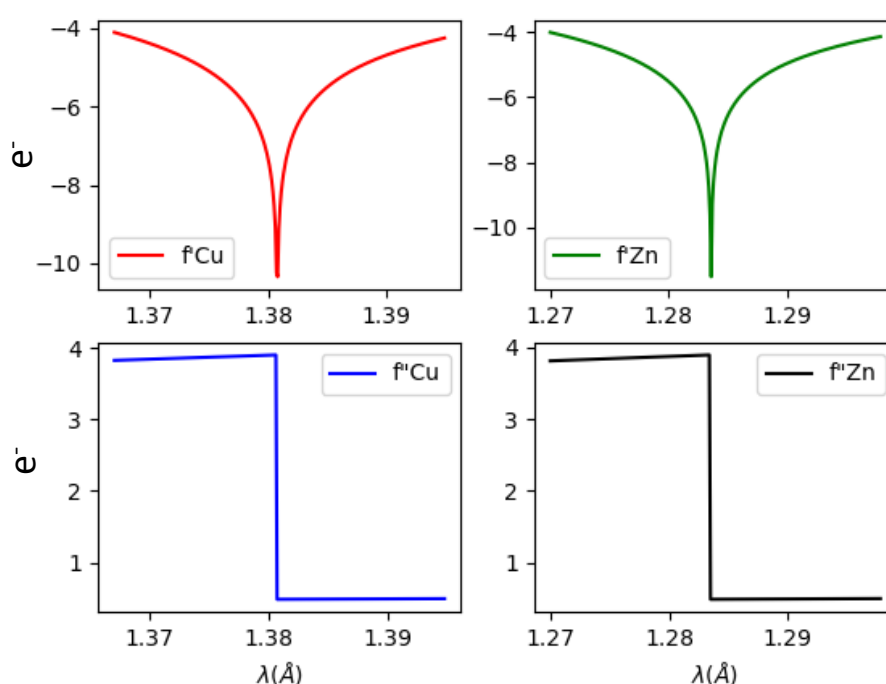


Figure 4 : Evolution des facteurs de diffusion atomique f' et f'' pour les atomes de Cu et Zn avec la longueur d'onde.
Plus on se rapproche du seuil du cuivre et plus les facteurs s'éloignent de ceux du zinc.

Le Tableau 4 présente les valeurs de f' et f'' pour le cuivre et le zinc aux longueurs d'onde du laboratoire et aux deux longueurs d'onde utilisées lors des expériences (diffraction sur poudre et sur monocristal) effectuées à une énergie proche du seuil d'absorption du cuivre au synchrotron SOLEIL sur la ligne CRISTAL.

Tableau 4 : Comparaison des facteurs de diffusion atomique du cuivre et du zinc en fonction de la longueur d'onde des rayons X.

Equipement	Laboratoire		Laboratoire		Synchrotron		Synchrotron	
Longueur d'onde (Å)	1.54056 (Cu K _α)		0.71069 (Mo K _α)		1.38093 (proche du seuil du Cu)		1.38144 (proche du seuil du Cu)	
Atome	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
Z	29	30	29	30	29	30	29	30
f'	-1.96	-1.54	0.32	0.28	-7.95	-2.34	-7.07	-2.34
f''	0.58	0.68	1.27	1.43	0.80	0.57	0.60	0.57

3.2. Diffraction des rayons X en condition résonnante

Afin de pouvoir obtenir un contraste suffisant entre les deux atomes grâce à la diffraction des rayons X, nous avons choisi de travailler à une énergie proche du seuil d'absorption du cuivre (8.9789 keV ou 1.3808 Å)¹² sur la ligne CRISTAL au synchrotron Soleil. Les acquisitions sur poudre ont toutes été effectuées à l'aide d'un détecteur plan bidimensionnel image plate MAR345 (voir les détails expérimentaux dans le chapitre 2). Nous avons choisi de travailler à 3 énergies de plus en plus proches du seuil : 8.970 keV (environ 9 eV du seuil), 8.973 keV (environ 6 eV du seuil) et 8.975 keV (environ 4 eV du seuil).

Nous allons étudier ici l'échantillon x = 0.5 refroidi lentement (S50L) présenté dans la partie 2. La Figure 5 représente le diagramme obtenu à 4 eV du seuil. Malgré le tamisage de la poudre afin de pouvoir remplir un capillaire de diamètre 100 µm et la rotation du capillaire pendant l'acquisition, la quantité de grains dans le faisceau reste faible, ce qui se traduit par la présence d'un fond continu très important dont l'origine provient, entre autres, de la diffusion de l'air et des contributions du capillaire.

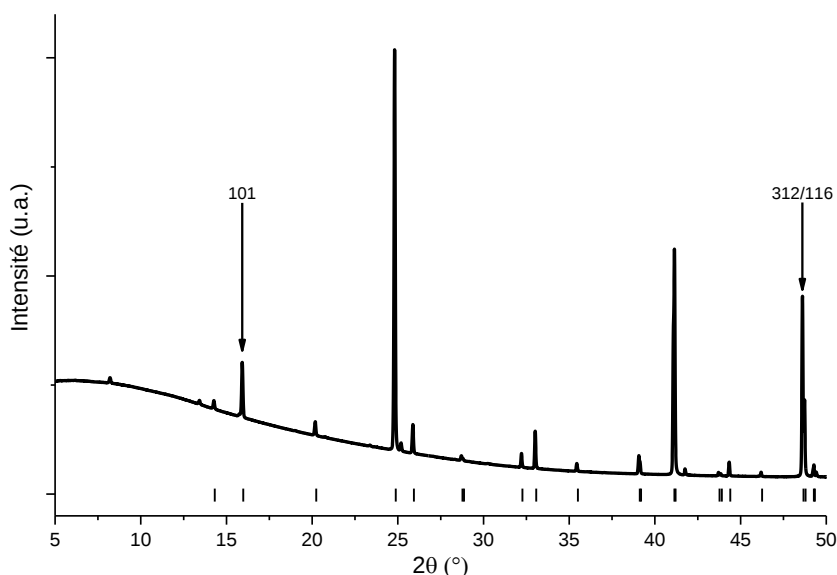


Figure 5 : Diagramme de diffraction de poudres obtenu à 8.975 keV au synchrotron. Le domaine angulaire de ce diagramme est limité par la taille du détecteur plan. Le fond continu est également non négligeable sur les diagrammes obtenus avec le détecteur plan.

La Figure 6 représente l'évolution des intensités des pics 101 et du doublet 312/116 sur les diagrammes (normalisé sur le pic 112 avec l'intensité maximale) obtenus avec des énergies de

plus en plus proches du seuil d'absorption du cuivre. On remarque alors que l'intensité du pic 101 augmente à mesure que l'on se rapproche du seuil d'absorption du cuivre ($\sim 7\%$) alors que l'intensité du doublet 312/116 n'est pas affectée par la longueur d'onde sauf pour le diagramme à 8.970 keV qui présente une intensité plus grande pour la réflexion 312 (variation maximale $< 2\%$). Cette dernière différence pourrait résulter du traitement effectué lors de l'intégration des trois jeux et peut de ce fait donner une idée de la précision des mesures. L'évolution de l'intensité des raies en fonction de l'écart en énergie par rapport au seuil d'absorption du cuivre est vraie pour toutes les réflexions avec un indice $l = 2n + 1$ (8 réflexions non équivalentes) alors que les réflexions d'indices $l = 2n$ ne semblent pas affectées, conformément à l'expression théorique du facteur de structure (voir la partie 4 pour plus d'informations), Il devrait donc être possible de remonter à la répartition des atomes de Cu et Zn sur les sites 2c et 2d par un affinement de Rietveld du diagramme le plus proche du seuil d'absorption et donc de différencier les 3 modèles structuraux proposés. La fraction attendue α des atomes de Cu occupant le site 2c doit être de $\alpha = 0$ pour le modèle kèsterite inversée, $\alpha = 1$ pour le modèle kèsterite ordonnée ou $\alpha = 0.5$ pour le modèle kèsterite désordonnée.

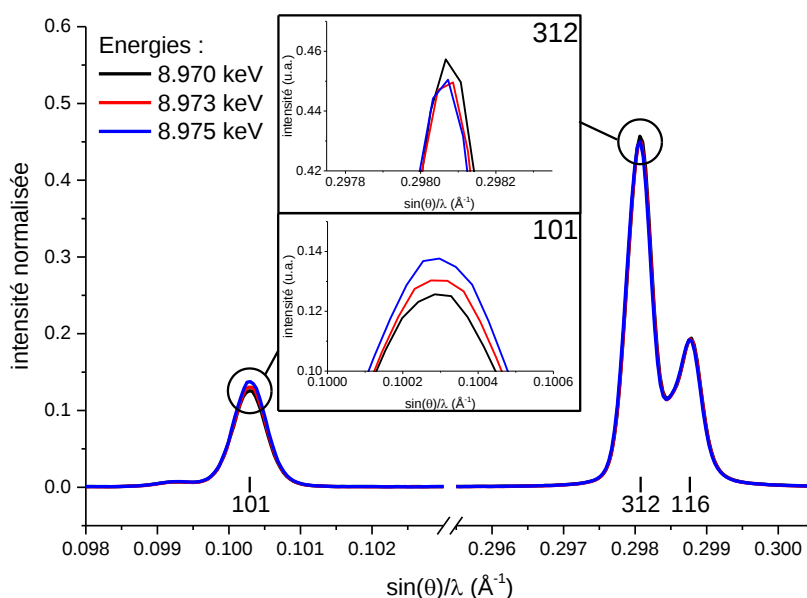


Figure 6 : Zoom du pic 101 et du doublet 312/116 des diagrammes aux 3 longueurs d'onde proches du seuil du cuivre (8.9789 keV)¹².

On remarque que le doublet 312/116 n'est pas affecté quand on se rapproche du seuil d'absorption du cuivre alors que l'intensité du pic 101 augmente légèrement lorsque l'on s'approche du seuil du cuivre.

Le Tableau 5 représente les différents paramètres issus des affinements pour les trois formes de la structure kèsterite.

Tableau 5 : Résultats d'affinement des 3 formes possibles pour la structure k sterite pour l'échantillon S50L pour une énergie de 8.975 keV.

Structure	Inv-KS	Dis-KS	KS
Taux d'occupation (α) du cuivre sur 2c	0.00	0.50	1.00
a (�)		5.55861(7)	
c (�)		11.0821(2)	
GOF (obs)	1.13	1.11	1.09
R/wR(obs)	5.38/6.81	5.69/7.17	6.37/7.95
U_{eq} (� ²)			
Cu/Zn _{2c/2d}	0.021(5)	0.021(7)	0.013(10)
Extrema de la carte de Fourier-différence (e ⁻ .� ⁻³)	1.26/ -1.52	1.44 / -1.50	1.70 / -1.65

On remarque qu'il va être difficile de déterminer la structure à adopter avec ces données puisqu'il n'y a pas une forme permettant de conduire à une amélioration globale de l'affinement : le facteur d'accord GOF est minimal pour la solution avec la structure k sterite désordonnée alors que, si l'on s'intéresse aux facteurs résiduels (R/wR) et aux résidus de la carte de Fourier-différence, ils sont minimaux et correspondent à la solution k sterite inversée. De plus, l'écart type sur le facteur d'agitation atomique des sites 2c et 2d (contraint) est élevé, voire du même ordre de grandeur que la valeur pour la solution k sterite ordonnée.

Les conditions d'analyse de cette technique ne sont clairement pas suffisantes pour faire la différence entre les trois structures, avec le domaine angulaire sondé ($2\theta < 50^\circ$), seules 8 réflexions sont affectées par le changement de structure, alors que pour sonder toute la zone avec une différence entre f_{Cu} et f_{Zn} importante, il faudrait sonder au moins 120° en 2θ ($f_{Zn}-f_{Cu}$ est maximale entre $0.2 \text{  }^{-1} < \sin(\theta)/\lambda < 0.6 \text{  }^{-1}$, cf. Figure 3). L  encore j'ai étudié la série d'échantillons et la conclusion est exactement la même.

A cause d'une succession d'imprévus, il se trouve que le nombre d'expériences envisagées au synchrotron a été fortement réduit et cela nous a notamment empêchés de faire d'autres expériences afin d'augmenter le domaine angulaire mesuré sur les diagrammes de diffraction en utilisant un montage expérimental diff rent.

3.3. Diffraction des neutrons

La diffraction des neutrons sur poudre ($\lambda = 1.2291 \text{  }$) a été effectuée au LLB (CEA de Saclay) sur l'instrument 3T2. L'échantillon étudié est le même échantillon stœchiométrique $x = 1$ (soit Cu_2ZnSnS_4) avec un refroidissement lent présenté dans le chapitre 3 (S100L).

La Figure 7 représente le diagramme de diffraction des neutrons de cet échantillon ainsi que les courbes des résidus obtenues lors de l'affinement du modèle structural dans la structure k sterite ordonnée (résidu rouge) et k sterite désordonnée (résidu bleu). Il est très difficile de faire la différence entre les deux variantes de la structure k sterite car les raies affectées sont les raies de faible intensité (la position des pics reportée sur la figure correspond aux réflexions avec l'indice $l = 2p + 1$).

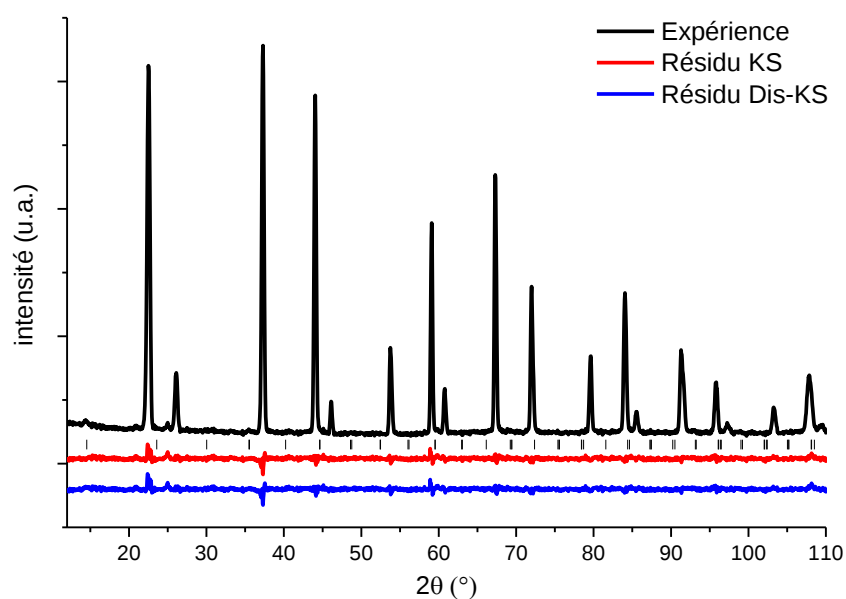


Figure 7 : Diagramme de diffraction de poudre des neutrons pour l'échantillon S100L avec les courbes de résidus issues de l'affinement sur la structure kèsterite ordonnée (résidu rouge) et kèsterite désordonnée (résidu bleu). La position des pics en noir correspond aux réflexions avec un indice $l = 2p + 1$. En noir, le diagramme expérimental, en rouge la différence entre le spectre mesuré et affiné (résidu de l'affinement) avec la structure KS et en bleu, le résidu de l'affinement de la structure Dis-KS. On peut remarquer que les deux résidus d'affinements ne sont pas réellement différenciables. Il est nécessaire de regarder les différents paramètres pour voir des différences entre les structures.

En s'intéressant plus particulièrement aux différents paramètres affinés et aux facteurs résiduels de l'affinement de ces trois variantes de la structure kèsterite, nous avons effectué des affinements avec et sans contraintes appliquées sur les paramètres U_{2c} et U_{2d} modélisant l'agitation thermique isotrope des sites 2c et 2d respectivement. Les différents résultats des affinements sont reportés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Résultats des affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction des neutrons pour un échantillon S100L pour les structures kèsterite ordonnée, kèsterite inversée et kèsterite désordonnée.

Structure	KS	Inv-KS	Dis-KS $U_{iso}(2c) = U_{iso}(2d)$	Dis-KS $U_{iso} 2c/2d$ libres
Taux d'occupation du cuivre sur 2c	1.00	0.00	0.50	0.50
GOF (obs)	1.19	1.19	1.20	1.20
R/wR(obs)	1.12/1.09	1.06/1.06	1.05/1.23	1.08/1.20
$U_{eq} (\text{\AA}^2)$				
Site 2c	0.027(2)	0.000(1)	0.010(2)	0.007(2)
Site 2d	0.004(2)	0.021(2)	0.010(-)	0.014(3)
Extrema de la carte de Fourier-différence ($e^-\cdot\text{\AA}^{-3}$)	0.13 / -0.28	0.11 / -0.21	0.11 / -0.22	0.11 / -0.21

Nous remarquons qu'il n'y a pas de différences significatives sur les facteurs de qualité entre ces trois variantes structurales. Les facteurs de qualité GOF ainsi que les facteurs résiduels R/wR(obs) ne varient pas de plus de 0.03 entre les trois variantes de la structure kèsterite.

Au niveau des facteurs de déplacement atomique des sites 2c et 2d concernés par le changement de structure, il est clair que ces deux sites ne sont pas occupés totalement par du cuivre et du zinc, respectivement. Dans les modèles structuraux ordonnés (KS et inv-KS) les

facteurs de déplacement atomique de ces sites convergent vers 0 : $U_{\text{iso}}(2c) = 0$ pour KS et $U_{\text{iso}}(2d) = 0$ pour inv-KS. Le programme d'affinement compense une mauvaise attribution des atomes sur ces deux sites par des valeurs de U_{iso} irréalistes. L'affinement avec le modèle structural k sterite désordonnée en contraignant les facteurs de déplacement atomique des sites 2c et 2d   être égaux permet d'aboutir à une solution plus convenable.

Par contre, les valeurs des paramètres d'agitation thermique des sites 2c et 2d montrent des fluctuations importantes d'un cycle d'affinement à l'autre, montrant les limitations de cette approche : premier affinement : $U_{\text{iso}}(2c) = 0.012 \text{  }^2$ et $U_{\text{iso}}(2d) = 0.020 \text{  }^2$, deuxième affinement : $U_{\text{iso}}(2c) = 0.007 \text{  }^2$ et $U_{\text{iso}}(2d) = 0.014 \text{ à}^2$.

Ce manque de précision sur les facteurs de déplacement atomique se répercute sur les résidus de la carte de Fourier-différence qui ne présente pas de réelle différence entre les trois formes de la k sterite, les résidus sur les sites 2c et 2d ont une valeur d'environ $0.1 \text{ e}^- \cdot \text{ }^3$ et ne sont pas localisées.

Il est important de noter que compte tenu de la faible quantité d'échantillons (environ 2g) et des petites sections efficaces d'interactions avec les neutrons, le diagramme expérimental a été mesuré avec un faible rapport signal/bruit. Bien sûr, le fait de converger vers la structure k sterite désordonnée reste correct même si, pour cette expérience, la diffraction des neutrons n'a pas été très sensible à la distribution sur les sites 2c et 2d. Par contre, l'affinement des taux d'occupation de ces sites est alors impossible dans ces conditions (corrélation directe avec les valeurs des paramètres d'agitation thermique). Il est également très important de faire attention, lors de l'affinement, aux valeurs de facteurs de déplacement atomique ($U > 0$).

Les résultats de diffraction des neutrons présentés par d'autres  quipes^{7,8}, nous avaient mis le doute quant à la faisabilité de cette technique pour caractériser l'ordre/désordre cationique Cu/Zn. Dans cette partie, nous démontrons ainsi que la diffraction des neutrons n'apparaît pas très convaincante pour caractériser l'ordre/désordre cationiques Cu/Zn.

4. Simulation des intensités diffractées

Dans cette partie, nous allons étudier les facteurs de structure ainsi que les simulations de diagrammes afin de comprendre pourquoi ces différences sont si ténues entre les différentes formes.

4.1. Effet de la permutation sur les sites 2c et 2d sur les facteurs de structures

Dans le chapitre précédent, nous avons vu qu'il était possible de faire la différence grâce à la diffraction conventionnelle entre les structures k sterite désordonnée et stannite alors même que la différence entre le cuivre et le zinc est extrêmement faible. Ici nous allons calculer la contribution des sites 2c et 2d sur le facteur de structure afin de voir l'effet de la permutation du cuivre par du zinc sur les sites dans la structure décrite dans le groupe d'espace $I\bar{4}$.

Afin de pouvoir effectuer les calculs de facteur de structure, il est important d'introduire un terme α représentant le taux d'occupation sur chacun des deux sites. Lorsque la structure est

totalelement ordonnée (KS), $\alpha = 1$, lorsqu'elle est inversée (inv-KS), $\alpha = 0$ et lorsqu'elle est désordonnée, $0 < \alpha < 1$.

Le facteur de structure pour ces deux sites peut être exprimé de la façon suivante lorsque $h + k + l = 2n$ (mode de Bravais centré) :

$$F_{hkl} = C + f_c e^{2\pi i(\frac{k+l}{2} + \frac{l}{4})} + f_d e^{2\pi i(\frac{k+l}{2} + \frac{3l}{4})}$$

Avec C correspondant à la contribution des atomes S/Se(8g), Sn(2b) et Cu(2a), les facteurs de formes f_c et f_d correspondent quant à eux à :

$$f_c = \alpha f_{Cu} + (1 - \alpha) f_{Zn}$$

$$f_d = (1 - \alpha) f_{Cu} + \alpha f_{Zn}$$

f_{Cu} et f_{Zn} sont les facteurs de forme atomiques de l'atome de cuivre et de zinc respectivement. Dans le cas de la diffraction des neutrons, ces facteurs de forme sont à remplacer par les longueurs de Fermi b_{Cu} et b_{Zn} respectivement. Le facteur de structure peut alors s'écrire :

$$F_{hkl} = C + f_c (-1)^k (i)^l + f_d (-1)^k (-i)^l$$

$$F_{hkl} = C + (-1)^k (i)^l [f_c + (-1)^l f_d]$$

Ainsi lorsque l'indice $l = 2p$, le facteur de structure devient $F_{hkl} = C + (-1)^{k+p} [f_c + f_d]$ et lorsque $l = 2p + 1$, il devient égale à $F_{hkl} = C + i(-1)^{k+p} [f_c - f_d]$.

Le Tableau 7 récapitule l'expression du facteur de structure en fonction de l'indice l pour la diffraction des rayons X ou des neutrons.

Tableau 7 : récapitulation de l'expression du facteur de structure en fonction de l'indice l pour la diffraction des rayons X ou des neutrons.

	Rayons X	neutrons
$l = 2p$	$F_{hkl} = C + (-1)^{k+p} [f_{Cu} + f_{Zn}]$	$F_{hkl} = C + (-1)^{k+p} [b_{Cu} + b_{Zn}]$
$l = 2p + 1$	$F_{hkl} = C + i(-1)^{k+p} (2\alpha - 1) [f_{Cu} - f_{Zn}]$	$F_{hkl} = C + i(-1)^{k+p} (2\alpha - 1) [b_{Cu} - b_{Zn}]$

Les expressions du Tableau 7 montrent que le facteur de structure des raies hkl telles que $l = 2p$ n'est pas sensible à la répartition α des atomes de cuivre et de zinc sur les sites 2c et 2d. Pour les raies telles que $l = 2p+1$, le facteur de structure, aura une amplitude plus faible compte tenu de la différence des facteurs de forme qui apparait dans les expressions et sera légèrement sensible à la répartition des atomes sur les deux sites.

Puisque l'intensité d'une réflexion hkl correspond à la relation suivante :

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 = F_{hkl} \cdot \overline{F_{hkl}} \text{ et } f = f(q) + f' + if''$$

Dans le cas de la diffraction des rayons X conventionnelle : $f_{Cu}(q) \approx f_{Zn}(q)$

- Lorsque $l = 2p + 1$, $F_{hkl} \approx C$ et $I_{hkl} \propto |C|^2$, les raies ne sont pas sensibles à la permutation Cu / Zn dans les sites 2c et 2d.

- Lorsque $l = 2p$, $F_{hkl} = C + (-1)^{k+p}[f_{Cu} + f_{Zn}]$ et $I_{hkl} \propto |C|^2 + |f_{Cu} + f_{Zn}|^2 + 2(-1)^{k+p}(f_{Cu} + f_{Zn})\text{Re}(C)$ avec $\text{Re}(C)$ représentant la partie réelle de C , ces raies contiennent une contribution des sites 2c et 2d mais ils ne peuvent pas être différenciables puisqu'il n'y a pas de dépendance au taux d'occupation α .

Dans le cas de la diffraction résonnante des rayons X ou de la diffraction des neutrons : $f_{Cu} \neq f_{Zn}$ et $b_{Cu} \neq b_{Zn}$. La contribution des sites 2c et 2d apparaît alors pour les raies hkl lorsque $l = 2p + 1$, puisque ces raies dépendent du taux d'occupation α de chaque site.

Nous allons donc simuler les diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons afin d'illustrer les variations visibles entre les structures k sterite ordonnée et désordonnée. La simulation des différents diagrammes sera obtenue grâce au logiciel Jana2006¹³. J'illustrerai l'effet de la différence de parité de l'indice l sur les intensités des réflexions dans le cas de la raie 101 ($l = 2n + 1$) et le doublet 312 / 116 ($l = 2n$).

4.2. Simulation des diagrammes de diffraction des rayons X

Dans un premier temps, nous allons observer l'impact de la permutation des atomes sur les sites 2c et 2d sur ces trois réflexions pour des longueurs d'ondes correspondant aux expériences de diffraction des rayons X en condition résonnante ($\lambda = 1.38093 \text{  }$). La Figure 8 représente les réflexions 101 et le doublet 312 / 116 obtenu par simulation d'un diagramme de diffraction des rayons X dans les conditions résonnantes effectuée avec le modèle structural k sterite ordonné et désordonné. On remarque alors qu'il y a bien une variation de l'intensité de la réflexion 101 alors que les réflexions du doublet 312 / 116 ne sont pas du tout affectées par la permutation des atomes sur les sites 2c et 2d.

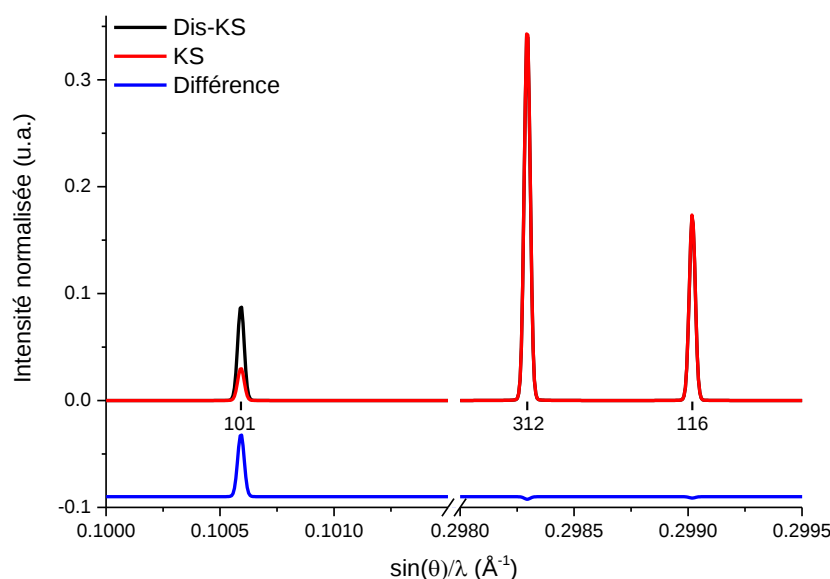


Figure 8 : Zoom du pic 101 et du doublet 312/116 pour les diagrammes de diffraction des rayons X simulés avec le modèle structural k sterite ordonné (rouge) et désordonné (noire) dans les conditions résonnantes. On remarque que le doublet 312/116 n'est pas affecté par l'agencement des atomes sur les sites 2c et 2d alors que l'intensité du pic 101 est bien affecté. Cette différence est parfaitement visible sur la courbe de résidu en bleu sur la figure.

Il est donc possible de faire la différence entre ces deux structures sur un diagramme de diffraction des rayons X en condition résonnante grâce aux réflexions de faibles intensités.

4.3. Simulation d'un diagramme de diffraction des neutrons

Dans cette partie, nous allons aussi voir l'impact de la permutation des atomes sur ces sites pour ces trois réflexions au niveau d'un diagramme de diffraction des neutrons simulé. La Figure 9 représente l'évolution de la réflexion 101 et du doublet 312 / 116 pour un diagramme de diffraction des neutrons entre les structures k sterite ordonnée et désordonnée. Il se trouve que, comme nous l'avons vu dans la partie traitant de l'effet de la permutation sur les facteurs de structure, les neutrons n'impactent que les réflexions de faible intensité (l'intensité de la réflexion 101 varie faiblement alors que celle du doublet 312 / 116 ne varie pas). Il est donc tout à fait possible de faire la différence entre ces deux structures sur un diagramme de diffraction des neutrons si le rapport signal/bruit est élevé.

Par contre, lorsque l'on s'intéresse à la différence d'intensité de la raie 101 entre le diagramme du modèle KS et celui du modèle dis-KS par rapport à l'intensité moyenne de cette raie, on obtient 0.71 avec la diffraction des neutrons alors qu'avec la diffraction des rayons X cette valeur est de 0.98. Il est donc clair que l'utilisation de la diffraction des rayons X sur poudre en conditions résonnantes permet d'aboutir à un meilleur contraste qu'avec la diffraction des neutrons.

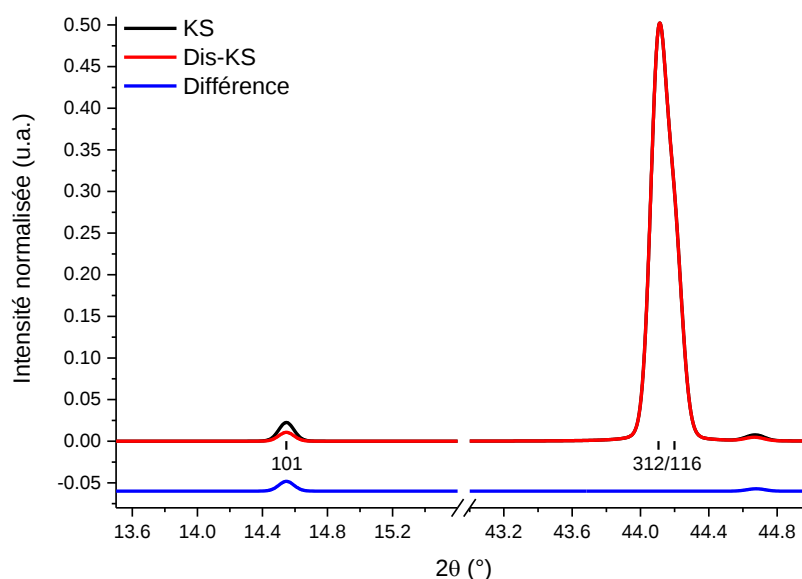


Figure 9 : Zoom du pic 101 et du doublet 312/116 pour les diagrammes de diffraction des neutrons simulés avec le modèle structural k sterite ordonné et désordonné.

On remarque que le doublet 204/220 n'est pas affecté par le rapprochement du seuil d'absorption du cuivre alors que l'intensité du pic 101 augmente légèrement lorsque l'on s'approche du seuil du cuivre.

Cela veut donc dire que si l'on veut avoir le plus de chance possible d'observer une différence sur ces sites, il faut utiliser la diffraction résonante sur monocristal afin d'augmenter le domaine en 2θ sondé pour récupérer beaucoup plus de réflexions avec l'indice $l = 2n + 1$.

5. Diffraction des rayons X sur monocristal en condition résonnante

Il semble donc clair que la diffraction des rayons X sur monocristal est la meilleure technique qui permet d'obtenir des informations sur la structure cristallographique (cf. chapitre 3) avec notamment la différenciation des raies équivalentes qui vont, en diffraction sur monocristal, avoir des directions qui leur sont propres. Comme nous l'avons vu dans les parties précédentes, il est également obligatoire d'effectuer les expériences en conditions résonnantes afin d'avoir suffisamment de contraste entre les atomes de cuivre et de zinc. Nous avons effectué les expériences de diffraction des rayons X sur monocristal en conditions résonnantes   température ambiante.

5.1. Processus d'acquisition

Comme cela a été déjà abordé dans le chapitre 2, les expériences effectuées sur monocristal en conditions résonnantes ont été réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne CRISTAL avec un diffractomètre 4-cercles muni d'un détecteur CCD. L'indexation et l'intégration des réflexions ont été obtenues grâce au logiciel Rigaku Oxford Diffraction CrysAlis Pro¹⁴. Ces expériences ont été effectuées à deux énergies : environ 9 keV (proche du seuil d'absorption du cuivre) et 18 keV, avec deux ou trois atténuations du faisceau incident adaptées au pouvoir diffractant du cristal afin de supprimer les effets de saturation du détecteur pour les intensités diffractées les plus intenses. Si cette précaution n'était pas prise, les modules des facteurs de structure de ces raies très intenses ne seraient pas mesurés entrainant des effets de troncature

de la série de Fourier conduisant à la détermination de la densité électronique. Dans les conditions d'analyses, on arrive à une valeur de $\sin(\theta) / \lambda$ maximale de $0.938 \text{ \AA}^{-1}$ et $0.578 \text{ \AA}^{-1}$ pour les jeux à 18 keV et 9 keV respectivement. Nous avons également fait très attention à utiliser la même matrice d'orientation lors des étapes d'indexation et intégration pour tous les jeux de données.

Ensuite, les différents jeux de données ont été assemblés par une mise à la même échelle et un moyennage des intensités des raies symétriquement équivalentes ou mesurées plusieurs fois. De plus une analyse statistique de variances a été réalisée afin d'exclure les mesures les plus discordantes et permettre une évaluation plus réaliste de l'erreur de mesure. Cette étape est réalisée par le logiciel Sortav¹⁵.

C'est d'ailleurs parce que l'on a traité les données par le logiciel Sortav que la plupart des réflexions mal mesurées sont directement éliminées des fichiers de données. Cela a pour effet de rendre les facteurs résiduels $R(\text{obs})$ et $R(\text{all})$ extrêmement proches à l'issue des affinements.

5.2. Cas d'un cristal issu de l'échantillon x = 0.5 trempé

Tout d'abord, nous allons nous intéresser au cas d'un cristal prélevé de l'échantillon $x = 0.5$ ayant subi une trempe (S50T) : nous nous attendons à une convergence des affinements structuraux vers une solution plutôt désordonnée. Avec les conditions expérimentales décrites précédemment, nous devrions être capables d'avoir un contraste suffisant entre le cuivre et le zinc. Le nombre limité de réflexions mesurées proches du seuil d'absorption du Cu est complété par le grand nombre de réflexions mesurées à une énergie loin du seuil d'absorption. Le modèle structural de ce cristal a pu être affiné directement avec l'ensemble des jeux de données (5 jeux au total : 3 loin du seuil et 2 proches du seuil).

Le Tableau 8 rassemble les différents paramètres issus des affinements provenant des 3 formes de la structure k sterite.

Tableau 8 : Résultats d'affinement des modèles k sterite inversée, k sterite désordonnée et k sterite ordonnée pour l'échantillon S50T à partir des données enregistrées proche et loin du seuil du cuivre.

x (ciblé)	0.50		
x (EDX)	0.510(6)		
x (DRX)	0.499(5)		
a (�)	5.5633		
c (�)	11.0848		
Nb hkl	689 (18 keV) + 214 (9 keV) = 903		
Structure	Inv-KS	Dis-KS	KS
Taux d'occupation sur le site 2c en cuivre	0.00	0.50	1.00
GOF (all)	2.33	1.89	2.31
R/wR(all)	3.32/8.31	2.77/6.71	3.33/8.23
U _{eq} (� ²)			
Cu/Zn _{2c}	0.0208(3)	0.0236(3)	0.0269(4)
Cu/Zn _{2d}	0.0262(4)	0.0227(3)	0.0204(3)
Extrema de la carte de Fourier-différence (e ⁻ .à ⁻³)	1.50/-0.73	0.78/-0.63	1.05/-1.07

Ces affinements permettent d'aboutir à des facteurs d'accord GOF et des facteurs résiduels inférieurs à 2.33 / 3.33 / 8.31 respectivement pour GOF, R et wR. Par les conditions de diffraction résonnante, nous sommes donc capables de mettre en évidence des différences entre les trois formes, les facteurs résiduels étant minimaux pour le modèle k sterite désordonné.

Nous constatons également que les résidus de densité électronique sont les plus faibles pour la structure k sterite désordonnée (résidus compris entre -0.63 e⁻. ⁻³ et 0.78 e⁻.à⁻³).

On remarque que, contrairement aux affinements présentés plus haut, les facteurs de déplacement atomique peuvent être affinés et leurs valeurs sont largement significatives. Nous constatons également une convergence des facteurs de déplacement atomique des sites 2c et 2d vers des valeurs très proches avec cette solution. Pour les deux autres solutions, il est intéressant de noter que les U_{eq} des sites 2c et 2d se permutent : ils passent respectivement de 0.0208  ² / 0.0262  ²   0.0269  ² / 0.0204  ² de la structure k sterite inversée à la structure k sterite ordonnée, montrant clairement la signature du désordre des Cu et Zn dans les plans z = 1/4 et z = 3/4.

Les valeurs des facteurs de déplacement atomique pour les structures k sterite ordonnée et inversée sont sensiblement moins différentes que celles obtenues par diffraction des neutrons (pour plus d'information, voir annexe 2, partie 1.1). Par exemple, pour le modèle KS :

- Diffraction des neutrons : U_{eq}(2c) = 0.021  ² / U_{eq}(2d) = 0  ² (sur un échantillon pur soufre).
- Diffraction des rayons X en conditions résonnantes : U_{eq}(2c) = 0.0269  ² / U_{eq}(2d) = 0.0204  ² sur l'échantillon x = 0.5.

Cette différence s'explique par l'utilisation de la combinaison des données proches du seuil et loin du seuil qui tend à égaliser les deux facteurs de déplacement atomique. L'utilisation

d'affinements combinés permet d'augmenter les différences au niveau des facteurs d'accord entre les différentes formes de la k sterite et d'avoir suffisamment de réflexions pour obtenir une conclusion plus fiable.

La diffraction résonnante sur monocristal permet donc de faire la différence entre ces trois formes. La meilleure solution pour décrire ce cristal est la structure k sterite désordonnée. Cela est tout à fait en accord avec le refroidissement de l'échantillon puisque celui-ci a subi une trempe.

5.3. Cas d'un cristal issu de l'échantillon x = 1.0 refroidi très lentement

Nous allons maintenant nous intéresser à l'affinement du modèle structural d'un cristal ayant subi un refroidissement très lent (S100L). Cet échantillon a été synthétisé selon le même protocole que les autres échantillons, par contre, pour l'étape de recuit, les temps, les températures de refroidissements et les paliers sont différents des conditions préalablement utilisées. Le refroidissement à partir de 320 C a été très lent (1 C/h) avec un palier à 150 C de 500h et un autre palier à 120 C pendant 340h et un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante. Dans ce cas-ci, on peut s'attendre à voir de l'ordre sur les sites 2c et 2d. Selon la publication de J. S. Scragg et al², avec ce refroidissement on devrait atteindre un facteur d'ordre S entre 0.7 et 0.8 (sof(Cu_{2c}) entre 0.85 et 0.90). Comme pour le cristal issu de l'échantillon x = 0.5, le modèle structural de ce cristal a pu être directement affiné en combinant les 5 jeux de données mesurées à différentes énergies et atténuations (3 loin du seuil et 2 proches du seuil).  tant donné le grand nombre de réflexions, les résultats obtenus vont donc être très robustes.

Le Tableau 9 présente les différents paramètres issus des affinements des 3 formes k sterite obtenues.

Tableau 9 : Résultats des affinements combinés des modèles k sterite inversé (inv-KS), désordonnée (dis-KS) et ordonnée (KS) pour un échantillon S100L.

a (�)	5.4324		
c (�)	10.8327		
Nb hkl	820 (18 keV) + 223 (9 keV) = 1043 (all)		
Structure	Inv-KS	Dis-KS	KS
Taux d'occupation sur le site 2c en cuivre	0.00	0.50	1.00
GOF (all)	2.01	1.72	1.98
R/wR(all)	2.73/6.15	2.43/5.25	2.71/6.05
U_{eq} (�³)			
Cu/Zn_{2c}	0.0176(3)	0.0159(2)	0.0143(2)
Cu/Zn_{2d}	0.0140(2)	0.0156(2)	0.0173(3)
Extrema de la carte de Fourier-différence (e⁻.�⁻³)	1.24/-0.97	1.09/-0.99	1.11/-1.00

Le facteur d'accord GOF et les facteurs résiduels (R/wR(all)) sont toujours très satisfaisants. L  encore, comme pour le cristal ayant subi une trempe, nous obtenons le meilleur accord avec la structure k sterite désordonnée puisque les valeurs des facteurs d'accord (GOF de 1.72, facteurs résiduels (R/wR(all)) de 2.43/5.25) sont significativement différentes de celles obtenues avec les formes k sterite ordonnée (2.71/6.05) et k sterite inversée (2.73/6.15). Les paramètres d'agitation thermique des atomes sur les deux sites tendent également vers des valeurs

équivalentes (respectivement $0.0159 \text{ \AA}^2$ / $0.0156 \text{ \AA}^2$ pour les sites 2c et 2d du modèle k sterite désordonnée). Par contre, même si l'on retrouve des valeurs de U_{eq} (comme pour le cristal trempé) se permutant entre les deux autres formes totalement ordonnées (Inv-KS et KS), les valeurs sont nettement moins aberrantes : l'écart observé entre le modèle inv-KS et le modèle KS est deux fois moins important ($\sim 0.003 \text{ \AA}^2$) que celui obtenu lorsque l'échantillon est trempé ($\sim 0.006 \text{ \AA}^2$). Pour ce cristal, nous voyons également une diminution des résidus de la carte de Fourier-différence avec la structure k sterite désordonnée.

Bien que cet échantillon soit probablement beaucoup moins désordonné que le précédent, il n'est toujours pas possible de mettre en évidence un ordre à longue distance. La structure qui convient le mieux pour représenter ce cristal est bien la structure k sterite désordonnée.

Si on lib re les taux d'occupation des sites 2c et 2d (voir Tableau 10) en contraignant leur somme à un taux d'occupation de 1, compte tenu de la précision sur la valeur affinée, l'affinement converge vers la solution k sterite désordonnée. On est très loin d'un facteur d'ordre de 0.8 - 0.9 comme attendu par la publication de J. S. Scragg et al.²

Tableau 10 : Résultats de l'affinement du modèle structural pour l'échantillon S100L en affinant le taux d'occupation sur les sites 2c et 2d à partir des données proche et loin du seuil du cuivre.

GOF (all)	1.72
R/wR(all)	2.43/5.25
Sof(Cu_{2c})	0.52(2)
Sof(Zn_{2c})	0.48(-)
$U_{eq} (\text{\AA}^2)$	
Cu/Zn_{2c}	0.0158(2)
Cu/Zn_{2d}	0.0156(2)

Pour les échantillons de la série stœchiométrique, notre étude démontre que l'ordre des anions sur les sites 2c et 2d, quel que soit le refroidissement, n'est jamais observé puisque la structure qui ressort des affinements structuraux est systématiquement la structure k sterite désordonnée.

Maintenant, il reste à voir si cette conclusion est la même pour des échantillons hors de la stœchiométrie, pauvres en cuivre et riches en zinc (type A).

6.  chantillons déficitaires en cuivre

Dans cette partie, nous allons nous focaliser sur les affinements effectués sur des échantillons visés de type A (Cu_{2-2a}Zn_{1+a}SnQ₄) refroidis lentement afin d'étudier l'impact sur la structure de l'écart à la stœchiométrie. En effet, il semble qu'à l'échelle locale (grâce à la RMN de l'étain 119) que les échantillons de type A limite le désordre cationique cuivre / zinc (cf. chapitre 4).

6.1. Effet de l'appauvrissement en cuivre dans la structure

Avant le début de ma thèse, l'équipe s'est intéressée au modèle de substitution le plus favorable pour une substitution de type A dans le cas des sulfures purs.¹ Il a été proposé deux modèles permettant de décrire cette substitution :

- Soit on substitue deux atomes de cuivre sur les site $2a$ par un atome de zinc et une lacune (voir Figure 10a).
- soit on substitue un atome de cuivre sur le site $2c$ par un atome de zinc et un atome de cuivre sur le site $2a$ par une lacune (voir Figure 10b).

Il y a donc deux possibilités pour la compensation du déficit en cuivre par du zinc soit sur le site $2a$ soit sur le site $2c$. Dans les deux cas, les lacunes de cuivre sont exclusivement localisées sur le site $2a$.

Si on calcule le nombre de charge autour de l'atome de soufre (avec Cu^+ , Zn^{2+} et Sn^{4+}) :

- Pour la première substitution on se retrouve avec deux types d'atomes de soufre affectés par cette substitution : un soufre entouré de 7 charges positives et un autre entouré de 9 charges,
- Pour la deuxième substitution les atomes de soufre se retrouvent entourés de 8 charges positives.

Il a été conclu que le modèle $\text{Cu}_{2a} + \text{Cu}_{2c} \rightarrow \text{Zn}_{2c} + \text{V}_{\text{Cu}}(2a)$ est plus probable puisqu'il permet de respecter la règle de l'octet et d'équilibrer localement les charges (voir Figure 10).

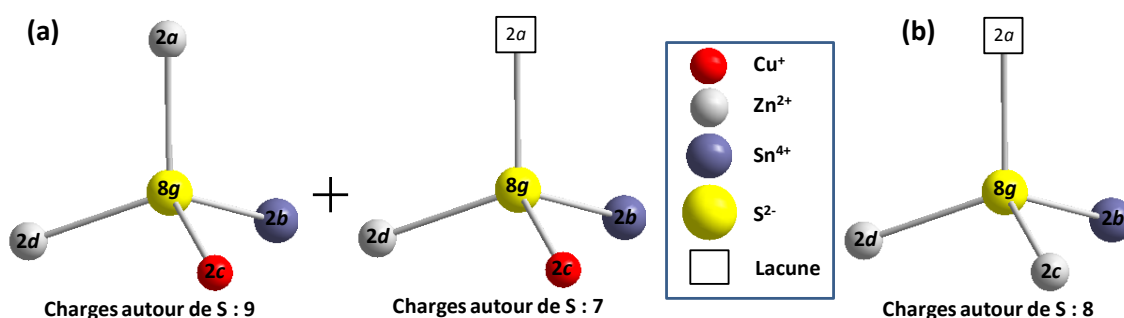


Figure 10 : Effet du modèle des substitutions (a) et (b) sur les charges autour de l'atome de soufre.
On remarque que la substitution (b) permet de respecter l'équilibre local des charges.

Etant donné que nous avons été capables de faire la différence entre les structures kèsterite désordonnée et stannite qui diffèrent selon la nature de l'atome sur le site $2a$ (cf. chapitre 3), la diffraction conventionnelle (de laboratoire) devrait nous permettre de vérifier que le modèle de substitution de type A est bien $\text{Cu}_{2a} + \text{Cu}_{2c} \rightarrow \text{Zn}_{2c} + \text{V}_{\text{Cu}}(2a)$ pour les composés mixtes S/Se.

Nous allons, tout d'abord, localiser la position des lacunes par la diffraction des rayons X conventionnelle sur monocristal. Lorsque la position des lacunes sera connue, nous allons étudier l'organisation du cuivre et du zinc dans la structure par diffraction résonnante.

6.2. Diffraction conventionnelle

Tout d'abord, nous allons présenter les résultats issus des mesures de diffraction au laboratoire. Si les lacunes sont localisées sur le site $2a$, nous devrions être capables de les observer en affinant le taux d'occupation des atomes de Cu sur ces sites.

Dans ces conditions, nous ne sommes pas proches du seuil d'absorption du cuivre, nous n'allons donc pas pouvoir étudier la différence entre les trois formes de kèsterite. Cette partie

sera consacrée à la réalisation des affinements avec le modèle kèsterite ordonnée. La diffraction conventionnelle ne permettant pas de distinguer Cu et Zn, il est nécessaire de contraindre les taux d'occupation des sites de ces atomes si l'on veut respecter le modèle de substitution présenté ci-dessus :

- Atome sur le site 2a : Cu ou lacune : $\tau(V_{Cu(2a)}) + \tau(Cu_{(2a)}) = 1$
- Atome sur le site 2c : Zn ou Cu : $\tau(Zn_{(2c)}) + \tau(Cu_{(2c)}) = 1$

Il y a donc autant de $V_{Cu(2a)}$ que de $Zn_{(2c)}$: $\tau(V_{Cu(2a)}) = \tau(Zn_{(2c)})$ où τ représente le taux d'occupation sur un site donné.

Le taux d'occupation du cuivre sur le site 2c est ainsi contraint à être égal à celui du site 2a (voir la Figure 10b). Ensuite, comme nous ne faisons pas la différence entre le cuivre et le zinc dans ces conditions expérimentales, les facteurs de déplacement atomique des sites 2c et 2d sont contraints à être égaux.

Les données d'un cristal prélevé à partir d'un échantillon $x = 1$ de type A (A100L) ont été acquises sur le diffractomètre de laboratoire avant le début de ma thèse.^{1,16} La composition obtenue par analyse EDX est la suivante : $Cu_{1.748(5)}Zn_{1.166(5)}Sn_{0.994(5)}S_{4.00(1)}$ ce qui très proche de la substitution de type A. J'ai pour ma part repris le traitement de modélisation structurale du cristal, les résultats de l'affinement sont présentés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Données de laboratoire et résultats d'affinement du cristal prélevé de l'échantillon A100L avec le modèle kèsterite ordonnée.¹

x (Ciblé)	1.00
a (Å)	5.436
c (Å)	10.8337
Nb hkl ($I > 2\sigma(I)$)/all	668/687
Nb de paramètres affinés	19
GOF (obs)	1.14
R/wR(obs)	2.85/7.36
R/wR(all)	3.14/7.64
Taux d'occupation	
Site 2a	0.943(4) (Cu)
Site 2b	1(-) (Sn)
Site 2c	0.943(-) (Cu) / 0.057(-) (Zn)
U_{eq} (Å ²)	
Cu_{2a}	0.0188(2)
$Cu/Zn_{2c} / Zn_{2d}$	0.0168(2)
Sn_{2b}	0.01133(9)
Extrema de la carte de Fourier-différence ($e^- \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.72/-0.60
Composition (DRX)	$Cu_{1.89}Zn_{1.06}SnS_4$

Nous voyons alors que l'affinement du modèle structural de ce cristal est de qualité car le facteur d'accord GOF et les facteurs résiduels (R/wR(all)) sont bas : 1.14/3.14/7.64 respectivement. Le bon accord entre le modèle et l'expérience conduit logiquement à des résidus de densité électroniques faibles sur la carte de Fourier-différence : $0.72 e^- \cdot \text{Å}^{-3} / -0.60 e^- \cdot \text{Å}^{-3}$.

Il se trouve également qu'il est possible d'affiner le taux d'occupation du site $2a$. Ce site est occupé à 94.3 % ce qui revient à dire que ce cristal présente 5.7 % de lacunes sur ce site. De plus, le site $2b$ ne présente aucune lacune : le taux d'occupation du site $2b$ converge vers 0.9988(8), il est donc fixé à 1 pour le dernier cycle d'affinement qui conduisent aux résultats présentés dans le Tableau 11.

Les facteurs de déplacement atomique déterminés sont également proches des facteurs de déplacement atomique retrouvés pour d'autres cristaux : U_{eq} du site $2a$ plus grand que celui des sites $2c/2d$ et U_{eq} du site $2b$ encore plus faible. Pour ce cristal, on obtient $U_{2a} = 0.0188(2) \text{ \AA}^2$, $U_{2c/2d} = 0.0168(2) \text{ \AA}^2$ et $U_{2b} = 0.01133(9) \text{ \AA}^2$.

Nous pouvons également noter la différence entre la composition déterminée par l'analyse EDX et celle provenant de l'affinement du modèle structural de ce cristal. Il est important de rappeler que la composition déterminée par la diffraction des rayons X sur monocristal est issue d'un modèle structural présentant des contraintes entre les paramètres des sites $2c$ et $2d$. De plus, sur ces deux sites, la technique ne permet pas de faire la différence entre le cuivre et le zinc. Par ailleurs, il arrive fréquemment que des différences de composition entre un cristal et la composition moyenne de la poudre soient observables. C'est pour tous ces aspects que nous n'allons pas comparer la composition moyenne et la composition du cristal.

Maintenant, nous allons compléter l'étude initiée avant le début de ma thèse avec des cristaux toujours visés de type A mais cette fois-ci, ce sont des cristaux mixtes soufre/sélénium. La composition chimique déterminée par analyse EDX pour les trois échantillons d'où proviennent ces cristaux est la suivante : $\text{Cu}_{1.81(2)}\text{Zn}_{1.18(4)}\text{Sn}_{1.01(1)}\text{S}_{1.08(1)}\text{Se}_{2.92(1)}$, $\text{Cu}_{1.83(4)}\text{Zn}_{1.15(2)}\text{Sn}_{1.01(1)}\text{S}_{2.11(3)}\text{Se}_{1.89(1)}$ et $\text{Cu}_{1.84(2)}\text{Zn}_{1.13(2)}\text{Sn}_{1.02(1)}\text{S}_{3.08(2)}\text{Se}_{0.92(1)}$ pour A25L, A50L et A75L respectivement. On remarque que les compositions obtenues sont plus proches de la stœchiométrie que l'échantillon $x = 1$ présenté ci-dessus : le taux de lacunes de cuivre ne dépasse pas 5 %. Nous sommes donc en présence de cristaux bien moins déficitaires en cuivre que l'échantillon pur soufre.

Le Tableau 12 présente les résultats des affinements structuraux dans le modèle k sterite ordonnée (l'intégralité des données issues de ces affinements est donnée dans le tableau A2 de l'annexe 1).

Tableau 12 : Données et résultats d'affinement des cristaux A25L, A50L et A75L avec le modèle késterite ordonnée.

x (Ciblé)	0.25	0.25	0.50	0.75
Origine	laboratoire	Synchrotron	laboratoire	laboratoire
Nb hkl ($I > 2\sigma(I)$/all)	554/720	1162/1163	543/727	555/709
GOF (obs)	1.08	1.22	1.07	1.09
R/wR(obs)	3.65/8.00	1.45/3.58	4.26/8.43	4.61/8.96
R/wR(all)	6.95/9.30	1.45/3.59	7.89/9.66	7.58/10.36
Taux d'occupation				
Site 2a	0.976(8)	0.9811(8)	0.984(8)	0.988(8)
Site 2b	1(-)	1(-)	1(-)	1(-)
Site 2c Cu/Zn	0.976(-) / 0.024(-)	0.9811(-) / 0.0189(-)	0.984(-) / 0.016(-)	0.988(-) / 0.012(-)

Nous voyons que pour les données obtenues au laboratoire, comparativement aux résultats obtenus sur le cristal issu de l'échantillon $x = 1$, le paramètre d'accord (GOF) et les facteurs résiduels (R/wR(all)) des cristaux mixtes sont de moins bonne qualité : les valeurs R/wR(all) passent de 3.14/7.64 pour A100L à 7.89/9.66 pour A50L. Il est vrai qu'il est assez difficile de trouver un cristal de bonne qualité étant donné que les échantillons mixtes donnent généralement des cristaux maclés. C'est d'ailleurs à cause de ces difficultés que nous n'avons pas pu obtenir de cristaux pour un échantillon $x = 0$. Le nombre de réflexions bien mesurées ($I > 2\sigma(I)$) pour ces trois cristaux est inférieur à celui du cristal A100L. Cette diminution de l'accord de l'affinement avec le modèle structural se répercute par de grands résidus de densité électronique sur la carte de Fourier-différence et notamment un résidu positif important localisé sur l'atome le plus lourd, l'étain ($2.70 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ pour le cristal $x = 0.5$).

Le cristal A25L a été également utilisé pour une expérience effectuée au synchrotron, les données présentées dans ce tableau correspondent aux résultats de l'affinement réalisé loin du seuil d'absorption (pour voir la totalité des paramètres de l'affinement voir le tableau A2 de l'annexe 2). Il est clair qu'au vu du nombre de réflexions mesurées, les affinements provenant des données issues du synchrotron sont bien plus robustes. Ce sont celles-ci qui vont donc être considérées pour déterminer le taux de lacunes sur le site 2a. Cependant, il est intéressant de constater que les deux affinements structuraux pour ce cristal convergent vers le même taux d'occupation sur le site 2a compte tenu de l'écart-type sur ces valeurs.

Pour l'ensemble des cristaux mixtes étudiés, les taux d'occupation sur le site 2a sont de 98.1 % / 98.4 % / 98.8 % pour les cristaux A25L, A50L et A75L respectivement. Ces valeurs confirment celles obtenues par EDX : le taux de lacune est bien inférieur à celui issu de l'échantillon A100L. Ainsi, pour ces trois cristaux, le taux de lacune du site 2a ne dépasse pas 1.9 % contre 5.7 % pour le cristal A100L. Le taux d'occupation du site 2b, quant à lui, a été contraint à 1. En effet, dans le cas contraire, l'affinement converge vers une solution avec un taux d'occupation supérieur à 1, ce qui n'a pas de sens.

La diffraction des rayons X conventionnelle sur monocristal est donc suffisante pour conclure que les lacunes sont localisées sur le site 2a. Par contre, il n'est pas possible de différencier les deux modèles de substitution. La différence entre ces modèles est localisée au niveau de la répartition des cations sur les sites 2c et 2d. Il est nécessaire de travailler en conditions résonnantes pour pouvoir faire la distinction des atomes sur ces sites.

Malheureusement, compte tenu du faible taux de lacune, il sera difficile d'étudier la répartition sur ces sites et donc de pouvoir faire la différence entre les deux modèles de substitution.

De manière analogue aux précédentes études des échantillons de type A sur monocristal, nous avons donc fait le choix d'utiliser le modèle de substitution $\text{Cu}_{2a} + \text{Cu}_{2c} \rightarrow \text{Zn}_{2c} + \text{V}_{\text{Cu}}(2a)$ pour les affinements en diffraction résonnante puisque ce modèle semble plus favorable. L'étude par diffraction résonnante va nous permettre encore une fois de s'intéresser à l'agencement des cations sur les sites 2c et 2d.

6.3. Diffraction résonnante

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser à l'échantillon A25L qui a également été mesuré dans des conditions de diffraction résonnante. Comme pour les précédents cristaux de la série stoechiométrique, les données de diffraction ont été acquises à deux énergies différentes loin et proche du seuil d'absorption du cuivre : 18 keV et à 8.975 keV respectivement. Nous avons également pu faire un affinement combiné avec l'ensemble des données collectées (proches et loin du seuil d'absorption du cuivre).

Le Tableau 13 regroupe les résultats des affinements combinés des modèles structuraux des 3 formes de la structure kèsterite.

Tableau 13 : Résultats de l'affinement structural des modèles kèsterite inversée, kèsterite désordonnée et kèsterite ordonnée pour le cristal A25L à partir des données proche et loin du seuil du cuivre.

Nb hkl ($I > 2\sigma(I)$)/all	1163 (18 keV) + 251 (9 keV) = 1414		
Nb de paramètres affinés	18		
Structure	Inv-KS	Dis-KS	KS
GOF (all)	3.20	2.78	3.07
R/wR(all)	2.63/9.43	2.34/8.21	2.56/9.04
Taux d'occupation			
Site 2a	0.983(3)	0.985(2)	0.984(2)
Site 2c Cu/Zn	0 / 1	0.4925(-) / 0.5075(-)	0.984(-) / 0.016(-)
Site 2d Cu/Zn	0.983(-) / 0.017(-)	0.4925(-) / 0.5075(-)	0 / 1
$U_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$			
Cu_{2c}	0.0185(2)	0.0222(2)	0.0268(3)
Zn_{2d}	0.0276(3)	0.0229(2)	0.0190(2)
Extrema de la carte de Fourier-différence ($\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.35/-0.47	0.34/-0.34	0.38/-0.41

Ces affinements sont d'une bonne qualité, les facteurs d'accords GOF et les facteurs résiduels sont inférieurs à 3.20 / 2.63 / 9.43 respectivement pour GOF, R et wR. Les résidus de densité électronique observés sur les cartes de Fourier-différence sont faibles, compris entre - 0.47 $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ / 0.38 $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$.

A l'aide de ces données et dans les conditions résonnantes, nous voyons une nouvelle fois des différences entre les trois modèles bien que, dans ce cas, les différences soient moins importantes si on les compare à celles obtenus pour les échantillons non déficitaires en cuivre S100L et S50L. Les facteurs résiduels d'accord sont minimaux pour le modèle kèsterite désordonnée. On passe de facteurs résiduels R/wR(all) de 2.56 / 9.04 à 2.34 / 8.21 pour l'affinement avec la structure kèsterite ordonnée et kèsterite désordonnée respectivement. Cela

engendre de très faibles variations sur les résidus de densité électronique sur la carte de Fourier-différence pour la solution k sterite désordonnée ($0.34 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$ / $-0.34 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$) mais ces différences sont trop faibles pour pouvoir conclure seulement grâce à ces données.

Le modèle k sterite désordonnée donne également des facteurs de déplacement atomique pour les atomes sur les sites $2c$ et $2d$ plus homogènes : $U_{eq} = 0.0222 \text{  }^2$ / 0.0229  ^2 pour le site $2c$ et $2d$ respectivement.

Ainsi, le modèle structural représentant le mieux la structure du composé est la structure k sterite désordonnée. Une nouvelle fois, même pour des échantillons de nature différente, le désordre des atomes de cuivre et de zinc dans les plans $z = 1/4$ et $z = 3/4$ est confirmé : une structure ordonnée à longue distance ne semble donc jamais être atteinte. Enfin, compte tenu du très faible taux de lacune déterminé, il n'est pas possible de mettre en évidence des atomes de zinc sur le site $2a$.

7. Conclusion

Tout au long de ce chapitre, nous avons abordé l'agencement des cations dans la structure k sterite au travers de la diffraction des rayons X et de la diffraction des neutrons. Il apparait clairement que la diffraction conventionnelle, disponible en laboratoire ne permet pas de faire la différence entre les atomes de cuivre et de zinc sur les sites cristallographiques $2c$ et $2d$. Par contre, comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, la diffraction conventionnelle suffit pour différencier les structures stannite et k sterite.

Cette difficulté à observer des différences pour les trois formes de la structure k sterite (k sterite ordonnée (Cu en $2c$ et Zn en $2d$), désordonnée (distribution aléatoire entre Cu et Zn sur les sites $2c/2d$) et inversée (Cu en $2d$ et Zn en $2c$)) s'explique par la très faible différence entre les facteurs de forme atomiques pour ces deux atomes. La contribution des atomes de Cu et Zn dans les plans $z = 1/4$ et $z = 3/4$ est additive pour les raies dont l'indice l est pair. En revanche, pour les raies dont l'indice l est impair, la contribution est soustractive, donnant des intensités faibles (négligeable en conditions de diffraction non résonnante) et dépendante de la répartition des atomes sur les deux sites.

A la lumière de ces informations, il apparait que la diffraction des neutrons et la diffraction des rayons X sur poudre, même dans les conditions résonnantes, ne seront pas suffisantes pour observer les différences entre les variantes de la structure k sterite.

Il semble alors que la seule technique qui permette d'observer des différences entre les variantes est la diffraction des rayons X sur monocristal en condition résonnante. Nous avons analysé les échantillons stœchiométriques étudiés dans le chapitre 3 et les échantillons déficitaires en cuivre afin de déterminer quelle structure permettrait d'aboutir aux valeurs minimales des facteurs d'accord des différents affinements structuraux réalisés. Il apparaît alors que, peu importe le refroidissement de l'échantillon ou sa nature (stœchiométrique ou de type A), la structure permettant d'obtenir le meilleur résultat a toujours été la structure k sterite totalement désordonnée. Il faut donc effectuer les affinements dans le groupe d'espace $I\bar{4}2m$ avec la structure k sterite désordonnée présentée dans le chapitre 3.

L'étude des cristaux de type A grâce à la diffraction des rayons X conventionnelle et résonnante ne nous a pas permis de déterminer si la substitution de type A ($\text{Cu}_{2a} + \text{Cu}_{2c} \rightarrow \text{Zn}_{2c} + \text{V}_{\text{Cu}}(2a)$) était la meilleure solution même si celle-ci semble la plus favorable (respect de la règle de l'octet et équilibre localement des charges). Les cristaux à notre disposition ne présentaient pas un taux de lacune suffisant pour pouvoir faire la distinction entre ces deux modèles. Par contre, nous sommes dorénavant certains que les lacunes sont localisées uniquement sur le site $2a$.

Dans les tableaux A3 à A4 de l'annexe 2, sont regroupés les affinements de tous les cristaux dans ce modèle structural kesterite désordonnée. Nous avons utilisé uniquement les données loin du seuil d'absorption car les conditions résonnantes n'apportent plus aucune informations supplémentaires étant donné que les sites cristallographiques en $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$ présentent une distribution aléatoire de cuivre et de zinc avec cette structure.

8. Références du chapitre 5

1. Choubrac, L. *Cristallochimie de composés dérivés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pour des applications photovoltaïques*. (Nantes: 2014).at <<http://www.theses.fr/2014NANT2010>>
2. Scragg, J. J. S. *et al.* Cu–Zn disorder and band gap fluctuations in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$: Theoretical and experimental investigations. *physica status solidi (b)* n/a–n/a (2015).doi:10.1002/pssb.201552530
3. T., W., Nozaki, H., Fukano, T., Motohiro, T. & Jimbo, K. Analysis of lattice site occupancy in kesterite structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films using synchrotron radiation x-ray diffraction. *Journal of Applied Physics* **110**, 074511 (2011).
4. Nozaki, H. *et al.* Crystal structure determination of solar cell materials: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films using X-ray anomalous dispersion. *Journal of Alloys and Compounds* **524**, 22–25 (2012).
5. Gurieva, G. *et al.* Structural characterisation of $\text{Cu}_{2.04}\text{Zn}_{0.91}\text{Sn}_{1.05}\text{S}_{2.08}\text{Se}_{1.92}$. *physica status solidi (c)* **12**, 588–591 (2015).
6. Schorr, S., Stephan, C., Törndahl, T. & Mainz, R. X-Ray and Neutron Diffraction on Materials for Thin-Film Solar Cells. *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells* 347–363 (2011).at <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527636280.ch13/summary>>
7. Ritscher, A., Franz, A., Schorr, S. & Lerch, M. Off-stoichiometric CZTS: Neutron scattering investigations on mechanochemically synthesized powders. *Journal of Alloys and Compounds* **689**, 271–277 (2016).
8. Ritscher, A., Just, J., Dolotko, O., Schorr, S. & Lerch, M. A mechanochemical route to single phase $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ powder. *Journal of Alloys and Compounds* **670**, 289–296 (2016).
9. Többsen, D. M., Gurieva, G., Levchenko, S., Unold, T. & Schorr, S. Temperature dependency of Cu/Zn ordering in CZTSe kesterites determined by anomalous diffraction. *physica status solidi (b)* **253**, 1890–1897 (2016).
10. Bosson, C. J. *et al.* Crystal structure and cation disorder in bulk $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ using neutron diffraction and X-ray anomalous scattering. *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* 405–410 (2016).doi:10.1109/PVSC.2016.7749621
11. Rousseau, J. J. & Gibaud, A. *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*. (Dunod: 2007).at <<https://www.dunod.com/sciences-techniques/cristallographie-geometrique-et-radiocristallographie>>
12. X-ray Absorption Edges. at <http://skuld.bmsc.washington.edu/scatter/AS_periodic.html>
13. Petricek, V., Dusek, M. & Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **229**, 345–352 (2014).
14. Rigaku, O. D. CrysAlis PRO. (2015).
15. Blessing, R. H. Outlier Treatment in Data Merging. *Journal of Applied Crystallography* **30**, 421–426 (1997).
16. Lafond, A., Choubrac, L., Guillot-Deudon, C., Deniard, P. & Jobic, S. Crystal Structures of Photovoltaic Chalcogenides, an Intricate Puzzle to Solve: the Cases of CIGSe and CZTS Materials. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **638**, 2571–2577 (2012).

Chapitre 6 : Vers les propriétés optoélectroniques

1. Introduction générale

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la caractérisation des propriétés optoélectroniques des échantillons à notre disposition. Cela permettrait peut-être d'expliquer des différences en termes de performance entre les différents types d'échantillons dans la littérature.

Par conséquent, dans ce chapitre, nous allons d'abord étudier les données issues de la réflectance diffuse afin d'obtenir le gap optique de nos matériaux. Ensuite, nous poursuivrons l'étude par des mesures d'électrochimie afin de déterminer la nature des porteurs majoritaires ainsi que le niveau de Fermi dans nos matériaux. Enfin, nous finirons par une analyse par spectroscopie XPS afin d'obtenir une information sur le niveau du haut de la bande de valence et sur la composition de surface de nos matériaux. Les informations issues de l'électrochimie pourront être mises en relation avec les données de la spectroscopie XPS afin de déterminer si le niveau de Fermi de nos matériaux ainsi que le niveau du haut de la bande de valence de nos matériaux évolue de la même manière avec la valeur de x .

2. Spectroscopie de réflectance diffuse

Dans un premier temps, nous allons étudier les différents échantillons par spectroscopie de réflectance diffuse grâce au spectromètre UV-Visible proche infrarouge disponible au laboratoire.

2.1. Avant-propos

Pour des échantillons sous forme de couches minces, la technique maitresse pour déterminer le gap est la spectroscopie UV-Visible en transmission. Pour que cette technique soit utilisable il faut que la lumière puisse traverser l'échantillon, vu la nature de nos échantillons cela n'est pas possible.

Nous devons donc trouver une autre méthode afin de pouvoir déterminer la valeur de gap optique. Nous pouvons nous tourner vers la spectroscopie de réflectance diffuse. Avec cette technique, un rayon incident est envoyé sur l'échantillon placé dans un support. Ce support permet d'avoir une surface d'échantillon plane. Lorsque ce rayon incident atteint la surface, l'échantillon va alors refléter le faisceau selon deux mécanismes :

- la réflexion diffuse (celle qui nous intéresse), émise dans toutes les directions et majoritaire dans le cas d'échantillons polycristalins.
- la réflexion spéculaire (minimisée au maximum par la surface plane) représentant une réflexion directe avec un l'angle de réflexion égal à l'angle d'incidence.

La sphère d'intégration va permettre de collecter la lumière diffusée par l'échantillon. L'intensité du faisceau collecté par le détecteur est ensuite corrigée grâce à l'équation de Kubelka-Munk¹ :

$$f(R) = \frac{(1 - R^2)}{2R} = \frac{\alpha}{S}$$

Avec R correspondant à la réflectance absolue mesurée (rapport entre l'intensité réfléchie et l'intensité incidente), α correspondant au coefficient d'absorption (dépendent de l'énergie) et S correspondant au coefficient de diffusion (dépend des tailles de particules). La valeur de α/S permet alors de déterminer la valeur de l'absorption de l'échantillon à partir d'une mesure de réflectance en supposant que l'échantillon a une épaisseur infinie (i.e. toute l'intensité incidente est soit absorbée, soit diffusée).

On obtient ainsi un spectre corrigé : l'absorption maximale du matériau correspondant à la valeur minimale de α/S observée sur le spectre. On détermine alors le gap grâce à la dérivée du spectre (voir Figure 1).

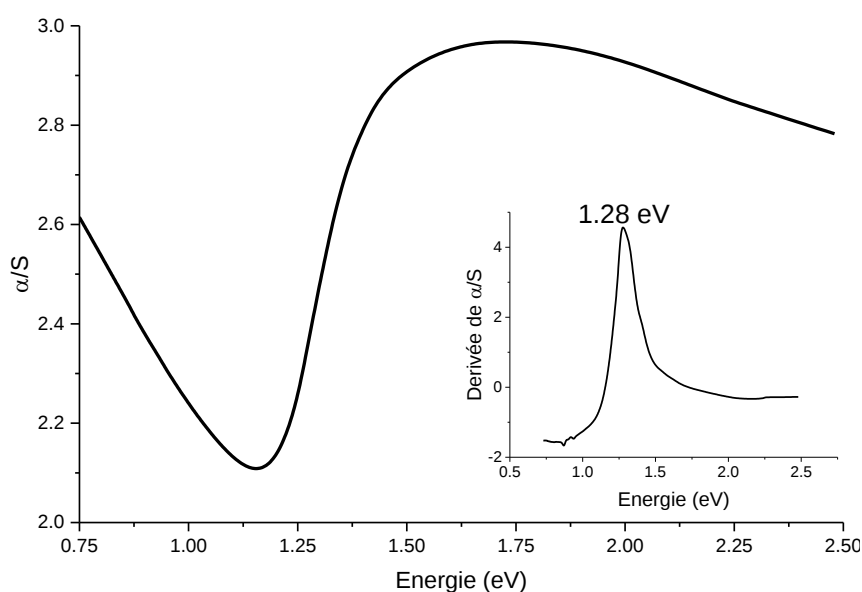


Figure 1 : Spectre de réflectance diffuse de l'échantillon S50L.

Sur cette figure, on peut voir dans l'encart la dérivée du spectre qui permet de remonter à la valeur du gap.

Nous avons également essayé de déterminer la valeur du gap optique directement par des mesures de réflectance diffuse sur des sections polies, afin de minimiser la quantité de poudre nécessaire à l'analyse. Pour effectuer ce test, nous avons utilisé l'échantillon $x = 0.5$. La contribution de la résine époxy nécessaire à la mise en forme de la section polie introduit une contribution non négligeable qui empêche la détermination du gap. Nous réaliserons donc les mesures sur des échantillons sous forme de poudres piégées dans un support. La valeur du gap sera déterminée par dérivation des spectres corrigés par l'équation de Kubelka-Munk.

2.2. Evolution du gap optique avec la substitution du sélénium par du soufre

Tout d'abord, nous nous intéressons aux échantillons stœchiométriques refroidis lentement. Nous avons choisi une plage de mesures qui va permettre d'observer des gaps entre

0.75 et 2.5 eV, ce qui est largement suffisant compte tenu de la valeur de gap attendue pour ce type de composé (entre 0.9 et 1.5 eV).²⁻⁵

Les différents spectres de réflectance diffuse sont présentés sur la Figure 2. Les spectres ont été normalisés entre 0 et 1 afin de bien faire ressortir le décalage de la position du minimum en fonction du taux de substitution du sélénium par le soufre. En effet, plus l'échantillon est riche en sélénium et plus le minimum observé (i.e. la valeur du gap optique) se décale vers les basses énergies jusqu'à atteindre 1.05 eV pour un échantillon CZTSe. Pour un échantillon CZTS, le gap obtenu est de 1.48 eV. Les valeurs de gap pour les différentes compositions des échantillons mixtes soufre/sélénium sont reportées dans le Tableau 1 : elles sont comprises entre les deux valeurs extrêmes correspondant aux échantillons purs.

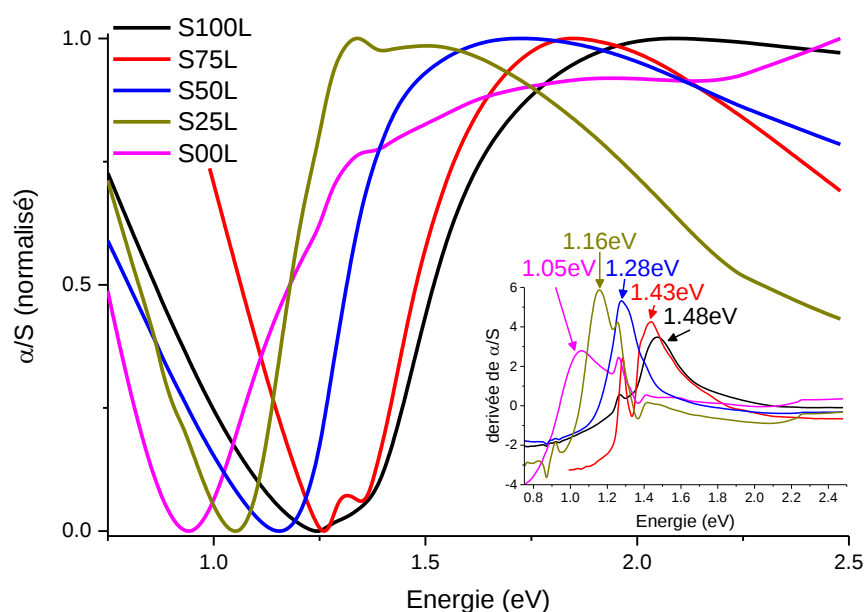


Figure 2 : Evolution du spectre de réflectance diffuse avec la substitution du sélénium par du soufre. Les spectres ont été normalisés afin de mieux faire ressortir le décalage du gap optique en fonction du taux de substitution. L'encart représente la dérivée première des différents spectres et les valeurs de gap correspondantes. Tous les spectres présentent un artefact à 1.35 eV correspondant au changement de lampe dans le spectromètre.

Les différentes valeurs de gap obtenues (voir Tableau 1) sont en accord avec les valeurs répertoriées dans la littérature.²⁻⁵

Tableau 1 : Récapitulatif des valeurs de gap optique pour les échantillons analysés stoechiométrique refroidis lentement.

Echantillon	S00L	S25L	S50L	S75L	S100L
x (EDX)	0	0.265(2)	0.503(5)	0.798(3)	1
Gap (eV)	1.05	1.16	1.28	1.43	1.48

2.3. Effet du refroidissement sur le gap optique

A présent, nous allons étudier l'influence du type de refroidissement sur la valeur du gap optique du matériau. Pour cela, nous allons comparer les spectres d'un échantillon $x = 0.50$ ayant subi les deux traitements thermiques. La Figure 3 représente les deux spectres de réflectance diffuse des deux échantillons S50L (refroidit lentement) et S50T (trempé). On remarque alors que la trempe décale la valeur du gap de 0.1 eV vers les basses énergies. Cela

signifie donc qu'un haut niveau de désordre dans le matériau diminue le gap optique, en accord avec les résultats des mesures issues d'un autre groupe.⁶

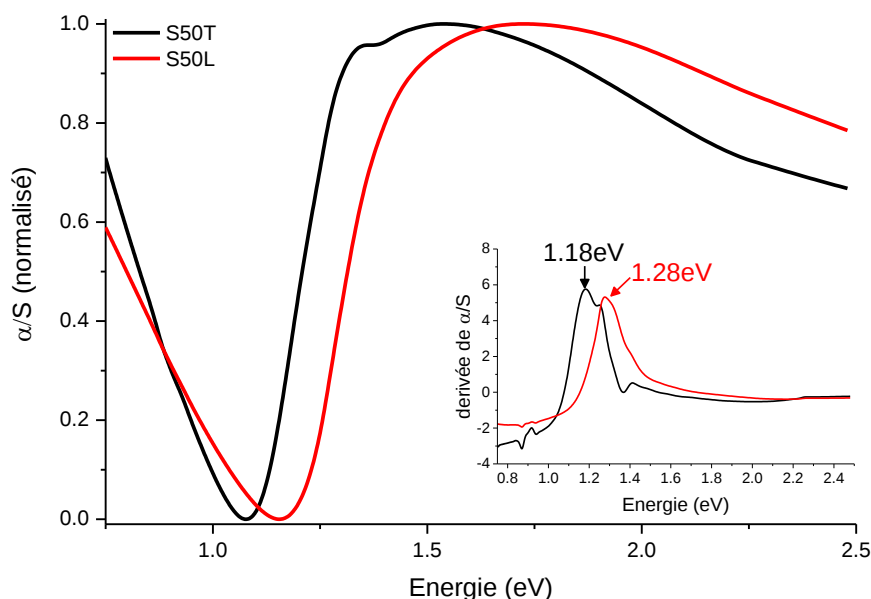


Figure 3: Evolution du spectre de réflectance diffuse pour un échantillon $x = 0.5$ ayant subi deux types de refroidissement différents : courbe noire : échantillon trempé, courbe rouge : échantillon refroidi lentement. Nous remarquons que la valeur du gap est influencée par le niveau de désordre du matériau, la valeur du gap diminue d'environ 0.1 eV avec un échantillon trempé. L'accident observé à 1.35 eV, correspond à un artefact expérimental lié au changement de lampe dans le spectromètre.

2.4. Effet de la substitution de type A

Après avoir effectué l'étude sur les échantillons stœchiométriques, nous allons étendre ces mesures aux composés de type A. Pour cela, nous avons analysé tous les échantillons de type A que nous avons à notre disposition (correspondant à ceux déjà présentés dans les chapitres précédents).

La Figure 4 présente les spectres de réflectance diffuse de l'échantillon stœchiométrique (S50L) et de son équivalent de type A (A50L). Dans l'encart de la figure sont reportées les dérivées correspondantes. On remarque tout d'abord que le gap optique du matériau n'est pas affecté par la déplétion en cuivre : le maximum observé sur les courbes des dérivées apparaît à la même énergie. Néanmoins, nous notons également que la transition est bien plus marquée sur le spectre des échantillons de type A que celui des échantillons stœchiométriques.

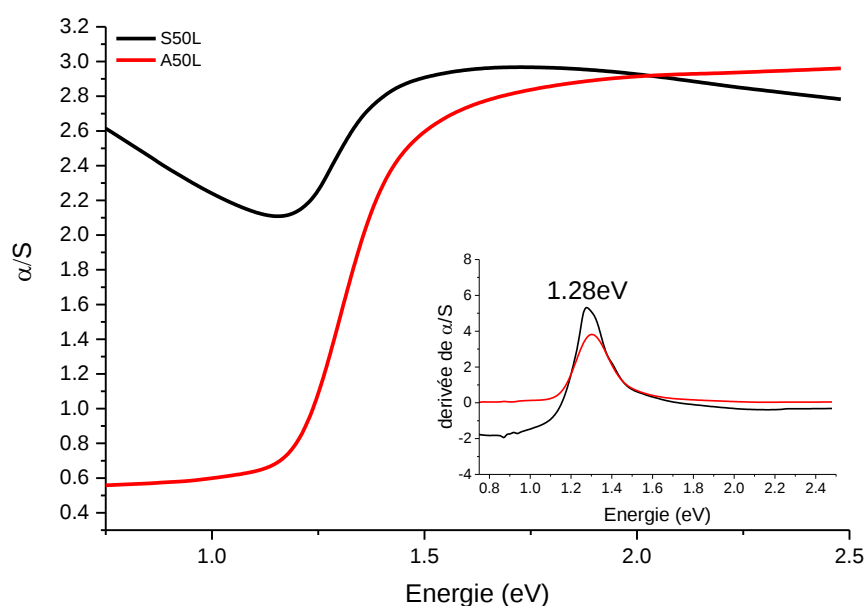


Figure 4 : Effet de la substitution de type A sur le spectre de réflectance diffuse pour un composé $x = 0.5$.
Nous constatons que la substitution de type A ne modifie pas le gap du matériau par contre elle augmente l'effet de la transition sur le spectre.

Bien que seules les mesures réalisées sur les échantillons $x = 0.5$ soient présentées ici, ce comportement est général, quelque soit la composition x . Afin de vérifier que cette différence de réflectance entre les deux types ne provient pas d'une différence de granulométrie des échantillons, la partie suivante va s'intéresser à l'étude de l'effet de la granulométrie sur les spectres de réflectance diffuse.

2.5. Effet de la granulométrie sur le spectre de réflectance diffuse

La granulométrie de l'échantillon est un paramètre qui peut influencer de manière déterminante le résultat de l'analyse des spectres de réflectance diffuse. La taille des grains de poudre peut influencer le coefficient de diffusion et donc changer l'allure du spectre obtenu. Afin de discuter de cette influence sur les spectres de réflectance diffuse, nous allons étudier un échantillon $x = 0.50$ refroidi lentement que nous avons séparé en 4 jeux différents qui ont subi des temps de broyage mécanique de plus en plus longs : pas de broyage, broyage de 17 minutes, de 32 minutes et de 47 minutes. Tous les broyages ont été effectués à l'aide d'un broyeur planétaire avec une vitesse de 500 tours/minute.

La Figure 5 résume l'ensemble des spectres mesurés. Nous remarquons que dans une région autour du minimum observé (jusqu'à 1.5 eV), la forme des spectres est identique, bien que le broyage permette d'obtenir des grains de plus petites dimensions. Les valeurs de gap déterminées sont reportées dans le Tableau 2. Il n'y a pas de décalage observé jusqu'à un broyage de 17 minutes. Pour les temps de broyage supérieurs, le gap diminue de 0.1 eV, comme dans le cas d'un échantillon trempé.

Tableau 2 : reacapitulatif des valeurs de gaps obtenues à partir d'un échantillon S50L ayant subi des temps de broyage mécaniques différents.

Type	Gap (eV)
Sans broyage	1.12
Broyage 17 min	1.12
Broyage 32 min	1.06
Broyage 47 min	1.04

Nous pouvons donc conclure que le broyage n'a pas d'effet sur la forme du spectre de réflectance diffuse, du moins dans une plage d'énergie encadrant la valeur du gap optique. Le décalage observé pour des temps de broyage plus long (32 et 47 minutes) pourrait être relié à un phénomène d'échauffement qui désordonne le matériau. L'élévation de température résultant des frottements mécaniques induits par le broyage peut être assimilée à un recuit. Dans ce contexte, l'arrêt brutal du broyage pourrait donc être vu comme une trempe de l'échantillon : le spectre de réflectance diffuse se rapproche ainsi de celui observé pour un échantillon trempé. De plus, il y a une diminution de l'absorption à la lumière du matériau avec le temps de broyage.

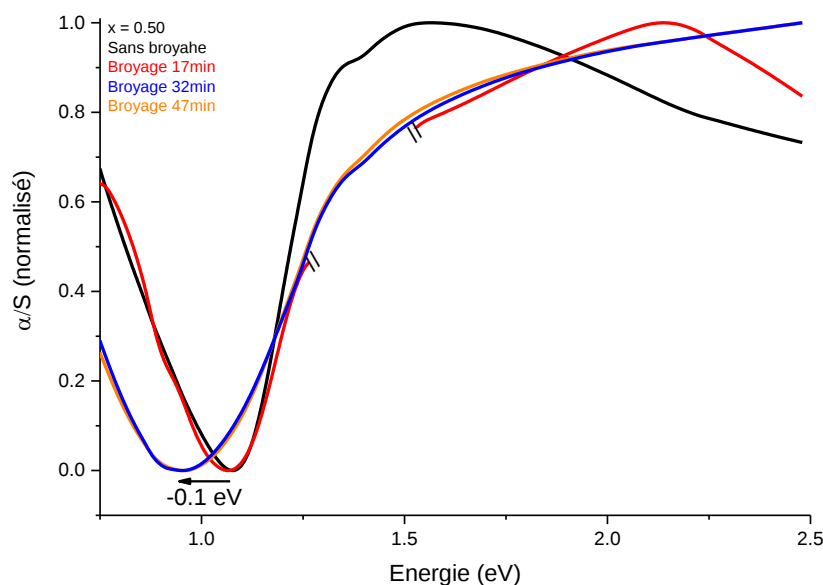


Figure 5 : Evolution du spectre de réflectance diffuse avec le temps de broyage mécanique pour un échantillon S50. On remarque qu'au-delà de 17 minutes de broyage, celui-ci modifie la valeur du gap, décalage d'environ 0.1 eV. L'accident observé à 1.35 eV correspond à un artefact lié au changement de lampe dans le spectromètre.

Ceci signifie donc qu'une différence de taille de particule ne suffit pas à expliquer la différence d'absorption observée entre les échantillons stœchiométriques et les échantillons de type A. De plus, en termes de granulométrie, ces deux types d'échantillons sont très proches (EDX et DRX). Cette différence de comportement optique pourrait ainsi être liée à la nature du désordre au sein de ces deux échantillons : présence de lacunes dans le matériau ou tendance des échantillons de type A à limiter le désordre (voir chapitre 4). La transition plus marquée pour un échantillon de type A montre une meilleure absorption à la lumière. Il semble donc qu'il existe une nette différence d'absorption de la lumière entre un composé stœchiométrique et un de type A. C'est d'ailleurs la première fois que ce type de comportement a été observé sur des

échantillons sous forme de poudre. Cette différence pourrait être une explication supplémentaire de l'amélioration des performances avec les cellules à base de CZTSSe de type A.

3. Electrochimie

Après avoir déterminé le gap optique de nos matériaux par des mesures de réflectance diffuse, il paraît intéressant de caractériser la nature des porteurs majoritaires ainsi que les niveaux d'énergie des bandes plates (niveau de Fermi). Pour ce faire, nous avons utilisé deux techniques électrochimiques : la chronoampérométrie et la spectroscopie d'impédance. La voltamétrie cyclique a été également utilisée pour essayer de déterminer le gap obtenu par électrochimie que l'on nommera gap électrochimique. Cette étude électrochimique a été effectuée avec l'aide d'Adèle Renaud et de Mohammed Boujtita du laboratoire CEISAM.

3.1. Conditions expérimentales

Les mesures d'électrochimie ont été effectuées à l'aide d'une cellule électrochimique composée de trois électrodes (voir Figure 6) : une électrode de travail (ET) correspondant au matériau étudié, une contre électrode (CE) (un fil de platine) et une électrode de référence (ER) (une électrode au calomel saturé (ECS)).

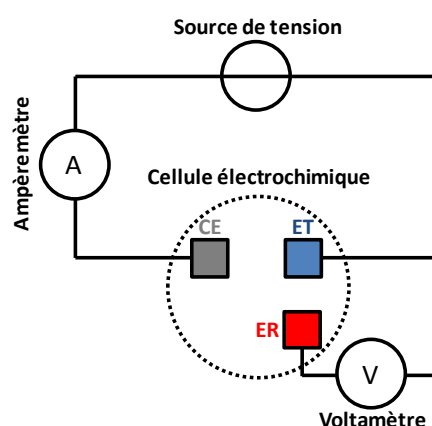


Figure 6 : schéma du circuit électrochimique à trois électrodes.
Circuit composé d'une électrode de travail (ET), d'une électrode de référence (ER), d'une contre électrode (CE), d'une source de tension, d'un ampèremètre et d'un voltmètre.

L'électrolyte correspond à une solution conductrice (médiateur rédox), contenant des ions mobiles, généralement une espèce réduite et une espèce oxydée. Le potentiel d'oxydoréduction du médiateur est donné par la concentration en espèces réduites et oxydées proche de la surface du composé à étudier (loi de Nerst). Dans cette étude, deux électrolytes ont été utilisés : eau + LiClO_4 (1 M) (couple redox : $\text{ClO}_4^- / \text{Cl}^-$) et eau + H_2SO_4 (0.5 M) (couple redox : $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3$).

Nous avons préparé nos échantillons afin qu'ils puissent être mis en contact avec l'électrolyte. Les composés ont été frittés à haute température (600°C) sous forme de pastille afin de favoriser le contact entre les différents grains. A la suite de ce recuit, la pastille est imprégnée dans de la résine époxy en ayant été préalablement connectée à un fil de cuivre à

l'aide de laque d'argent (cf. Figure 7). Ensuite, la face qui sera en contact avec l'électrolyte est polie afin d'éliminer toutes impuretés de surface.

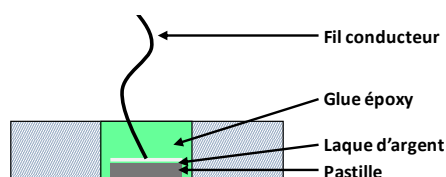


Figure 7 : Schéma de l'électrode de travail.

L'échantillon est préparé sous forme de pastille piégée dans de la résine époxy, un contact arrière est fait grâce à un fil de cuivre collé avec de la laque d'argent.

3.2. L'interface électrolyte/semi-conducteur de type p

La modélisation de l'interface solide semi-conducteur/électrolyte présentée dans cette section proviennent de la thèse d'Adèle Renaud⁷ ainsi que du livre « Impedance spectroscopy » de Vadim F. Lvovoch⁸.

Si l'on considère les espèces réduites (Réd.) comme étant des niveaux donneurs d'électrons (orbitales occupées) et les espèces oxydées (Ox.) comme étant des niveaux accepteurs d'électrons (orbitales vides), il est possible de créer un parallèle avec les niveaux énergétiques décrits pour un solide (bande de valence et bande de conduction respectivement).⁹ Au même titre que le niveau de Fermi dans les solides, on peut définir un « pseudo » niveau de Fermi pour le couple oxydo-réducteur. Ce niveau électronique intermédiaire entre les orbitales vides et occupées correspond en fait au potentiel d'oxydoréduction du médiateur rédox (Figure 8).

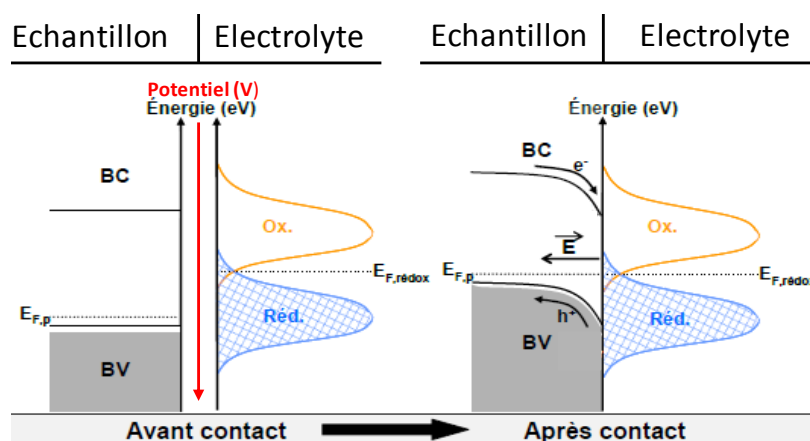


Figure 8 : Effet de la mise en contact de l'échantillon avec l'électrolyte.⁷

Egalisation des niveaux de Fermi lorsqu'il y a formation d'une interface solide/électrolyte pour un semi-conducteur de type p.

Lors de la mise en contact de l'échantillon avec l'électrolyte, il va y avoir un équilibrage des niveaux de Fermi grâce au transfert des porteurs de charge majoritaires, de la surface du semi-conducteur vers l'électrolyte (transfert de trous pour un semi-conducteur de type p).

Lorsque les niveaux de Fermi s'égalisent, on peut alors observer une différence de potentiel interne entre l'électrolyte et le matériau (au niveau de l'interface, il va y avoir une accumulation de charges de part et d'autre, c'est le résultat du champ électrique consécutif à cet équilibrage). Si le « pseudo » niveau de Fermi de l'électrolyte se situe dans le gap du matériau, il va y avoir

une courbure de bandes (sans modification des énergies de bord de bandes). La courbure est vers le bas pour un semi-conducteur de type p.

Cela va induire une migration des porteurs minoritaires en surface (migration d'électrons pour un semi-conducteur de type p). La surface du matériau est alors en situation de déplétion en porteurs de charge majoritaires. Cette zone définit la zone de charge d'espace (ZCE, épaisseur : 10-100 Å). Au niveau de l'électrolyte, il y a deux couches ioniques en contact avec cette surface. La première correspond à une couche dense d'ions solvatés (couche de Helmholtz) alors que la seconde correspond à une couche plus diffuse (couche de Gouy-Chapman), négligeable lorsque la concentration en électrolyte est supérieure à 0.1 M. Une représentation de ces différentes couches est montrée sur la Figure 9.

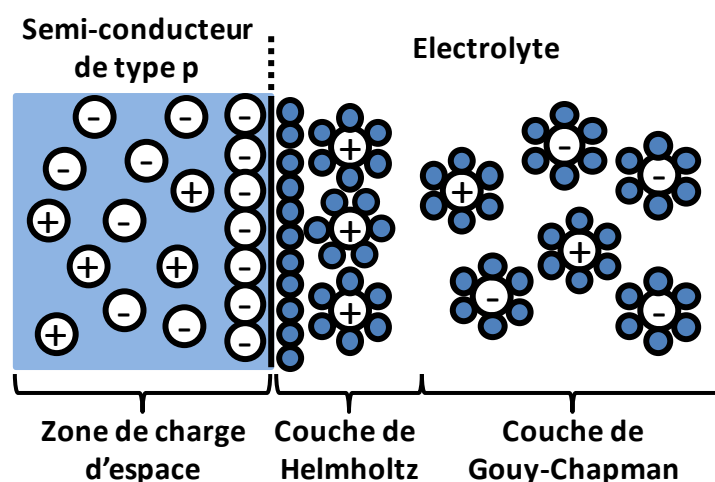


Figure 9 : Représentation des charges à l'interface matériau/électrolyte (adaptée de Lvovich V. F.⁸).
Il y a accumulation des charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte. Les ions de l'électrolyte sont solvatés par des molécules de solvant polarisées.

Etant donné que le solvant est supposé non réactif vis-à-vis du semi-conducteur et compte tenu de l'accumulation des charges de part et d'autre de l'interface lors de leur mise en contact, aucune réaction électrochimique ne peut avoir lieu. À l'équilibre, rien ne se passe au niveau macroscopique, aucun courant n'est détectable. Cependant, l'application d'une tension induisant un écart à l'équilibre se traduit par la variation de la densité de charges à l'intérieur de chaque milieu responsable de l'existence d'un courant dit courant capacitif (sans toutefois transfert de charges d'une espèce à l'autre). Ce courant sera exploité dans les mesures de spectroscopie d'impédance.

3.3. Détermination de la nature du porteur majoritaire

3.3.1. Photo-électrochimie

Le niveau de Fermi va se déplacer avec l'application de la tension. Il y a alors une modification des courbures de bandes qui se traduit par une différence de concentration en porteurs de charge à la surface (Figure 10). Un courant faradique en situation d'accumulation des porteurs de charge majoritaires est créé lorsque les densités de porteurs en surface sont faibles (situation de déplétion). Ceci se traduit par une saturation du courant de porteurs de charge minoritaires (courant de réduction pour un semi-conducteur de type p) (Figure 10). Il y a

donc variation des charges en surface qui est décelable par une variation du courant en fonction des porteurs de charge en surface.

L'évolution du courant en fonction du temps (chronoampérométrie) pour des semi-conducteurs de type p et de type n est différente, ce qui devrait permettre de caractériser le type de porteurs majoritaires par une simple mesure $I = f(t)$. Cependant, la Figure 10 présente un cas idéal où la résistance du matériau est négligeable et où il n'y a aucune réaction parasite (généralement de l'oxygène dissous peut se réduire à faible potentiel).

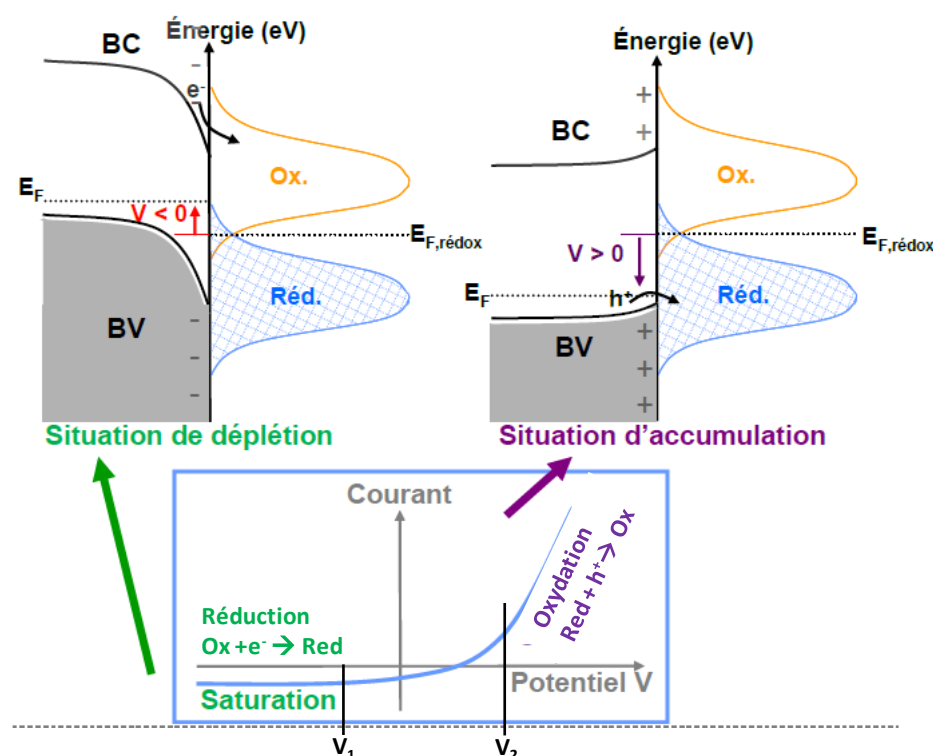


Figure 10 : Evolution de la courbure de bande en fonction de la tension appliquée pour un semi-conducteur de type p (d'après Renaud A. ⁷).

En situation d'accumulation, il y a création de courant faradique. En situation de déplétion, il y a saturation du courant de porteurs.

Afin de déterminer le type de porteurs majoritaires d'un semi-conducteur, il est possible d'effectuer des expériences de photo-électrochimie en utilisant la chronoampérométrie. Cette technique consiste en l'étude du courant en fonction du temps par l'éclairement de l'interface semi-conducteur (SC) / électrolyte. Lorsqu'un semi-conducteur est soumis à un rayonnement visible, il va absorber une partie du rayonnement. Cela va se traduire par des transferts de charge entre les bandes et la création de paires électron-trou. Ces dernières augmentent donc la concentration des porteurs majoritaires et minoritaires dans le matériau. Lorsque le semi-conducteur se trouve en situation de déplétion (potentiel V_1), l'éclairement de l'interface SC / électrolyte a pour effet d'augmenter le courant dû aux porteurs de charge minoritaires (photocourant). On observe alors une augmentation du courant de réduction pour un semi-conducteur de type p. En situation d'accumulation (potentiel V_2), il y a création de courant faradique, il va y avoir peu de différence de courant sous éclaircissement et obscurité. En alternant les plages d'éclaircissement et d'obscurité du semi-conducteur il est ainsi possible de déterminer la nature des porteurs de charge majoritaires du matériau.

Nous avons ainsi essayé de déterminer la nature des porteurs majoritaires du composé $x = 0.5$ stœchiométrique : S50L. Pour cette expérience, nous avons utilisé l'électrolyte eau + LiClO_4 (1 M) avec un pH de 6.23.

La Figure 11 représente les courbes $I = f(t)$ obtenues par chronoampérométrie pour cet échantillon. On remarque aisément une différence entre le courant de réduction sous illumination et celui mesuré dans l'obscurité (courbe de gauche, correspondant au potentiel V_1 de la Figure 10). Cette différence est bien supérieure à celle observée pour le courant d'oxydation (courbe de droite, correspondant au potentiel V_2 de la Figure 10), ce qui permet de conclure que ce semi-conducteur est de type p.

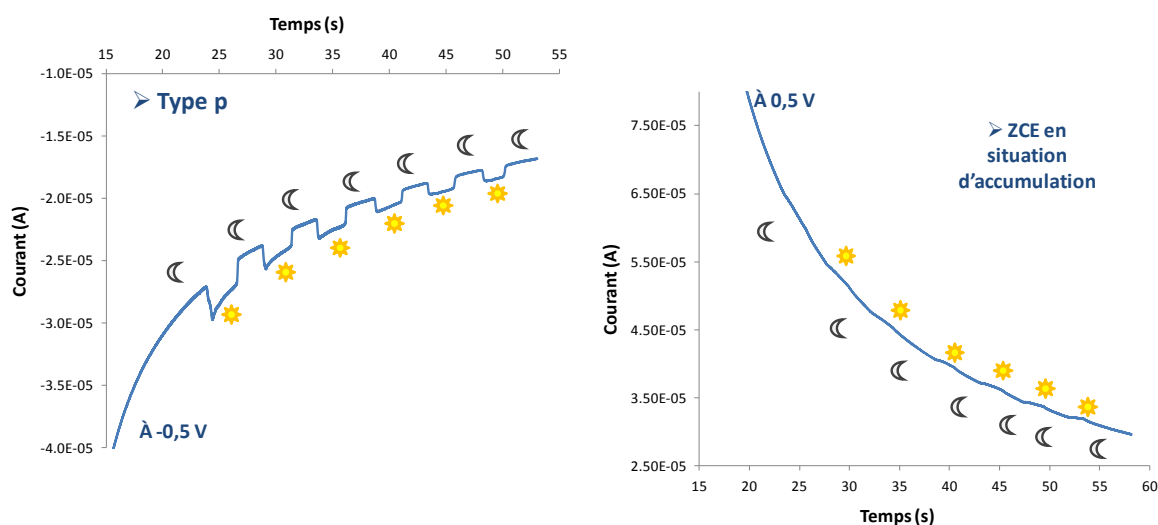


Figure 11 : Courbes $I = f(t)$ pour l'échantillon S50L en situation de déplétion (gauche) et en situation d'accumulation (droite).

On remarque que dans la zone de réduction, le photocourant est bien plus important que dans la zone d'oxydation, ce qui est typique d'un semi-conducteur de type p.

Malheureusement, nous n'avons pas pu mesurer un photocourant pour les autres composés étudiés, le courant étant trop faible pour être mesurable avec notre potentiostat. Nous avons donc décidé de contourner cette difficulté en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique pour déterminer la nature des porteurs majoritaires.

3.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique : relation de Mott-Schottky

3.4.1. De l'interface à la relation de Mott-Schottky⁸

Précédemment, nous avons vu que l'interface matériau/électrolyte est composée de trois couches (dont la couche de Gouy-Chapman négligeable avec une concentration en électrolyte supérieure à 0.1 M). Les couches de Helmholtz et de ZCE correspondent à des gradients de charges avec des capacités distinctes (respectivement C_H et C_{SC}) et des charges opposées (ΔQ_H et ΔQ_{SC}) (voir les formules [1-2]) qui conservent l'électronégativité de l'interface. Au niveau de l'interface, il y a également des gradients de potentiel (ΔV_H et ΔV_{SC}) (cf. Figure 12). Etant donné qu'une grande partie de la différence de potentiel est répartie dans la ZCE du semi-conducteur ($\Delta V_{SC} \gg \Delta V_H$), la capacité dans la ZCE est bien plus petite que celle de la couche de Helmholtz (voir la formule [3]).

$$\Delta Q_{SC} = C_{SC} \times \Delta V_{SC} \text{ et } \Delta Q_H = C_H \times \Delta V_H \quad [1]$$

$$\text{Avec } \Delta Q_{SC} = -\Delta Q_H \text{ [2]}$$

$$\text{Or } \Delta V_{SC} \gg \Delta V_H \rightarrow C_{SC} \ll C_H \text{ [3]}$$

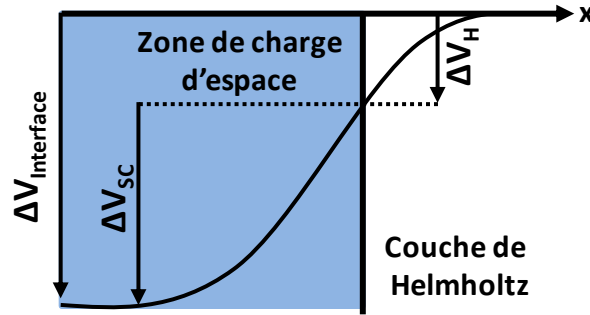


Figure 12 : Modélisation de l'interface semi-conducteur / électrolyte (d'après Lvovich V. F.⁸).
Il y a une grande différence de gradient de potentiel entre la couche ZCE du semi-conducteur et la couche de Helmholtz.

Avec ces informations, nous pouvons faire l'approximation suivante : l'inverse de la capacité totale du circuit est égale à la capacité de la ZCE du matériau (voir la formule [4]) puisque les capacités sont en série (Figure 12).⁸

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{SC}} \approx \frac{1}{C_{SC}} \text{ [4]}$$

La capacité du semi-conducteur est fonction de la différence de potentiel dans la ZCE, d'après la relation de Mott-Schottky^{9,10} :

$$\frac{1}{C^2} \approx \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A N_A} (V - V_{bp})$$

Avec N_A la densité de charges induites par la présence des niveaux accepteurs, A correspondant à la surface de contact semi-conducteur/électrolyte, ϵ à la permittivité du matériau, ϵ_0 à celle du vide. Cela correspond à la différence entre le potentiel imposé au matériau et le potentiel lorsque la courbure de bande est nulle (potentiel de bandes plates V_{bp}) à kT/e près. Cette différence est positive pour un semi-conducteur de type p et négative dans le cas d'un type n.

En effectuant le tracé de C^{-2} en fonction du potentiel appliqué (graphe de Mott-Schottky), nous pouvons déterminer la nature des porteurs (signe de la pente de la droite) ainsi que le potentiel de bande plate par extrapolation à l'ordonnée nulle ($C^{-2} = 0$) (Figure 13).

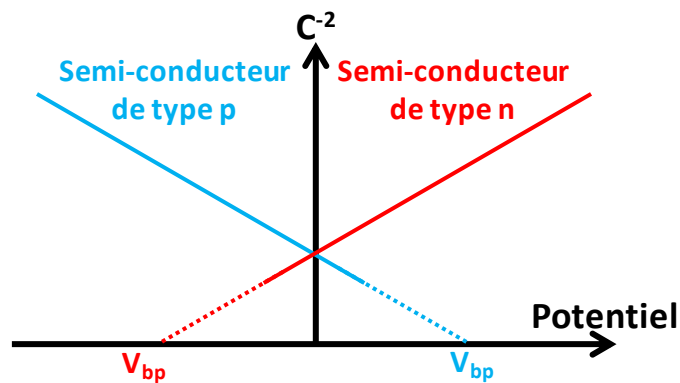


Figure 13 : Graphique de Mott-Schottky en fonction du potentiel appliqué pour un semi-conducteur de type p et n (adaptée de Renaud A.⁷).

En fonction du signe de la pente de la droite, on obtient la nature du type de porteurs majoritaires et par extrapolation de la droite à l'origine, le potentiel de bande plate.

3.4.2. Construction du graphique de Mott-Schottky

Afin de pouvoir tracer le graphique de Mott-Schottky, il est nécessaire de déterminer la capacité de l'interface SC/électrolyte. Pour ce faire, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées.

La spectroscopie d'impédance est une technique qui consiste à imposer un potentiel et exercer autour de celui-ci une variation de potentiels de faible amplitude (environ 0.1 mV) à fréquence variable. En faisant plusieurs acquisitions à différentes valeurs de potentiel, il est possible de déterminer l'impédance Z de la chaîne électrochimique (interface SC/électrolyte). En traçant la partie réelle Z_r en fonction de la partie imaginaire Z_i , on obtient le diagramme de Nyquist. Les hautes fréquences correspondent aux faibles Z_r et les basses fréquences aux hautes Z_r . Grâce à ce diagramme, il est possible de déterminer, par la modélisation, différentes grandeurs d'un circuit électrique dont la résistance et la capacité du circuit.⁷

Le circuit électrique équivalent à ce circuit électrochimique est généralement représenté par le circuit de Randles⁸ (voir Figure 14a) à deux branches permettant de modéliser le courant à la surface du matériau : une branche faradique qui traduit les transferts de charges à la surface du matériau et une branche capacitive pour modéliser les fluctuations de charges à l'interface.¹⁰ La résistance en série permet de modéliser toutes les contraintes lors de la circulation des charges dans les électrodes ainsi que celles provenant du circuit au-delà des électrodes. En se restreignant au domaine des hautes fréquences, ce circuit peut être approximé par un simple circuit RC (voir Figure 14b). Cette approximation est justifiée car les processus faradiques et de diffusions sont des processus lents si on les compare aux processus de charge / décharge en surface.⁷

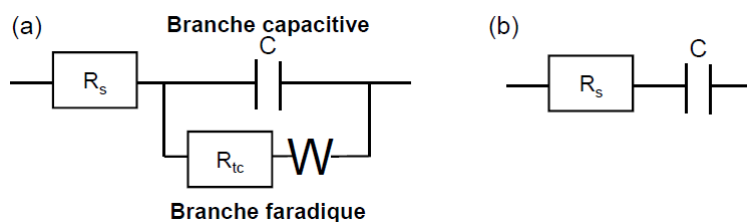


Figure 14 : Circuits équivalents pour une cellule électrochimique : (a) Circuit de Randles, (b) circuit simplifié.^{7,8}
 Bien qu'il soit nécessaire d'utiliser le circuit(a) pour modéliser parfaitement le système, le circuit simplifié (b) est bien suffisant si l'on se restreint aux hautes fréquences.

Cependant, cette approximation n'est possible que dans le cas d'une interface matériau/électrolyte idéale, il n'y a pas de prise en compte de la rugosité, de la porosité et suppose un matériau homogène (i.e. pas de phases différentes au niveau de la surface du matériau). Pour rendre compte de l'écart à la surface idéale, il est possible d'utiliser un modèle de circuit noté CPE (constant phase element) (voir Figure 15).¹¹ Grâce à un paramètre α , ce CPE va alors permettre de prendre en compte la déviation en angle par rapport à une capacité pure sur le diagramme de Nyquist. Avec ce circuit équivalent, il va être possible de déterminer la capacité totale et la résistance de l'interface électrochimique.¹¹

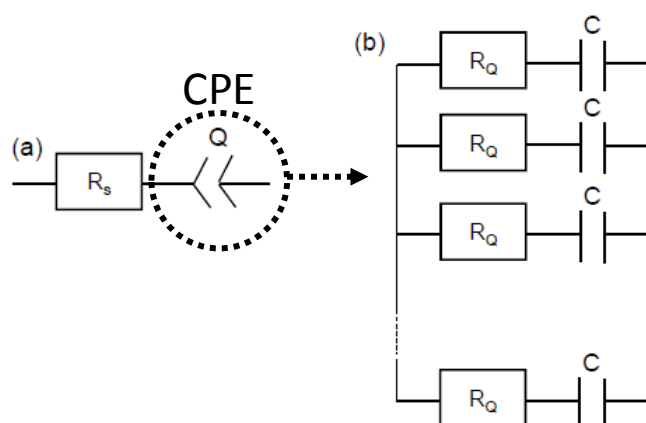


Figure 15 : (a) Circuit équivalent de la cellule électrochimique non idéale pour les hautes fréquences d'oscillation du potentiel (1 kHz – 100 kHz). (b) Circuit équivalent généralement utilisé pour modéliser le CPE.¹¹
 R_Q correspond à la résistance qui traduit l'écart à un circuit capacitif pur (CPE idéal).

3.4.3. Données expérimentales

Toutes les données ont été obtenues pour une plage de potentiel de -0.8 V à 0 V par rapport à l'électrode de référence, avec un pas de 0.05 V, une amplitude de 0.1 mV, pour des fréquences de 100 Hz à 100 kHz. L'électrolyte utilisé est un mélange eau + LiClO_4 (1M) avec un pH de 5.37.

La Figure 16 représente le processus de traitement qui a été appliqué sur chaque échantillon afin de caractériser la nature des porteurs majoritaires et estimer le potentiel de bandes plates du matériau. Ainsi, à partir du diagramme de Nyquist, nous pouvons calculer la capacité de l'interface pour chaque tension appliquée en modélisant le spectre d'impédance à hautes fréquences (1 kHz à 10 kHz). Ensuite, par la représentation de C^{-2} en fonction du potentiel appliqué, le signe de la pente nous renseigne sur le type de porteurs majoritaires du matériau, tandis que l'abscisse à l'origine nous permet de déterminer le potentiel de bandes plates.

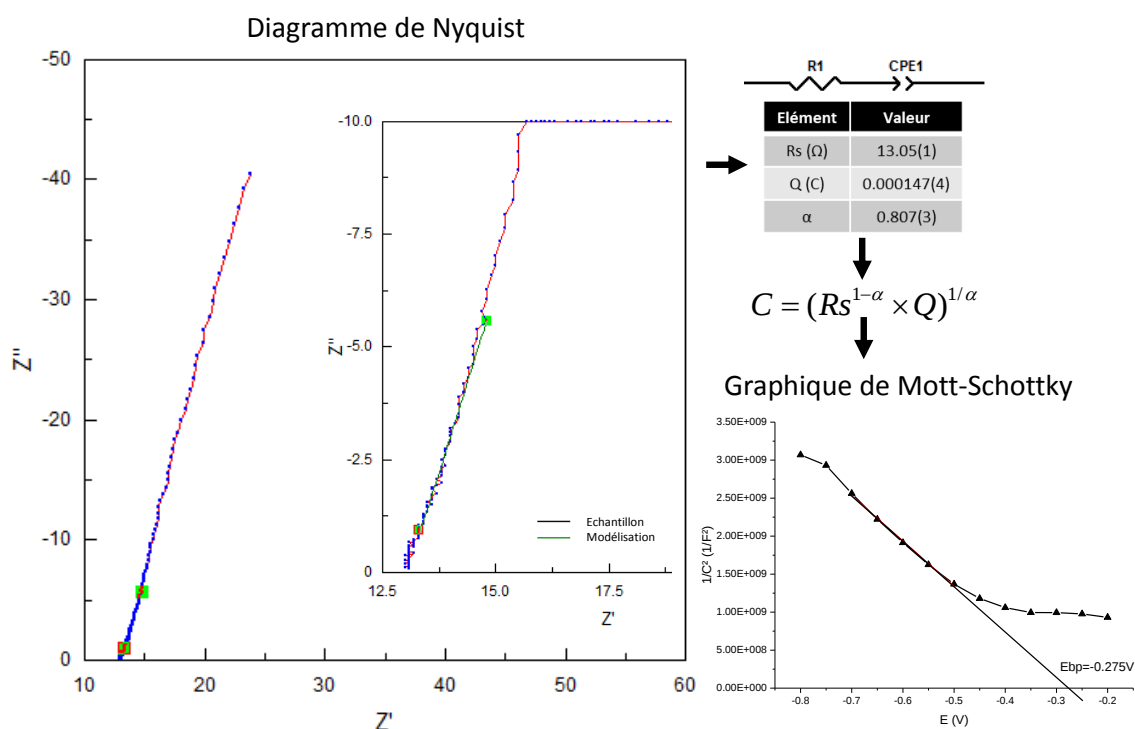


Figure 16 : Du spectre d'impédance complexe au graphique de Mott-Schottky pour un échantillon x = 0.5.
Après avoir acquis le spectre d'impédance complexe, on modélise les hautes fréquences (entre 1 kHz et 10 kHz) avec le circuit simplifié de la figure 16b puis avec les valeurs obtenues, on peut construire le graphique de Mott-Schottky.

La Figure 17 représente les graphiques de Mott-Schottky de tous les échantillons stœchiométriques de CZTS à CZTSe ayant subi un refroidissement lent. Tous les échantillons présentent une pente correspond au comportement d'un semi-conducteur de type p.

Le potentiel de bandes plates nous renseigne sur le niveau de Fermi de l'échantillon proche du niveau de la bande de valence dans le cas d'un semi-conducteur de type p. Le Tableau 3 récapitule les valeurs de potentiel de bandes plates (en V et eV) pour tous les échantillons étudiés. Afin d'obtenir la valeur en énergie, nous utilisons la formule $E_{bp}(eV) = -(E_{bp}(V) + 4.74)$ avec 4.74 correspondant à la différence d'énergie entre le vide et l'électrode de référence au calomel saturée.

Tableau 3 : Valeur de potentiel de bandes plates des différents échantillons.

Echantillon	S00L	S25L	S50L	S75L	S100L
E_{bp} (V)	-0.57	-0.39	-0.30	-0.34	-0.05
E_{bp} (eV)	-4.2	-4.4	-4.4	-4.4	-4.6

Il semble que le potentiel de bandes plates augmente avec la valeur de x. Lorsque l'on convertit ce potentiel en énergie, on obtient le niveau de Fermi de nos matériaux. On remarque alors que le niveau de Fermi semble diminuer avec l'augmentation de la valeur de x. Il est à noter que dans le cas de l'échantillon S100L, l'obtention de la valeur de potentiel de bandes plates est plus délicate. En effet deux pentes différentes peuvent être identifiées sur la courbe, comme si une réaction parasite se produisait en surface de l'électrode. Les valeurs des potentiels de bandes plates obtenues seront comparées avec les valeurs de bande de valence obtenues par spectroscopie XPS (voir partie 3).

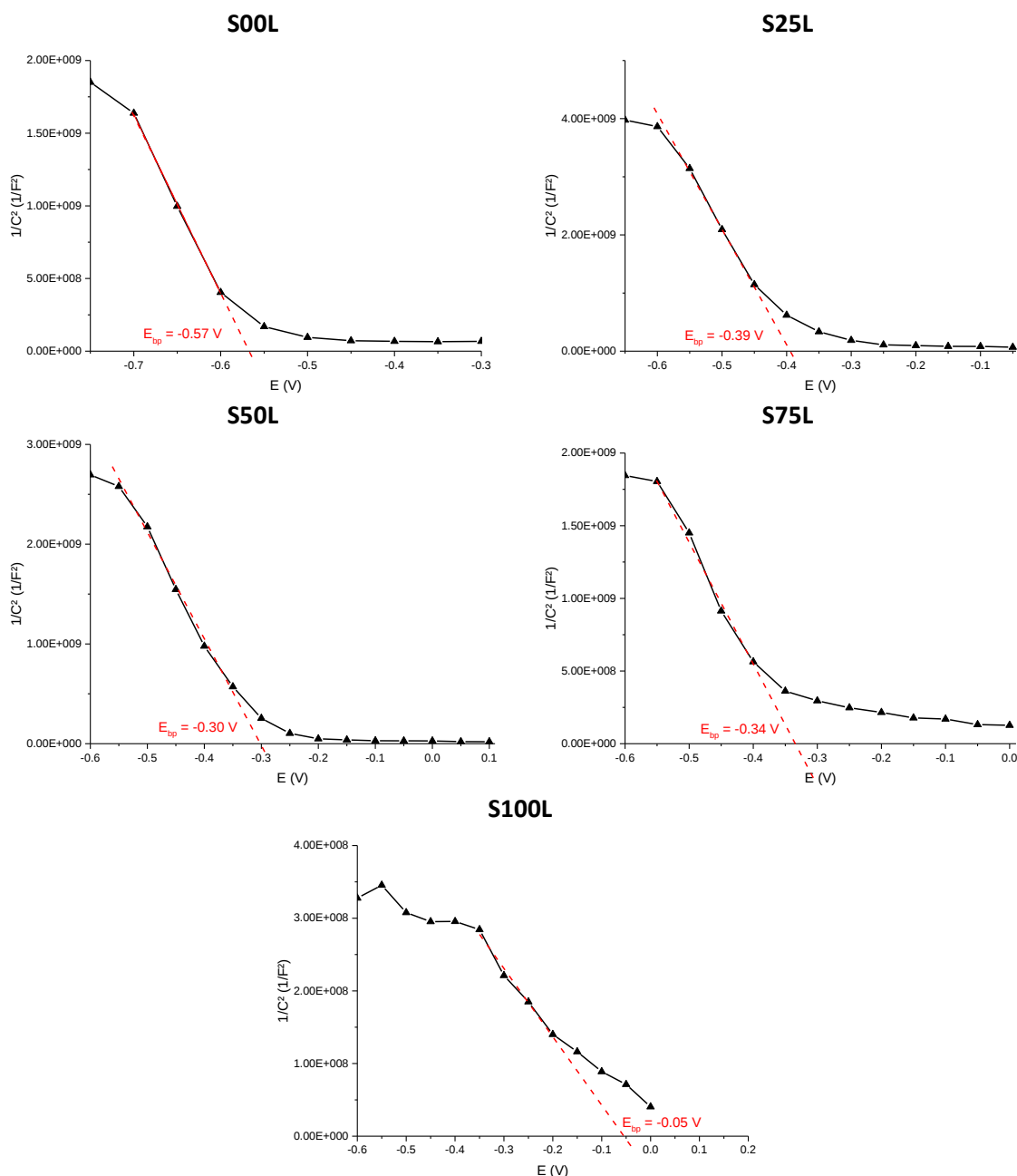


Figure 17 : Graphique de Mott-Schottky pour les différents échantillons stœchiométriques de la série refroidis lentement.

On remarque alors que tous les échantillons sont des semi-conducteurs de type p.

Malheureusement, nous n'avons pas pu effectuer de mesure d'électrochimie sur les échantillons de type A, la résistance de la section polie était bien trop importante (supérieure à 1 M Ω contre $\sim 20 \Omega$ pour les composés stœchiométriques). Une explication de la difficulté de faire des mesures sur les échantillons de type A est donnée dans la partie 3.6.

D'autre part, si l'on mesure un même échantillon en début et fin de séance (environ 4 heures), la valeur du potentiel de bandes plates obtenue est différente (voir Figure 18). Sur la figure, on remarque également qu'en fin de séance, une deuxième pente apparaît, prouvant être reliée à une évolution de l'échantillon dans temps (i.e. réactivité avec l'électrolyte). De ce fait, bien que nous ayons pu obtenir des valeurs de potentiel de bandes plates pour les différents échantillons, nous restons réservés concernant la reproductibilité de ces mesures.

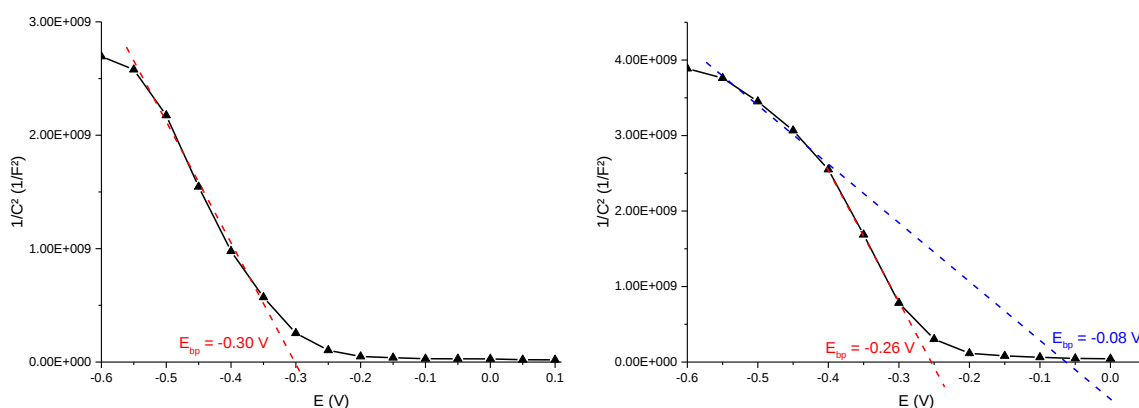


Figure 18 : Graphique de Mott-Schottky en fonction du potentiel imposé pour l'échantillon S50L en début (gauche) et en fin de séance (droite).

On voit que, bien que le comportement reste de type p, la valeur du potentiel de bandes plates extrapolé varie d'une expérience à l'autre.

3.5. Détermination du gap électrochimique

Dans la littérature, la voltamétrie cyclique a été utilisée pour déterminer le gap électrochimique, le niveau des bandes de conduction et de valence de différents chalcogénures dont CZTSSe.¹²⁻¹⁵ Cette technique consiste à mesurer le courant en fonction du potentiel, variant linéairement et formant un cycle fermé, on mesure alors n cycles pour obtenir un voltamogramme cyclique. Sur le voltamogramme, la position du pic de réduction est assimilée au niveau de la bande de valence et celle du pic d'oxydation à celui de la bande de conduction :

$$E_{BC} = -(E_{red.} + 4.74) \text{ eV}$$

$$E_{BV} = -(E_{ox.} + 4.74) \text{ eV}$$

La publication de Jadhav et al.¹⁵ présente des résultats qui peuvent être comparés avec les nôtres. En effet, les auteurs utilisent le même électrolyte avec la même concentration. Par contre, la mise en forme des électrodes étudiées est différente puisque les mesures ont été réalisées sur des échantillons préparés par voie colloïdale et déposés sur une électrode d'or.

La Figure 19a représente l'évolution des voltamogrammes pour tous les échantillons stœchiométriques qui ont pu être analysés en électrochimie. La Figure 19b représente les voltamogrammes provenant de la publication de Jadhav et al.¹⁵ Nous observons une variation de la position des pics d'oxydoréduction d'un échantillon à l'autre donc en fonction de x. Pourtant, la différence entre le pic de réduction et d'oxydation est bien moins importante que celle observée dans la publication de Jadhav et al.¹⁵ Cette différence, est bien trop faible (pas plus de 0.6 eV) pour être interprétée comme le gap électrochimique.

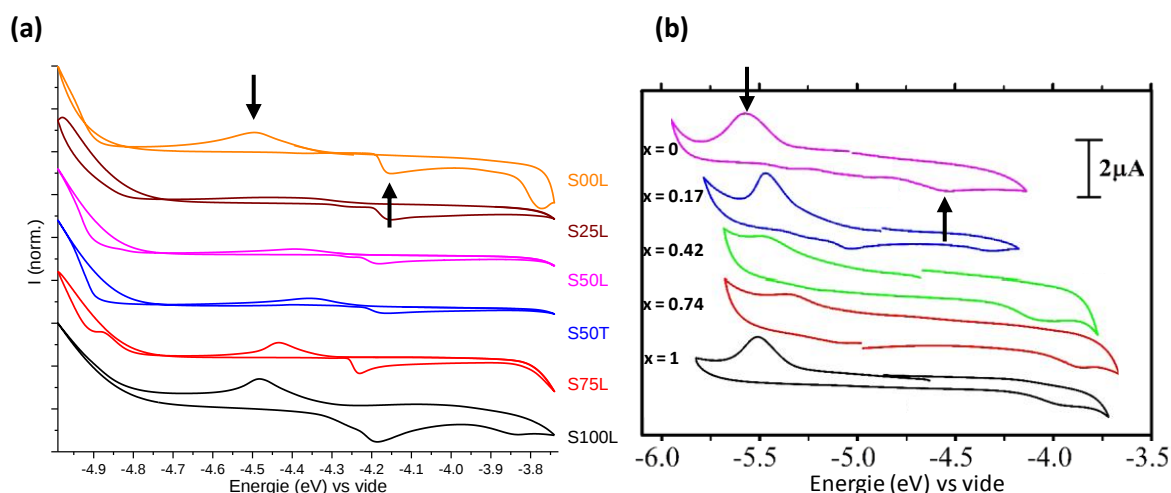


Figure 19 : Comparaison de l'évolution du voltamogramme pour les échantillons stœchiométriques obtenus sur nos échantillons (a) et extrait de la publication¹⁵ (b).

Condition : H_2SO_4 (0.5 M) + eau, l'électrode de référence du cas (a) est une électrode au calomel saturé alors que dans le cas (b) il s'agit d'une électrode normale à hydrogène. Ceci peut expliquer les différences de valeurs de potentiel obtenues.

Il est donc clair que pour nos échantillons, les pics d'oxydoréduction observés correspondent à une réaction parasite en surface. De plus, cette explication vient renforcer l'observation déjà réalisée lors des expériences de spectroscopie d'impédance où pour un même échantillon il y a une différence entre l'état de surface en début et fin de séance. Il semble ainsi que la préparation de nos échantillons ne soit pas suffisante pour obtenir des informations sur le gap électrochimique du matériau. De plus une étude dans un domaine en énergie plus importante aurait été également nécessaire.

3.6. Caractérisation de la surface de la section

Afin d'essayer de comprendre les difficultés rencontrées lors de nos mesures électrochimiques, nous avons étudié la surface des échantillons par microscopie électronique à balayage. Dans cette partie, sont présentés à titre d'exemple les résultats concernant le composé $x = 0.5$. Cependant, les observations faites sur cet échantillon sont bien représentatives de ce qui a été observé pour les autres composés de la série.

En regardant l'image MEB de cet échantillon (cf. Figure 20), nous remarquons que bien que frittée à $600^\circ C$, la pastille est poreuse. L'électrolyte peut donc très facilement s'infiltrer dans le matériau, ce qui peut expliquer la faible reproductibilité de nos mesures électrochimiques. Cette infiltration conduit à une augmentation de la surface active avec le temps. Malheureusement, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, augmenter la température de frittage pour améliorer la compacité de la pastille, est une source de dégradation de la phase CZTSSe, favorisant la croissance de phases secondaires.

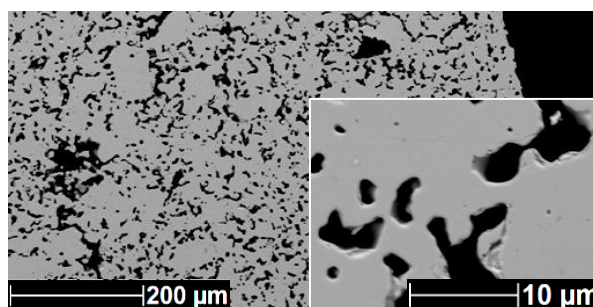


Figure 20 : Image MEB en mode BEI pour l'échantillon $x = 0.5$.
On remarque que l'échantillon est poreux.

D'autre part, comme mentionné précédemment nous n'avons pas réussi à obtenir une réponse électrochimique des échantillons de type A. La résistance des sections étant beaucoup trop élevée (supérieure à $1\text{ M}\Omega$ contre $\sim 20\ \Omega$ pour les composés stœchiométriques). Afin de déterminer l'origine de cette résistance électrique élevée, nous avons effectué des images MEB en mode BEI d'un échantillon $x = 0.5$ de type A (cf. Figure 21).

Non seulement la compacité de la pastille est faible, mais nous pouvons également observer la présence de nombreuses impuretés. Ces impuretés sont très souvent de type ZnQ ($Q = S, Se$), leurs températures de frittage s'effectuent à très hautes températures (point de fusion supérieur à 1100°C)^{16,17}. La présence de ces multiples impuretés est à l'origine de la faible compacité des pastilles des composés de type A qui se traduit par une résistance électrique très élevée (de l'ordre du $\text{M}\Omega$).

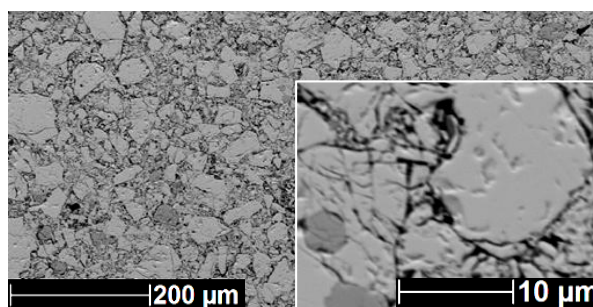


Figure 21 : Image MEB en mode BEI pour l'échantillon $x = 0.5$ de type A.
Cet échantillon ne semble pas fritté et présente beaucoup de phases secondaires.

Ces résultats montrent sans ambiguïté que la méthode utilisée pour mettre en forme nos échantillons doit être améliorée afin de pouvoir réaliser des mesures électrochimiques reproductibles (i.e. dépôt sur électrode).

Cependant, malgré les problèmes de mise en forme des composés, cette étude électrochimique nous a permis de déterminer sans ambiguïté que tous les composés CZTSSe sont des semi-conducteurs de type p et qu'ils sont photoactifs. Il reste à savoir si les données de potentiel de bandes plates obtenues dans notre étude peuvent être mises en relation avec les résultats de spectroscopie XPS présentés dans la partie suivante.

4. Spectroscopie de photoélectrons (XPS)

Nous avons entrepris une étude XPS sur la même série d'échantillons stœchiométriques mixtes (S/Se) étudiés en électrochimie (Tableau 3). Nous nous sommes également intéressés à l'impact de la non stœchiométrie en cuivre puisque de nombreuses études tant sur couches minces que sur matériaux massifs ont mis en évidence un phénomène de déplétion en surface. Ces travaux ont été réalisés avec la participation de S. Harel.

4.1. Préparation des échantillons

Afin de pouvoir effectuer les analyses par XPS, il est important d'avoir des échantillons plans avec peu de contamination en surface. Nous avons, pour cela, mis en forme nos poudres sous forme de pastille de 0.6 mm de diamètre. Les pastilles sont ensuite toutes recuites à 350°C en tube scellé sous vide afin de s'affranchir d'une oxydation éventuelle de la surface des grains. L'ouverture des tubes a été faite en boîte à gants. Des fragments de pastilles ont été ensuite « montés » sur du scotch carboné et transférés rapidement dans le spectromètre.

4.2. Condition d'analyse

Les mesures XPS ont été faites sur un spectromètre Kratos AXIS Ultra. Pour chaque échantillon, les spectres larges ainsi que les pics Zn 2p_{3/2}, Cu 2p_{3/2}, Sn 3d, S 2p / Se 2p et la bande de valence (BV) ont été enregistrés. Les spectres du composé stœchiométrique pur soufre ont été enregistrés lors d'une étude précédente. La zone d'analyse couvre une surface de 300 µm x 700 µm.

Les pics C 1s et O 1s ont permis d'évaluer le niveau de « contamination » de la surface des échantillons. Pour l'ensemble des composés, le pic O 1s est de faible intensité et sensiblement identique pour tous, ce qui traduit un faible taux de contamination. Concernant l'échantillon S75L, nous n'avons pas pu le retenir car une contamination avec de l'iode a été détectée et nous n'avons malheureusement pas pu l'exploiter. Pour plus d'informations sur les conditions d'analyse, voir annexe 3.

4.3. Détermination de la position du haut de la bande de valence

En XPS, la position du haut de la bande de valence est repérée par rapport au niveau de Fermi fixé à 0 eV. La bande de valence des composés CZTSe-CZTS est constituée principalement des orbitales d du cuivre hybridées avec les orbitales p du sélénium et/ou du soufre.¹⁸ Les valeurs du haut de la bande de valence (VBM) ont été déterminées par extrapolation linéaire du haut de la bande de valence pour une intensité nulle. La Figure 22 montre l'évolution des bandes de valence pour les composés étudiés.

La position du haut de la bande de valence de l'échantillon S00L se situe à +0.25 eV. Pour le l'échantillon S100L le haut de la bande de valence se décale vers les plus grandes énergies de liaisons (0.5 eV). La position du haut de la bande de valence de l'échantillon S50L se situe entre ces 2 valeurs extrêmes (~0.4 eV). Pour l'échantillon S25L, la valeur est identique à celle du composé pur Se alors qu'avec le composé A25L, la valeur du haut de la bande de valence est à 0.7 eV par rapport au niveau de Fermi.

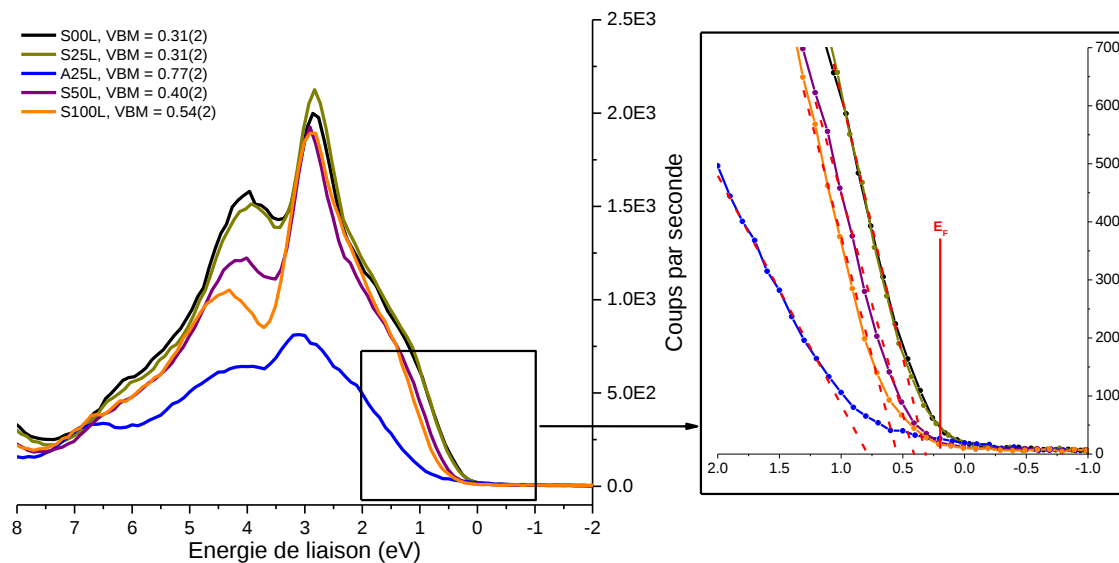


Figure 22 : Evolution de la bande de valence avec la valeur de x pour des échantillons stœchiométriques refroidis lentement.

L'extrapolation linéaire du haut de la bande de valence permet de montrer que lorsque x augmente le haut de la bande de valence se déplace vers les hautes énergies de liaison.

Grâce aux valeurs des bandes interdites issues des mesures de réflectance diffuse, nous avons construit une vue schématique de l'évolution des positions de la bande de valence et de la bande de conduction pour les 4 échantillons (Figure 23). Le niveau de Fermi est plus proche de la bande de valence ce qui indique que ce sont des semi-conducteurs de type p. Ce résultat est en accord avec les mesures de spectroscopie d'impédance et de photo-électrochimie. Par contre, pour l'échantillon de type A, on ne peut plus affirmer que ce composé soit un semi-conducteur de type p.

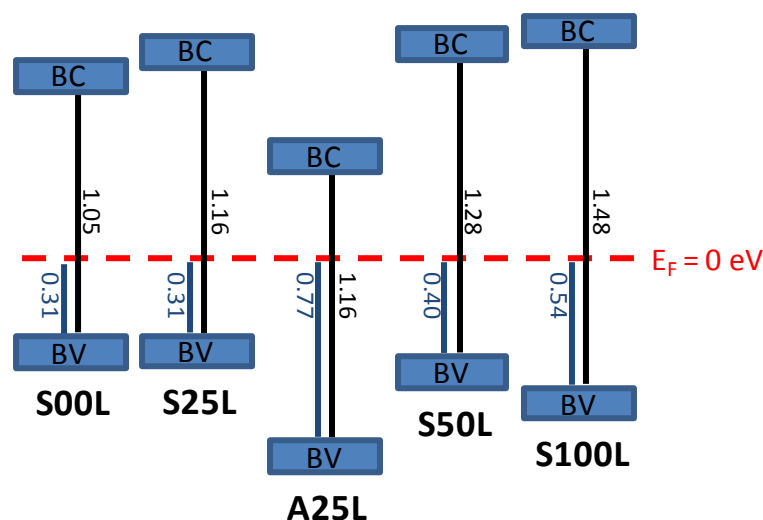


Figure 23 : Evolution de la position des bandes de valence et de conduction en fonction de la valeur de x . Les valeurs de bandes interdites sont issues des mesures de réflectance diffuse, le niveau de Fermi est fixé à 0 eV et les positions du haut des bandes de valence sont déterminées à partir des mesures XPS.

4.4. Compositions de surface

La composition de surface a été déterminée à partir des pics Zn 2p_{3/2}, Cu 2p_{3/2}, Sn 3d_{5/2} et S 2p Se 3p pour les échantillons stœchiométriques et pour un échantillon de type A. On sonde entre 3 et 10 nm.

4.4.1. Echantillons stœchiométriques

Les aires des pics du Cu, Zn et Sn restent constantes dans la série des composés stœchiométriques ce qui se traduit par des pourcentages atomiques Cu, Zn et Sn constants. Les doublets Se 3p et S 2p se superposent. L'affinement des pics a été réalisé en utilisant des fonctions pseudo Voigt et en imposant une valeur de couplage spin-orbite pour chacun des doublets issus des composés purs S ou Se. Les facteurs de sensibilité relatifs ont été attribués en accord avec les pics utilisés pour l'analyse.

La Figure 24 représente les doublets Se 3p et S 2p pour les échantillons S25L et S50L. Les valeurs de x pour S50L et S25L sont 0.52 et 0.26 respectivement en bon accord avec ceux attendus (valeur EDX : 0.503(5) et 0.263(2) pour S50L et S25L respectivement).

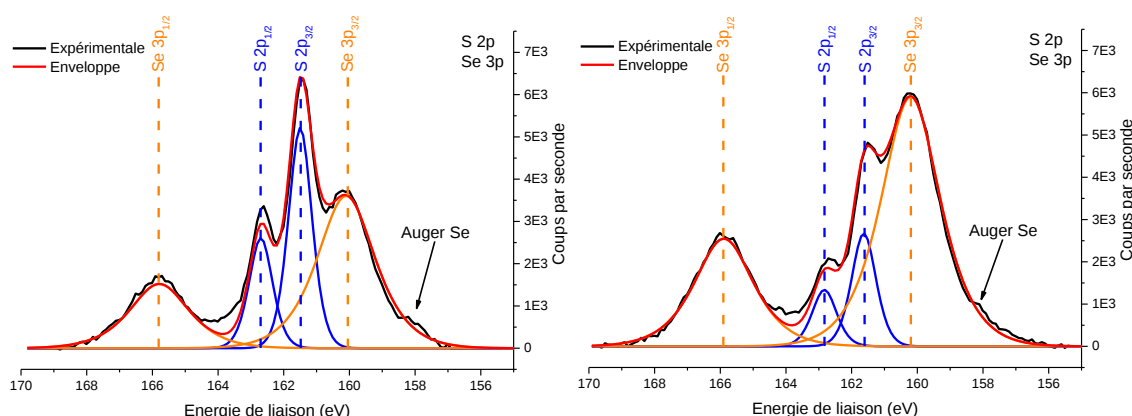


Figure 24 : Décomposition des massifs correspondant aux doublets Se 3p et S 2p pour les échantillons S50L (spectre de gauche) et S25L (spectre de droite).

Grâce au spectre de zone du doublet Se 3p et S 2p, nous retrouvons un rapport de x en surface comparable à celui du cœur du matériau.

Les pourcentages des différents cations ont été calculés à partir des aires sous les pics Cu 2p_{3/2}, Zn 2p_{3/2} et Sn 3d_{5/2}. Des fonctions asymétriques ont été utilisées pour décrire au mieux les aires sous les pics. Le type de fond continu a aussi été choisi en fonction de la forme du pic. Dans ces conditions, les pourcentages de Cu, Zn, Sn et (S + Se) déduits sont rassemblés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Pourcentages de Cu, Zn, Sn (S +Se) obtenus par l'analyse quantitative de la surface des échantillons stœchiométriques.

Pour un échantillon stœchiométrique, les pourcentages en cations attendus sont 25 %, 12.5 % et 12.5 % respectivement pour Cu, Zn et Sn.

Echantillon	%Cu	%Zn	%Sn	%(S + Se)	x (XPS)
S00L	30.0(6)	9.9(3)	13.9(6)	46.2(6)	0
S25L	24.2(6)	7.6(3)	11.1(3)	57.0(9) (14.2 + 42.8)	0.25
S50L	28.5(6)	9.4(3)	14.5(3)	47.6(9) (23.8 + 23.8)	0.50
S100L	26.7(9)	9.5(6)	16.1(6)	47.7(9)	1

La composition en surface des échantillons stœchiométriques montre que, bien que la composition cationique est modifiée (excès de cuivre et d'étain et déficit de zinc), le rapport soufre/sélénium n'est pas différent de la surface au cœur du matériau. Au vu de la composition cationique obtenue, Il pourrait s'agir de substitution de type C ($3\text{Zn} \rightarrow 2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}$) intervenant en surface qui pourrait avoir une influence non négligeable sur les propriétés optoélectroniques.

4.4.2. Cas de l'échantillon $\text{Cu}_{1.7}\text{Zn}_{1.15}\text{SnSSe}_3$ (A25L)

La teneur en Cu influence les propriétés optoélectroniques et les phénomènes de « déplétion » en Cu sont très souvent observés tant dans les couches minces que dans les matériaux massifs.¹⁹ Par exemple, pour les cellules solaires à base de CIGSe, les hautes performances ne sont obtenues 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 tampon. Dans les composés CZTS, (purs S) ce phénomène a été également mis en évidence.

Pour compléter cette étude XPS, nous avons donc sélectionné deux échantillons de même composition $x = 0.25$ mais de teneur en Cu différente (S25L et A25L) afin de les comparer. Les spectres du Cu $2p_{3/2}$, Zn $2p_{3/2}$ et Sn $3d_{5/2}$ présentent systématiquement une deuxième contribution vers les faibles énergies de liaison. La Figure 25 représente le spectre allant de -1 eV à 12 eV dans laquelle les bandes de valence et le doublet de Zn 3d sont visibles. La forte diminution de l'intensité de la BV du composé de type A s'explique par la diminution de la contribution des orbitales Cu 3d¹⁸ alors que l'intensité du pic Zn 3d, situé aux environ de 10.5 eV, augmente fortement. L'analyse quantitative de la surface confirme le très grand appauvrissement de la surface en cuivre puisque l'on passe de 24.2 % à 4.1 % pour S25L à A25L respectivement. Simultanément, le pourcentage en zinc passe de 7.6 % à 21 %. Les pourcentages sont rassemblés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Pourcentages de Cu, Zn, Sn (S +Se) obtenus par l'analyse quantitative de la surface de l'échantillon A25L.

Echantillon	%Cu	%Zn	%Sn	%(S + Se)
A25L	4.1(6)	21.0(6)	14.3(3)	60.6(9) (15.6 + 45.0)

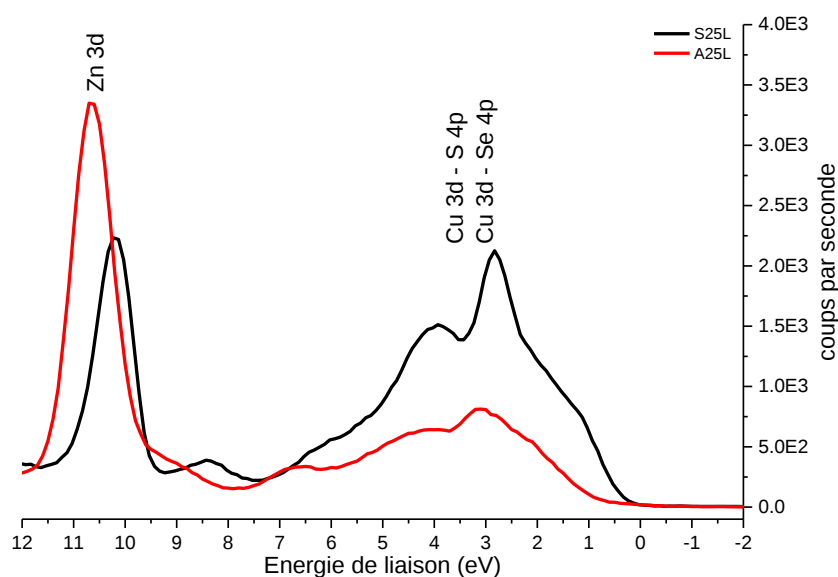


Figure 25 : Comparaison de la zone -1 eV à 12 eV pour les échantillons S25L et A25L.
On peut remarquer un effondrement du haut de la bande de valence ainsi qu'une augmentation du pic Zn 3d sur le spectre de la région allant de -1 eV à 12 eV pour l'échantillon de type A.

Comme nous l'avons déjà expliqué, la composition en surface des échantillons de type A est fortement déplétée en cuivre et excédentaire en zinc. La composition est très différente de celle du volume du matériau.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons déterminé la valeur de gap optique pour tous les échantillons de la série stœchiométrique grâce à la réflectance diffuse. Elles sont en bon accord avec les valeurs de la littérature²⁻⁵. La valeur de gap du matériau passe de 1.05 à 1.48 eV de CZTSe à CZTS. Il se trouve également qu'un échantillon trempé présente un écart de -0.1 eV sur le gap par rapport à un échantillon refroidi lentement.

En utilisant les mesures d'électrochimie et en combinant les mesures de réflectance et de spectroscopie XPS, nous avons pu déterminer que les trous étaient les porteurs majoritaires pour ces composés excepté pour l'échantillon A25L que l'on ne peut plus vraiment qualifier de semi-conducteur de type p.

Nous avons pu étudier l'influence de la valeur de x sur la position du haut de la bande de valence par des mesures XPS. Le haut de la bande de valence se déplace vers les faibles énergies de liaison avec l'augmentation de la valeur de x. Grâce à la mesure de spectroscopie d'impédance, nous avons également pu retrouver le même comportement avec un déplacement du niveau de Fermi de notre matériau vers les plus basses énergies en même temps que l'augmentation de la valeur de x.

Dans la Figure 26 nous avons comparé les niveaux énergétiques des différents composés étudiés, en combinant les résultats issus de la réflectance diffuse (E_{gap}), de la spectroscopie d'impédance (E_F) et de la spectroscopie XPS (BV). Cependant, ces résultats sont préliminaires

compte tenu de la difficulté rencontrée à mettre en forme les électrodes, conduisant à une faible reproductibilité des mesures électrochimiques.

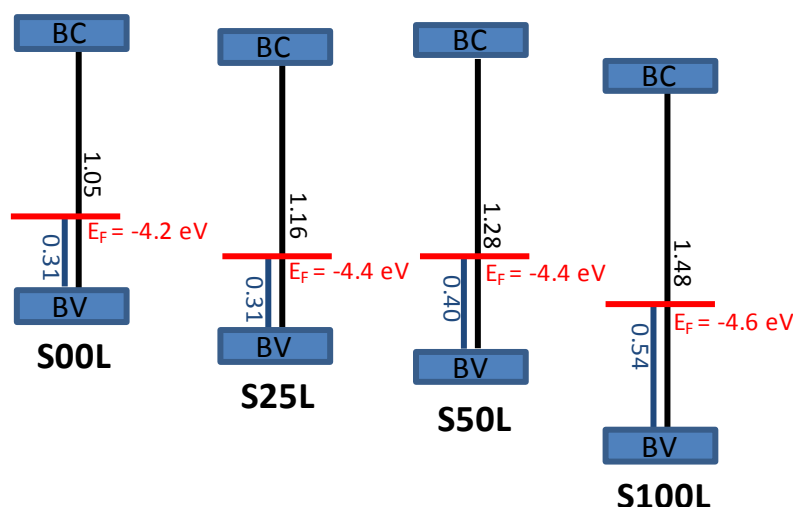


Figure 26 : Evolution de la position des bandes de valence et de conduction en fonction de la valeur de x .
On remarque alors que le transfert de charge est plus favorable plus la valeur de x diminue.

La composition de surface de nos échantillons a été étudiée par XPS. Pour les échantillons stœchiométriques, la composition de surface semble suivre une substitution de type C ($3\text{Zn} \rightarrow 2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}$). La composition cationique en surface de tous les échantillons étudiés semble indépendante de la valeur de x .

Concernant les échantillons de type A, l'analyse XPS, la composition en surface est fortement appauvrie en cuivre et excédentaire en zinc de manière beaucoup plus importante que la composition représentative du cœur du matériau.

Malheureusement, les mesures d'électrochimie sur les échantillons de type A n'ont pas été possibles notamment à cause d'un mauvais frittage de la pastille engendré par la présence importante de phases secondaire.

6. Références du chapitre 6

1. Kubelka, P. & Munk, F. Ein Beitrag zur Optik des Farbanstriche. *Zeitschrift für technische Physik* **593–620** (1931).
2. He, J. *et al.* Composition dependence of structure and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ solid solutions: An experimental study. *Journal of Alloys and Compounds* **511**, 129–132 (2012).
3. Grossberg, M. *et al.* Photoluminescence and Raman study of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_4$ monograins for photovoltaic applications. *Thin Solid Films* **519**, 7403–7406 (2011).
4. Persson, C. Electronic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. *Journal of Applied Physics* **107**, 053710 (2010).
5. Chen, S., Gong, X. G., Walsh, A. & Wei, S.-H. Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI compounds. *Physical Review B* **79**, 165211 (2009).
6. Rey, G. *et al.* The band gap of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: Effect of order-disorder. *Applied Physics Letters* **105**, 112106 (2014).
7. Renaud, A. *Semi-conducteurs de type p pour une application en cellules solaires à colorant*. (Nantes: 2013). at <<http://www.theses.fr/2013NANT2084>>
8. Lvovich, V. F. *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*. (Wiley: 2012). at <<http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0470627786.html>>
9. Guyomard, D. Mise au point. Principes de base de l'électrochimie des semiconducteurs. *Journal de chimie physique* **83**, 355–391 (1986).
10. Tremillon, B. *Electrochimie analytique et réactions en solution Tome 2. Réactions et méthodes électrochimiques*. **2**, (Elsevier Masson: 1993).
11. Brug, G. J., Eeden, A. L. G. van den, Sluyters-Rehbach, M. & Sluyters, J. H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **176**, 275–295 (1984).
12. Yuan, M. *et al.* Controlling the Band Gap to Improve Open-Circuit Voltage in Metal Chalcogenide based Perovskite Solar Cells. *Electrochimica Acta* **215**, 374–379 (2016).
13. Sun, Q., Wang, H., Yang, C. & Li, Y. Synthesis and electroluminescence of novel copolymers containing crown ether spacers. *Journal of Materials Chemistry* **13**, 800–806 (2003).
14. Li, Y. C., Zhong, H. Z., Zhou, Y., Yang, C. H. & Li, Y. F. High-Yield Fabrication and Electrochemical Characterization of Tetrapodal CdSe, CdTe, and $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ Nanocrystals. *Advanced Functional Materials* **16**, 1705–1716 (2006).
15. Jadhav, Y. A., Thakur, P. R. & Haram, S. K. Voltammetry investigation on copper zinc tin sulphide /selenide ($\text{CZTS}_x\text{Se}_{1-x}$) alloy nanocrystals: Estimation of composition dependent band edge parameters. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **155**, 273–279 (2016).
16. Zinc»zinc selenide [WebElements Periodic Table]. at <https://www.webelements.com/compounds/zinc/zinc_selenide.html>
17. Zinc»zinc sulphide [WebElements Periodic Table]. at <https://www.webelements.com/compounds/zinc/zinc_sulphide.html>
18. Chen, S. *et al.* Compositional dependence of structural and electronic properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ alloys for thin film solar cells. *Physical Review B* **83**, 125201 (2011).
19. Liao, D. & Rockett, A. Cu depletion at the CuInSe_2 surface. *Applied Physics Letters* **82**, 2829–2831 (2003).

Chapitre 7 : Conclusion générale et perspectives

1. Rappel des principaux résultats

Au cours de cette thèse, nous avons essayé de préciser et d'améliorer la connaissance du matériau CZTSSe. C'est d'ailleurs dans cette optique que nous avons opté pour une étude sur des poudres synthétisées à haute température afin de pouvoir contrôler de manière très précise la composition de nos échantillons par rapport à des échantillons synthétisés sous forme de couches minces.

Afin d'obtenir une très bonne connaissance de nos échantillons, nous avons effectué une approche méthodique et systématique. Chaque échantillon a été caractérisé par diffraction des rayons X sur poudre et par analyse EDX afin d'avoir une connaissance précise de la composition et la présence éventuelle de phases secondaires. Avec cette approche, nous nous sommes assurés de toujours disposer d'échantillons de bonne qualité pour toutes les études de caractérisation.

Les performances des cellules solaires avec un absorbeur CZTSSe sont bien meilleures que celles obtenues avec un absorbeur pur séléniure CZTSe. Pourtant, très peu d'études ont été consacrées à la caractérisation fine des propriétés structurales de ces matériaux en regard de leurs propriétés d'absorption. Nous avons donc fait le choix de focaliser l'ensemble de nos études sur les échantillons mixtes soufre / sélénium.

Nous avons conclu qu'une solution solide existe dans tout le domaine de composition de CZTSe à CZTS. L'évolution des paramètres de maille en fonction de x nous a permis de définir une équation de régression linéaire (pour un refroidissement donné) du paramètre de maille a , valable pour plusieurs méthodes de synthèse, permettant d'effectuer un second contrôle de la valeur de x ($S/(S+Se)$) déterminée par EDX. Nous avons également pu démontrer que la valeur de x peut être déterminée par la RMN de l'étain 119. Cette technique présente l'avantage de pouvoir être utilisée sur une large gamme d'échantillons CZTSSe même en présence d'une quantité importante de phases secondaires comme par exemple $Zn(S,Se)$ ou même $Sn(S,Se)$.

D'autre part, il est apparu clairement que le modèle structural stannite n'est pas adapté pour décrire la structure des composés CZTSe-CZTS : seule la structure k sterite doit être retenue. Par contre, lorsque l'on s'est intéressé à l'agencement des atomes de cuivre et de zinc sur les plans $z = 1/4$ et $z = 3/4$, nous avons remarqué que, quelque soit la composition de l'échantillon ou le refroidissement, les atomes Cu et Zn sont distribués de manière totalement aléatoire. Il est donc nécessaire de décrire la structure de tous ces composés selon le modèle structural k sterite désordonnée ($I\bar{4}2m$). Afin de pouvoir tirer ces conclusions, nous avons dû utiliser l'ensemble des techniques de diffractions disponibles : la diffraction conventionnelle et résonnante des rayons X sur poudre et monocristaux ainsi que la diffraction des neutrons. Nous avons clairement pu mettre en lumière que la diffraction conventionnelle des rayons X n'est pas suffisante pour différencier les atomes de cuivre et de zinc sur les sites cristallographiques $2c$ et

2d alors que celle-ci était suffisante pour différencier la structure k sterite et stannite (permutation Cu/Zn sur le site 2a). Nous avons montré que la seule technique permettant d'obtenir des conclusions réellement fiables pour cette étude est la diffraction des rayons X sur monocristal en condition résonnante.

Le fait que seule la diffraction des rayons X sur monocristal en condition résonnante nous ait permis d'observer des différences au niveau des trois formes de la structure k sterite (k sterite ordonnée (Cu en 2c et Zn en 2d), désordonnée (distribution aléatoire entre Cu et Zn sur les sites 2c/2d) et inversée (Cu en 2d et Zn en 2c)) s'explique par la très faible différence entre les facteurs de forme atomiques pour ces deux atomes. La contribution des atomes de Cu et Zn dans les plans $z = 1/4$ et $z = 3/4$ est additive pour les raies dont l'indice l est pair. En revanche, pour les raies dont l'indice l est impair, la contribution est soustractive, donnant des intensités faibles et dépendantes de la répartition des atomes sur les deux sites. Néanmoins, la diffraction des rayons X en condition résonnante sur monocristal ne nous a pas permis de conclure sur le modèle de substitution à adopter pour les cristaux de type A. Par contre, nous sommes désormais certains que les lacunes sont bien localisées sur le site 2a. Nous avons donc utilisé la substitution la plus favorable ($\text{Cu}_{2a} + \text{Cu}_{2c} \rightarrow \text{Zn}_{2c} + \text{V}_{\text{Cu}}(2a)$).

Grâce à la diffraction haute résolution des rayons X sur poudre au synchrotron, nous avons pu réaliser l'étude de la microstructure des composés de la série stœchiométrique afin de mettre en lumière l'influence de la nature des anions dans la structure et du refroidissement de l'échantillon sur les microdéformations. Ces dernières deviennent plus importantes pour des échantillons trempés et présentent un minimum pour un échantillon $x = 0.5$. La taille des cristallites, quant à elle, semble peu influencée par la nature des anions ou par le refroidissement.

Si la diffraction des rayons X ou des neutrons nous a permis une caractérisation de l'ordre à longue distance, la RMN s'est avérée très complémentaire pour remonter aux propriétés structurales à courte distance. Cette technique fournit une sonde locale représentative de la somme des environnements des atomes sondés dans l'échantillon.

La RMN de l'étain 119 permet en particulier de remonter à l'environnement anionique (1 re sphère de coordination) et cationique (2 me sphère de coordination). On a pu ainsi montrer que les anions sont distribués aléatoirement. Les spectres RMN ont en effet été interprétés dans le cadre d'un modèle où l'étain est au centre de tétraèdres $\text{SnS}_m\text{Se}_{4-m}$ (m entier ≤ 4) distribués de manière aléatoire respectant la loi binomiale. Cette conclusion a été confortée par la diffraction des rayons X car aucune surstructure liée à une mise en ordre des anions n'a pu être observée.

Le désordre cationique quant à lui, caractérisé sur le spectre par un élargissement asymétrique des raies, est limité par un refroidissement lent du composé ou par la présence de lacunes de type A. De plus, nous avons pu mettre en évidence la signature caractéristique de la présence de lacunes dans le modèle de substitution de type A : une raie supplémentaire observée associée à chaque raie caractéristique d'un tétraèdre donné. Nous avons également confirmé l'observation préalablement faite sur l'échantillon pur soufre : les lacunes de cuivre n'impactent pas 4 atomes d'étain mais seulement 2 ce qui permet de conclure qu'elles s'organisent en ligne.

L'étude du désordre a également pu être réalisée par la RMN du sélénium 77. Aboutissant aux mêmes conclusions, cette sonde présente l'avantage de pouvoir être utilisée sur des échantillons ne présentant pas d'étain dans la structure, par exemple si l'on substitue de l'étain par du germanium.

Nous avons pu initier la caractérisation des propriétés optoélectroniques de nos matériaux grâce à la réflectance diffuse, l'électrochimie et la spectroscopie XPS. Il est cependant dommage que la reproductibilité des mesures d'électrochimie soit limitée par la porosité et la réactivité de la surface. Les échantillons de type A n'ont simplement pas pu être mesurés. Nous avons pu déterminer la valeur de gap optique pour tous les échantillons par réflectance diffuse. La valeur de gap du matériau passe de 1.05 à 1.48 eV de CZTSe à CZTS. Un échantillon trempé présente un écart de -0.1 eV sur le gap par rapport à un échantillon refroidi lentement avec un rapport x équivalent. Il semble également qu'un matériau de type A présente une meilleure absorption de la lumière par rapport à un échantillon stœchiométrique, la transition ainsi que la différence entre le minimum et le maximum d'absorption est bien plus importante sur le spectre de réflectance diffuse. De plus, nous avons pu étudier l'influence de la valeur de x sur le niveau du haut de la bande de valence par l'analyse XPS. Nous constatons que le niveau du haut de la bande de valence diminue avec l'augmentation de la valeur de x. Grâce aux mesures de spectroscopie d'impédance, nous retrouvons un comportement similaire pour le niveau de Fermi avec une diminution de celui-ci avec l'augmentation de la valeur de x. Ces techniques nous ont également permis de vérifier que nos échantillons sont des semi-conducteurs de type p.

La composition de la surface des échantillons stœchiométriques déterminée par spectroscopie XPS semble suivre une substitution de type C ($3\text{Zn} \rightarrow 2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}$) alors même que la composition anionique semble la même qu'au cœur du matériau. Dans le cas des échantillons de type A, la constatation n'est pas la même étant donné que la composition de surface est alors fortement appauvrie en cuivre et excédentaire en zinc. Cela semble être une différence intrinsèque de ce type de matériau. Nous avons également pu voir, grâce à l'analyse EDX, que l'écart à la stœchiométrie est d'autant plus grand que le taux de substitution du Sélénium par du Soufre est faible. Cette constatation complète les précédents résultats de l'équipe sur les échantillons extrêmes purs soufre et purs sélénium.

2. Perspectives

Les perspectives au sein de l'équipe, pourraient porter sur plusieurs aspects :

- Des investigations supplémentaires par RMN.
- Des études par microscopie électronique en transmission.
- Etudes supplémentaires sur les échantillons de type A.
- Nouvelles voies de synthèse et de mise en forme des composés notamment pour des analyses en électrochimie.

Il serait intéressant de poursuivre l'étude du désordre cationique par RMN afin d'essayer de comprendre le mécanisme sous-jacent qui pourrait expliquer une telle limitation du désordre. Faute de temps, je n'ai pas pu synthétiser d'autres échantillons de type A avec un niveau de lacune suffisant pour être observable en RMN. Ces travaux pourraient permettre une meilleure décomposition des raies correspondant aux tétraèdres et aux lacunes de cuivre afin d'en

ressortir un nombre d'anions impliqués autour des lacunes de types A pour tous les échantillons mixtes CZTSSe. Il serait alors nécessaire de comprendre la structure locale et le regroupement de la formation de complexes de défaut de type A $[V_{Cu}+Zn_{Cu}]$ et $[Cu_{Zn}+Zn_{Cu}]$ ainsi que leur interaction mutuelle. Pour les trois sondes RMN utilisées dans ce manuscrit, de nouvelles études expérimentales ou théoriques pourraient être réalisées sur des composés CZTS ou CZTSe, au lieu de composés sulfoséléniures. Cela permettrait de réduire la complexité du signal RMN afin de se focaliser uniquement sur les cations, étant donné que le désordre cationique et la distribution anionique ne sont pas liés.

Des expériences de microscopie électronique en transmission à haute résolution ont été initiées lors de la fin de ma thèse afin de poursuivre l'étude du désordre et des microdéformations. Cette approche permet d'avoir une visualisation directe de l'agencement des atomes dans la structure mais également de vérifier à la fois la distribution des anions et des microdéformations dans la série. Les premiers résultats semblent indiquer qu'il existe un niveau d'ordre anionique local (échelle de l'ordre de quelques 10 nm) et de microdéformations notablement différents pour les échantillons S25T et S00L, en accord avec les résultats de RMN (chapitre 4) et de microstructure (chapitre 3).

Les cellules solaires avec un absorbeur de type CZTSSe permettant d'atteindre les rendements les plus importants sont obtenues à partir de compositions déficitaire en cuivre et excédentaire en zinc, il semble donc encore nécessaire de poursuivre l'étude de ce type d'échantillon. Un approfondissement de l'étude par XPS serait très intéressant. Nous avons pu observer une déplétion importante en cuivre en surface pour ces échantillons. Il reste bien sûr à déterminer si cette déplétion est un phénomène favorable ou non pour les cellules solaires car elle impacte probablement fortement les performances de celles-ci. Par contre, le processus pour synthétiser des échantillons de type A, B ou A+B de bonne cristallinité et ne présentant pas de phases secondaires étant complexe, c'est donc un investissement en temps non négligeable. Bien sûr, la synthèse d'autres échantillons de type A plus déficitaires en cuivre permettrait également de conclure sur le modèle de substitution à adopter lors des affinements par la diffraction des rayons X sur monocristal en condition résonnante. Avec un grand nombre d'échantillons déficitaires, il serait possible d'explorer également la zone de stabilité des échantillons mixtes CZTSSe à l'écart à la stœchiométrie. Cette étude pourrait compléter les études précédentes de l'équipe sur les échantillons CZTS et CZTSe.

De plus, au vu des résultats obtenus par électrochimie, il est également clair qu'il faut poursuivre cette approche afin de pouvoir obtenir des résultats reproductibles. Par contre, il est très important d'améliorer le protocole pour mettre en forme l'échantillon voir d'aller plus loin en explorant d'autres méthodes de synthèse afin de pouvoir par exemple directement déposer la phase CZTSSe sur une électrode. Avec d'autres méthodes de synthèse, il serait possible de se rapprocher d'échantillons préparés sous forme de couches minces et d'explorer d'autres techniques d'analyse plus adaptées pour ceux-ci (Raman, Spectroscopie UV-Visible de transmittance...) tout en les comparant aux échantillons céramiques utilisés dans ce manuscrit que l'on pourrait qualifier de références vu la connaissance que l'on a de ceux-ci.

De manière plus générale, la perte de performance la plus importante pour les matériaux CZTSSe est l'apparition de bandes intermédiaires dans le gap du matériau.¹⁻⁵ L'apparition de ces

bandes provient principalement du désordre sur les plans $z = 1/4$ et $z = 3/4$. Bien qu'une vitesse de refroidissement lente augmente de manière indéniable l'ordre dans le matériau (au moins à l'échelle locale), le problème n'est absolument pas réglé. Afin de pouvoir éliminer les bandes intermédiaires dans le matériau, il est possible de remplacer les atomes de Cu et Zn par des atomes plus lourds pour augmenter la constante diélectrique et la barrière énergétique d'échange de ces sites. Selon plusieurs équipes, la substitution du zinc par du cadmium augmente l'efficacité des cellules,⁶⁻⁹ alors même qu'il n'y a pas d'augmentation de l'énergie de formation des défauts Cu-Cd comparativement à ceux de Cu-Zn. Lorsque l'on s'intéresse à la substitution du cuivre par de l'argent, la théorie prédit une plus grande barrière énergétique d'échange entre Ag-Zn comparativement à Cu-Zn. L'expérience réalisée à l'heure actuelle semble indiquer la suppression des bandes intermédiaires dans le gap.¹⁰⁻¹² Cependant, une trop grande concentration en Ag change le type de porteurs majoritaires, le semi-conducteur devient alors de type n et introduit également des problèmes supplémentaires au niveau de l'interface. Bien sûr, il reste de nombreux travaux à réaliser afin de comprendre comment chaque substitution impacte les propriétés de l'absorbeur. Bien entendu, il ne faut pas négliger d'autres types de substitutions qui pourraient encore améliorer les performances des cellules.

3. Références du chapitre 7

1. Scragg, J. J. S. *et al.* Cu–Zn disorder and band gap fluctuations in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$: Theoretical and experimental investigations. *physica status solidi (b)* **247**–254 (2015).doi:10.1002/pssb.201552530
2. Gokmen, T., Gunawan, O., Todorov, T. K. & Mitzi, D. B. Band tailing and efficiency limitation in kesterite solar cells. *Applied Physics Letters* **103**, 103506 (2013).
3. Gokmen, T., Gunawan, O. & Mitzi, D. B. Semi-empirical device model for $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ solar cells. *Applied Physics Letters* **105**, 033903 (2014).
4. Gershon, T. *et al.* Understanding the relationship between $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ material properties and device performance. *MRS Communications* **4**, 159–170 (2014).
5. Moore, J. E., Hages, C. J., Agrawal, R., Lundstrom, M. S. & Gray, J. L. The importance of band tail recombination on current collection and open-circuit voltage in CZTSSe solar cells. *Applied Physics Letters* **109**, 021102 (2016).
6. Su, Z. *et al.* Cation Substitution of Solution-Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film Solar Cell with over 9% Efficiency. *Advanced Energy Materials* **5**, 1500682 (2015).
7. Pilvet, M. *et al.* Compositionally tunable structure and optical properties of $\text{Cu}_{1.85}(\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x})_{1.1}\text{SnS}_{4.1}$ ($0 \leq x \leq 1$) monograin powders. *Thin Solid Films* **582**, 180–183 (2015).
8. Ibraheam, A. S. *et al.* Cadmium effect on optical properties of $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ quaternary alloys nanostructures. *Solar Energy* **114**, 39–50 (2015).
9. Fu, J. *et al.* Improving the Performance of Solution-Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ Photovoltaic Materials by Cd^{2+} Substitution. *Chemistry of Materials* **28**, 5821–5828 (2016).
10. Li, W., Liu, X., Cui, H., Huang, S. & Hao, X. The role of Ag in $(\text{Ag,Cu})_2\text{ZnSnS}_4$ thin film for solar cell application. *Journal of Alloys and Compounds* **625**, 277–283 (2015).
11. Hages, C. J., Koeper, M. J. & Agrawal, R. Optoelectronic and material properties of nanocrystal-based CZTSe absorbers with Ag-alloying. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **145, Part 3**, 342–348 (2016).
12. Gershon, T. *et al.* Photovoltaic Materials and Devices Based on the Alloyed Kesterite Absorber $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{ZnSnSe}_4$. *Advanced Energy Materials* **6**, 1502468 (2016).

Annexe 1 : Spectroscopie RMN

1. Généralités RMN

La spectroscopie RMN repose sur la mesure de l'aimantation nucléaire au sein d'un champ magnétique statique intense noté B_0 . Cette aimantation est modifiée par un champ de radiofréquence B_{rf} plus faible. Pour qu'un noyau soit observable en RMN, il doit posséder un spin nucléaire non nul.

Dans le cas de CZTSSe qui est un composé diamagnétique (comportement d'un matériau qui crée une faible aimantation en opposition avec le champ extérieur lorsqu'il est soumis à un champ magnétique), les noyaux sont soumis à toutes les interactions : les interactions des déplacements chimiques, les couplages dipolaires, les couplages J et à l'interaction quadripolaire (seulement pour les spins supérieurs à 1/2).

1.1. Interaction Zeeman

On appelle Effet Zeeman l'interaction entre le moment magnétique d'un noyau et le champ $\vec{B}_0$ qui s'opère lorsqu'un échantillon solide est placé dans un champ magnétique externe (par convention selon Oz). L'hamiltonien qui correspond à ce phénomène est le suivant :

$$H_z = -\gamma B_0 I_z = \omega_0 I_z = 2\pi\nu_0 I_z$$

Avec ν_0 la fréquence de Larmor et γ le rapport gyromagnétique du noyau. C'est cette interaction qui permet de lever la dégénérescence du niveau fondamental du noyau de spin I en $(2I+1)$ niveaux correspondant aux différents états quantiques magnétiques de spin. Sur la Figure A1, on voit le cas du spin 3/2 du noyau ^{65}Cu dans le champ magnétique RMN.

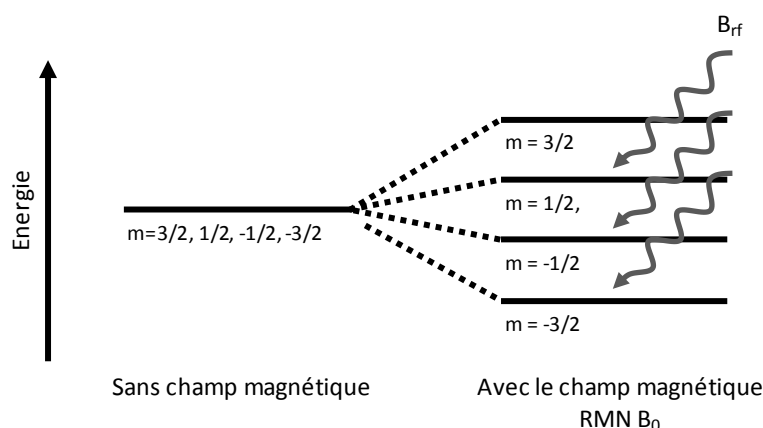


Figure A1 : Effet du champ magnétique RMN sur les niveaux d'énergie d'un spin nucléaire $I = 3/2$.
Le champ de radiofréquence B_{rf} permet de modifier l'état d'un spin et de le basculer afin de pouvoir acquérir un signal.

Les données principales des noyaux disponibles pour l'analyse par RMN sont répertoriées dans le Tableau A1 suivant :

Tableau A1 : Caractéristiques principales des noyaux analysables par RMN dans le cas de CZTSSe

Noyau	Spin nucléaire	Abondance naturelle (%)	γ ($10^7 \cdot \text{rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$)	ν_0 à 7.05T (MHz)
^{65}Cu	3/2	30.83	7.60	85.3
^{67}Zn	5/2	4.10	1.68	18.9
^{77}Se	1/2	7.63	5.12	57.4
^{119}Sn	1/2	8.59	-10.01	112.3

1.2. Interaction de déplacement chimique

Un composé est placé dans un champ magnétique (B_0). Les noyaux vont alors être perturbés par leurs environnements électroniques. Le champ réellement «ressenti» localement par les noyaux n'est donc pas exactement le champ appliqué. C'est la constante d'écran (σ) qui rend compte de la perturbation du champ magnétique. On parle de blindage quand des électrons forment un écran pour le noyau et de déblindage lorsque des électrons augmentent le champ ressenti par le noyau. On peut écrire le champ magnétique ressenti comme étant $\vec{B} = \vec{B}_0(1 - \sigma)$ avec σ le tenseur qui rend compte de l'impact de la liaison chimique grâce à l'écrantage de B_0 engendré par l'environnement électronique du noyau. Voici le tenseur dans son système d'axes propre :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & & \\ & \sigma_{yy} & \\ & & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

On définit la constante d'écran isotrope (σ_{iso}) par la formule $\sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$ ainsi que l'anisotropie du tenseur d'écran (δ_σ) par la formule $\delta_\sigma = \sigma_{zz} - \sigma_{iso}$ et son paramètre d'asymétrie (η_σ) par la formule $\eta_\sigma = \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{xx}}{\sigma_{iso}}$.

Cette interaction correspond à une modification de la fréquence de résonance (ν) par rapport à la fréquence de résonance de Larmor (ν_0). La position de la raie peut alors être modifiée de quelques Hertz à quelques kiloHertz. La valeur du champ statique B_0 ne peut pas être déterminée indépendamment avec une précision suffisante vis-à-vis de la valeur d'écrantage (de l'ordre de 10^{-6} Hz). Afin de pallier à ce problème, on compare la position de la raie de résonance avec la raie d'un composé de référence (ν_{ref}). On peut alors définir le déplacement chimique isotrope (δ_{iso} exprimé en ppm) par la relation suivante :

$$\delta_{iso} = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \times 10^6.$$

L'utilisation du déplacement chimique permet de pouvoir comparer la position de la raie peu importe la valeur du champ statique.

Dans la plupart des cas, les électrons n'ont pas une distribution sphérique autour du noyau. Cette distribution dépend beaucoup de la géométrie du composé. Le déplacement chimique qui en résulte est anisotrope. Pour un échantillon liquide ce n'est pas important car on observe une valeur moyenne à cause du mouvement brownien. Pour un échantillon solide, le déplacement chimique dépend, en général, de l'orientation du composé dans le champ B_0 . On définit alors :

- Le déplacement chimique isotrope : $\delta_{iso} = \frac{1}{3}(\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz})$
- L'anisotropie de déplacement chimique : $\delta_{aniso} = \delta_{zz} - \delta_{iso}$
- Le paramètre d'asymétrie : $\eta_{CS} = \frac{\delta_{yy} - \delta_{xx}}{\delta_{aniso}}$

Grâce à l'interaction de déplacement chimique, on obtient des informations sur la coordinence et la nature des voisins.

1.3. Interaction quadripolaire

Lorsqu'un noyau dispose d'un spin supérieur à 1, l'interaction quadripolaire devient non nulle. C'est le cas notamment du noyau de ^{65}Cu (spin 3/2). Elle correspond à l'interaction entre le moment quadripolaire de ces noyaux et le gradient de champ électronique (GCE) qu'ils subissent. Cette interaction due principalement aux premiers voisins s'ajoute à celle liée au déplacement chimique. Il est possible d'obtenir des informations sur la géométrie du site grâce à l'interaction quadripolaire. Elle est décrite par deux paramètres : la constante de couplage quadripolaire (C_Q) et le paramètre d'asymétrie du gradient η_Q . Plus le tétraèdre du cuivre est distordu, plus la valeur de C_Q est élevée.

Les deux paramètres permettant de décrire cette interaction sont définis par les opérations suivantes :

- La constante de couplage quadripolaire $C_Q = \frac{eQ}{h} V_{ZZ}$ avec Q le moment quadripolaire de l'atome, e la charge élémentaire, h la constante de Planck et V_{ZZ} la valeur du tenseur de gradient électrique suivant Z dans son repère propre avec $|V_{ZZ}| \geq |V_{XX}| \geq |V_{YY}|$.
- Le paramètre d'asymétrie $\eta_Q = \frac{V_{YY} - V_{XX}}{V_{ZZ}}$ avec η_Q varie entre 0 et 1 et $V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0$.

1.4. Interactions dipolaires

1.4.1. Couplage dipolaire direct

Le champ des dipôles magnétiques des noyaux voisins interagit avec le dipôle du noyau sondé. Les interactions dipolaires modifient sa résonance. Ces interactions, que l'on peut appeler des couplages dipôle-dipôle, sont proportionnelles au produit des rapports gyromagnétiques et indépendantes du champ $\vec{B}_0$. Dans les solides, la mesure de l'interaction dipolaire est un excellent moyen d'obtenir les distances internucléaires. L'interaction dipolaire est une interaction anisotrope (anisotropie axiale, de moyenne nulle).

1.4.2. Couplage dipolaire indirect

L'interaction dipolaire peut exister par l'intermédiaire des électrons situés dans les orbitales moléculaires de liaison (appelé couplage dipolaire indirect, scalaire ou encore couplage J). Lorsqu'une liaison chimique existe, les deux noyaux sont couplés à travers les électrons de leur liaison. Cette interaction spin-spin indirecte correspond au couplage scalaire. Contrairement au couplage dipolaire direct, le couplage scalaire est une interaction anisotrope (faible). En général, on considère seulement la partie isotrope.

En RMN du liquide, ce couplage scalaire est un excellent indicateur de la présence de liaisons chimiques et constitue une aide précieuse dans la détermination des structures de molécules organiques. Par contre, en RMN du solide, cette interaction est bien souvent négligée puisqu'elle met en jeu des énergies généralement bien plus faibles que les autres interactions. Ce qui fait que les effets du couplage J sont le plus souvent masqués par la largeur de raie. Il est donc difficile de l'observer directement sur le spectre.

Les différentes interactions observables par RMN sont résumées dans le Tableau A2 avec les ordres de grandeur, la dépendance ou non au champ pour chaque interaction et les informations qu'on peut en retirer.

Tableau A2 : Résumé des différentes interactions possibles en RMN et de leurs ordres de grandeur, dépendance au champ et les informations qu'elles apportent.¹

Interaction	Ordre de grandeur (Hz)	Dépendance au champ B_0	Information
Quadrupolaire	0 - 10^6	1 ^{er} ordre : indépendant 2 ^{ème} ordre : $\propto 1/B_0$	Géométrie
Déplacement chimique	0 - 10^3 - 10^4	$\propto B_0$	Nature chimique
Dipolaire	0 - 10^4	indépendant	Proximité spatiale, distances
Scalaire	0 - 10^3	indépendant	Liaisons, distances

Le matériau CZTSSe étant diamagnétique, les noyaux (^{65}Cu , ^{119}Sn et ^{77}Se) sont soumis à ces quatre interactions mais les couplages scalaires et dipolaires sont négligeables. Pour l'atome de cuivre, les interactions quadrupolaire et de déplacement chimique sont considérées pour l'interprétation des résultats du chapitre 4 alors que pour l'atome d'étain seule l'interaction de déplacement chimique est considérée.

2. Obtention d'un spectre

Dans le champ magnétique statique B_0 , les moments magnétiques des noyaux entrent en mouvement de précession autour du champ B_0 avec une fréquence angulaire correspondant à la fréquence de Larmor. Ils sont obligés de se déplacer le long de deux cônes de précession (voir Figure A2). Etant donné qu'il y a un léger excès de population des spins (moment magnétique) pour ceux dans le même sens que le champ B_0 , l'aimantation totale, caractérisée par le vecteur M_0 , est longitudinale au champ B_0 .

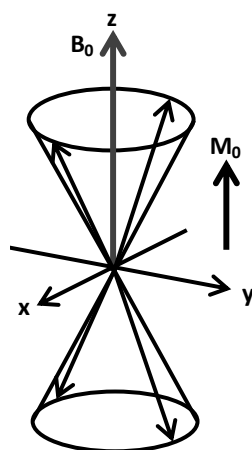


Figure A2 : Mouvement de précession sous le champ magnétique B_0 .
Comme il y a un léger excès de population de spins possédant le même sens de précession que le champ B_0 , l'aimantation totale d'équilibre est caractérisée par le vecteur M_0 .

A l'aide du champ de radiofréquence B_{rf} , il est possible de modifier l'état d'un spin et de le basculer dans le plan transversal au champ B_0 grâce à un « pulse » dit « $\pi/2$ ». Une fois basculé, les spins sont en précession dans le plan perpendiculaire au champ B_0 (voir Figure A3).

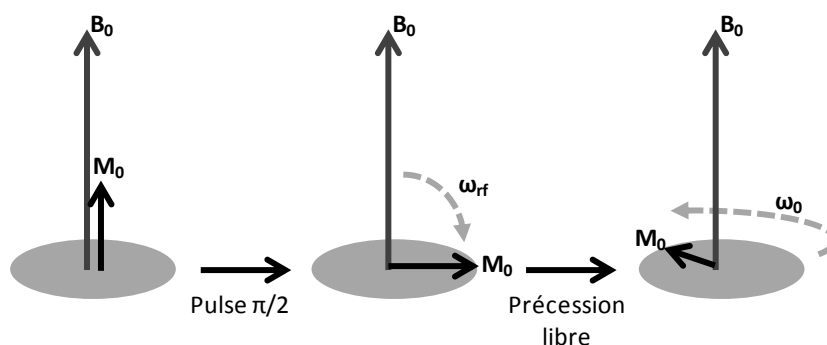


Figure A3 : Le phénomène de précession de Larmor.
L'état de spin sous l'effet du champ de radiofréquence B_{rf} va basculer et rentrer en précession dans le plan transversal.

Au moment où le signal se trouve dans le plan transversal, il devient détectable dans la bobine. La vitesse de cette précession peut être décrite par la vitesse angulaire suivante :

$$\omega_{rf} = \gamma B_{rf}$$

Si la durée d'impulsion τ permet $\omega_{rf}\tau = \pi/2$, le signal mesuré par induction dans la bobine est alors maximal.

Après le basculement des spins dans le plan transversal et sa précession, il va se produire un phénomène de relaxation non radiatif (quelques microsecondes). Le retour à l'équilibre est dû aux mouvements moléculaires qui créent des fluctuations du champ magnétique ressenti par le noyau.

Cette précession libre est enregistrée afin d'obtenir le signal qui correspond à la variation de l'induction libre (FID pour Free induction Decay). Deux constantes de temps, T_1 et T_2 , permettent de caractériser le retour à l'équilibre de l'aimantation :

- T_1 , la relaxation longitudinale qui décrit la restauration de l'aimantation dans la direction z .
- T_2 , la relaxation transversale qui correspond à la décroissance de l'aimantation dans le plan (x,y) .

Du fait de l'inhomogénéité du champ B_0 , les spins, qui sont en précession permanente, vont alterner des zones de champ plus fort ou plus faible. Il va alors y avoir un déphasage des spins élargissant les pics voire les annulant. Pour définir le déphasage, la constante T_2^* est utilisée.

Le spectre est obtenu par transformée de Fourier du signal de précession libre.

3. RMN du Solide

En RMN liquide, pour un échantillon homogène, les raies des spectres sont fines et caractérisées uniquement par le déplacement chimique isotrope et éventuellement le couplage scalaire. Par contre, comme nos échantillons sont des solides sous forme de poudre, les mouvements moléculaires sont restreints et les interactions sont anisotropes. Cette anisotropie élargit fortement les raies de résonances et diminue la résolution des spectres.

Pour pouvoir supprimer ou diminuer l'anisotropie des interactions, on peut utiliser la rotation à l'angle magique (MAS). Mais il ne faut pas oublier que l'anisotropie des interactions est source d'informations structurales.

3.1. Intérêt de la rotation à l'angle magique (MAS)

La rotation à l'angle magique est une technique qui consiste à placer l'échantillon dans un rotor en rotation rapide autour d'un axe fixe avec un angle θ_M (54.74°) avec le champ magnétique statique $\vec{B}_0$. Cette rotation à l'angle magique permet de réduire l'effet de l'anisotropie.

Grâce à cette technique, il est possible de mesurer directement la contribution δ_{iso} du tenseur de déplacement chimique d'un noyau de spin $I = \frac{1}{2}$ sur le spectre MAS. Pour que l'effet de la rotation sur la raie soit maximal, il est nécessaire que la fréquence de rotation du rotor soit supérieure à la largeur de la raie statique. Lorsque cette rotation est inférieure ou égale à la largeur de la raie statique, des bandes de rotations apparaissent de part et d'autre de la raie isotrope. Les bandes de rotation sont distantes de multiples de la fréquence de rotation (voir Figure A4).

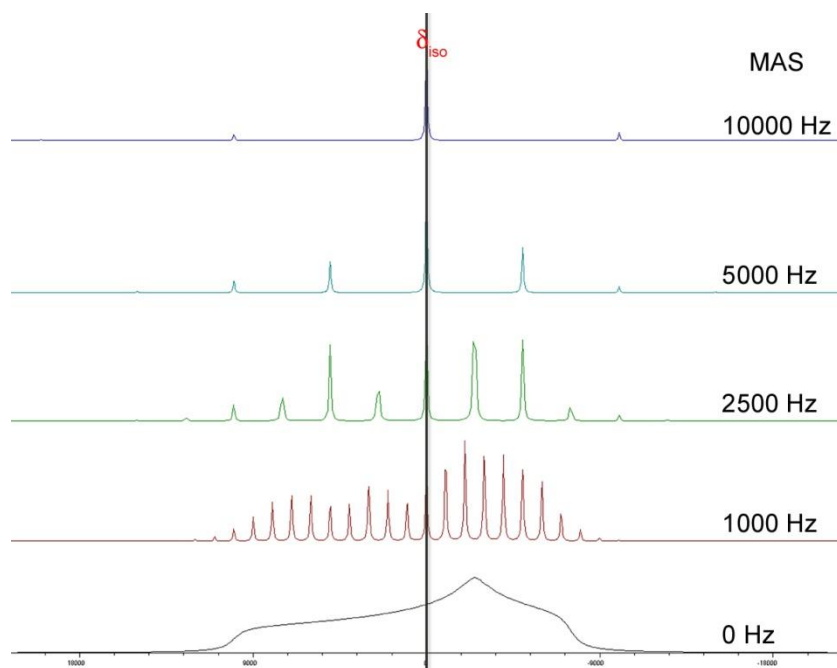


Figure A4 : Effet de la rotation à l'angle magique sur le spectre d'un composé présentant une anisotropie de déplacement chimique.

Le spectre du bas correspond à un échantillon statique. Plus la rotation est rapide, plus l'effet de l'anisotropie de déplacement chimique diminue. L'écart entre les raies (bandes de rotations) correspond à des multiples de la vitesse de rotation.

3.2. Séquences

3.2.1. Généralité

Afin d'acquérir un signal en RMN, il faut au préalable utiliser une séquence d'impulsion permettant de déséquilibrer les spins et de pouvoir acquérir la relaxation du système qui se présente alors sous la forme de sinusoïdes. Afin d'augmenter le rapport signal / bruit, il est nécessaire de multiplier les acquisitions de la séquence. Chaque acquisition correspond à un scan. La valeur de signal sur bruit augmente avec la racine carrée du nombre de scan. Entre chaque scan, Il est important d'attendre un certain délai ($5 \times T_1$) afin de laisser au système le temps de revenir à l'équilibre.

La séquence la plus simple consiste à mesurer le signal après une impulsion de radiofréquence à 90° du champ statique. Cette séquence permet au prix d'un temps d'acquisition long d'obtenir des intensités relatives fiables. Cependant, dans le chapitre 4, nous allons utiliser des séquences plus compliquées afin d'obtenir une information fiable sur la forme des raies tout en diminuant le temps d'acquisition.

3.2.2. L'écho de Hahn

L'une des deux séquences utilisées pour analyser nos échantillons en RMN du solide est la séquence appelée écho de Hahn². Elle permet de s'affranchir des imperfections de la ligne de base causées par les effets de temps mort après chaque impulsion de radiofréquence.

La Figure A5 présente la séquence de RMN avec une impulsion $\pi/2$ (90°) et une impulsion π (180°). Cette séquence permet grâce à l'acquisition de la croissance et décroissance de la FID, de

pouvoir effectuer la transformée de Fourier d'une fonction paire qui conduit à un spectre réel pur. Donc en phasant la partie imaginaire du spectre à zéro, on obtient des formes de raies non déformées. Par contre à cause de l'écho de spin, il y a une perte d'intensité (engendré par la décroissance en T_2) ce qui peut poser des problèmes d'intensités relatives des raies lorsqu'il y a des différences de T_2 dans l'échantillon. Il est donc important de comparer le spectre obtenu par la séquence d'écho de Hahn avec un spectre issu de la séquence directe afin de s'assurer qu'il n'y a pas de différence d'intensités relatives entre ces deux spectres.

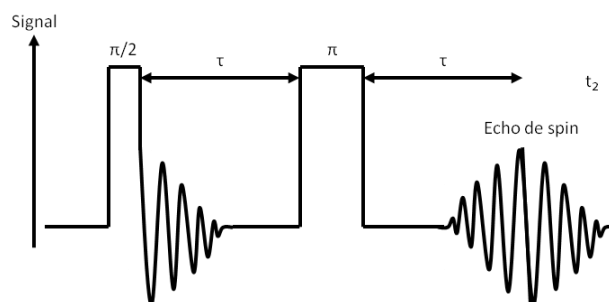


Figure A5 : Séquence d'impulsion de la séquence d'écho de Hahn.

Les créneaux correspondent à des pulse de radiofréquence et les sinusoïdes à la relaxation des spins.

3.2.3. Séquence d'impulsion Carr-Purcell Meiboom-Gill (CPMG)

L'expérience CPMG consiste à acquérir, en un simple scan, une multitude d'échos de spin (voir la séquence) ce qui permet notamment d'augmenter la sensibilité des spectres d'échos en statique ou en rotation à l'angle magique. Cette séquence peut être utilisée pour filtrer les raies en fonction de leur temps de relaxation (T_2) et de réduire grandement le temps d'acquisition.

La Figure A6 représente la séquence CPMG qui correspond à m fois la séquence d'écho de Hahn. Elle permet d'acquérir en un seul scan un signal beaucoup plus important sans retour à l'équilibre, comme pour la séquence d'écho de Hahn seule. Le problème est que cette séquence peut rendre les intensités des raies non quantitatives, si des différences de T_2 existent dans le composé.

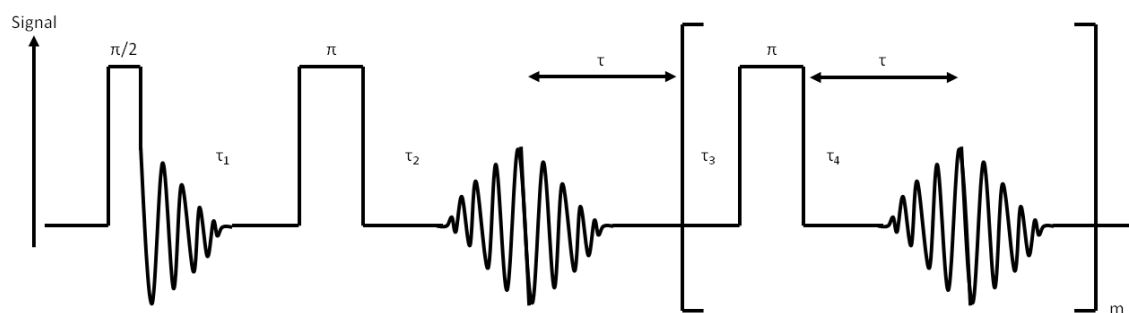


Figure A6 : Séquence d'impulsion de la séquence CPMG.

Les créneaux correspondent à des pulse de radiofréquence et les sinusoïdes à la relaxation des spins.

Le spectre obtenu après transformé de Fourier de la FID correspond à une représentation en peigne de Dirac. Pour pouvoir obtenir une courbe continue, on peut reconstruire le spectre avec une partie ou la totalité des échos de la séquence CPMG. Il est alors important de s'assurer que la séquence ne modifie pas le signal. Nous avons superposé le spectre obtenu en direct (intensités correctement mesurées) et des reconstructions avec 10 échos de la séquence CPMG

(voir Figure A7). Lorsque l'on fait une reconstruction avec plus de 10 échos, le spectre est largement déformé. Le spectre reconstruit et celui issu de la séquence directe ne se superposent plus. Il est donc très important de se limiter aux 10 premiers échos pour la reconstruction du spectre afin de réduire le temps d'analyse avec le même rapport signal sur bruit sans modification du spectre.

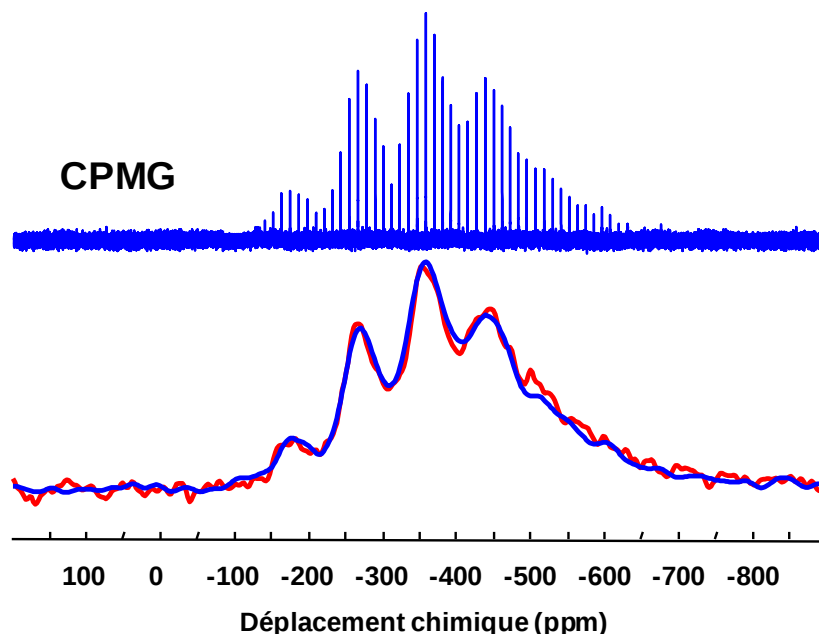


Figure A7 : En haut, le spectre ^{119}Sn en condition MAS de l'échantillon $x = 0.5$ avec la séquence CPMG (haut) et en bas, la comparaison du spectre reconstruit à partir des 10 premiers échos avec le spectre issu de la séquence directe.

L'utilisation du spectre reconstruit à partir des 10 premiers échos permet d'aboutir à un spectre de rapport signal/bruit équivalent avec celui acquis avec la séquence directe. Par contre le temps d'acquisition est diminué d'un facteur 3. A noter que le temps d'acquisition d'un spectre direct est d'environ 24h.

4. Décomposition du spectre

Cette méthode est valable pour la décomposition de tous les spectres ^{119}Sn présentés dans le chapitre 4. Celle-ci suppose que les échantillons soient homogènes, comme l'a montré le chapitre 2.

Afin d'obtenir une interprétation quantitative des spectres reconstruits à partir des 10 premiers échos de la séquence CPMG, il est nécessaire de le décomposer. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel CasaXPS³, initialement utilisé pour la décomposition de spectres XPS. Ce logiciel est très performant pour décomposer des raies larges et asymétriques. Pour modéliser l'intensité relative des raies et notamment leurs asymétries, nous avons choisi d'utiliser deux fonctions notées GL et LF.

La fonction GL(p) est une combinaison d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne. Le paramètre p définit le pourcentage de fonction lorentzienne. De cette façon, avec un $p = 100\%$, la fonction est purement lorentzienne alors qu'avec une valeur de 0% , celle-ci est purement gaussienne.

La fonction $LF(\alpha, \beta, \omega, m)$ est également une convolution numérique d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne de largeur m . Par contre, contrairement à la fonction GL, les paramètres α et β caractérisent l'asymétrie du profil du côté des déplacements chimiques décroissants et croissants pour α et β respectivement. Ces valeurs peuvent varier de 0 à 1. Plus les paramètres d'asymétrie sont proches de 1 et plus le profil devient symétrique. Le paramètre ω (unité : ppm) correspond à l'étendue totale de la raie à prendre en compte pour la décomposition, le paramètre m correspond quant à lui à la largeur de la raie (unité : ppm).

5. Références de l'annexe 1

1. Martineau, C. *Caractérisation structurale de fluorures inorganiques par RMN du solide haute résolution multidimensionnelle et multi-noyaux*. (Le Mans: 2008).at <<http://www.theses.fr/2008LEMA1023>>
2. Hahn, E. L. Spin Echoes. *Physical Review* **80**, 580–594 (1950).
3. Fairley CasaXPS VAMAS processing software. (2010).at <<http://www.casaxps.com>>

Annexe 2 : Diffraction des rayons X sur monocristal

Dans cette annexe, nous présenterons d'abord les tableaux complémentaires au chapitre 5 puis nous effectuerons l'affinement du modèle structural de l'ensemble des cristaux avec le modèle structural k sterite désordonnée (groupe d'espace $I\bar{4}2m$).

1. Affinement avec le groupe d'espace $I\bar{4}$

Cette partie complète les données du chapitre 5 à l'aide de deux tableaux complémentaires.

1.1. Cristal x = 0.5 trempé

Le Tableau A1 présente l'affinement du modèle structural du cristal S50L du chapitre 5 avec les structures KS et inv-KS avec les données proches du seuil du cuivre seulement.

Tableau A1 : Données et résultats d'affinement du cristal x = 0.50 trempé avec les structures k sterite ordonnée et k sterite inversée avec seulement les données proches du seuil d'absorption du cuivre.

Structure	Inv-KS	KS
Taux d'occupation sur le site 2c en cuivre	0.00	1.00
GOF (all)	1.69	1.75
R/wR(all)	2.68/5.97	2.73/6.19
U_{eq} (� ²)		
Cu/Zn _{2c}	0.0425(8)	0.0041(8)
Cu/Zn _{2d}	0.0025(7)	0.0407(9)
Extrema de la carte de Fourier-différence (e ⁻ � ⁻³)	0.39/-0.48	0.39/-0.65

Dans ce tableau, nous retrouvons des valeurs de facteur de déplacement atomique pour les structures k sterite ordonnée et inversée comparables à celles obtenues par diffraction des neutrons. L'utilisation des données loin du seuil d'absorption semble atténuer les différences sur ces facteurs. Par contre, l'utilisation d'affinements combinés permet d'augmenter les différences au niveau des facteurs d'accord entre les différentes formes de la k sterite et d'avoir suffisamment de réflexion pour obtenir une conclusion plus fiable.

1.2. Echantillons de type A

Le Tableau A2 présente l'intégralité des données issues de l'affinement des modèles structuraux des cristaux de type A en diffraction conventionnelle.

Tableau A2 : Données et résultats d'affinement des cristaux A25L, A50L et A75L avec le modèle k sterite ordonnée.

x (Ciblé)	0.25	0.50	0.75
x (EDX)	0.268(3)	0.527(3)	0.769(7)
x (DRX)	0.269(6)	0.496(5)	0.740(3)
a (�)	5.6244	5.564	5.4992
c (�)	10.9593	11.0838	11.2016
Nb hkl ($I > 2\sigma(I)$)/all	554/720	543/727	555/709
Nb de paramètres affinés	19	19	19
GOF (obs)	1.08	1.07	1.09
R/wR(obs)	3.65/8.00	4.26/8.43	4.61/8.96
R/wR(all)	6.95/9.30	7.89/9.66	7.58/10.36
Taux d'occupation			
Site 2a	0.976(8)	0.984(8)	0.988(8)
Site 2b	1	1	1
Site 2c Cu/Zn	0.976(-) / 0.024(-)	0.984(-) / 0.016(-)	0.988(-) / 0.012(-)
U_{eq} (� ²)			
Cu _{2a}	0.0260(4)	0.0326(4)	0.0296(4)
Cu/Zn _{2c} / Zn _{2d}	0.0212(2)	0.0275(2)	0.0248(2)
Sn _{2b}	0.0118(2)	0.0171(2)	0.0164(2)
Extrema de la carte de Fourier-différence (e⁻.�³)			
	1.94/-1.07	2.70/-0.85	2.48/-1.30
Composition (DRX)	Cu _{1.95} Zn _{1.02} SnS _{0.82} Se _{3.18}	Cu _{1.97} Zn _{1.02} SnS _{1.95} Se _{2.05}	Cu _{1.98} Zn _{1.01} SnS _{2.93} Se _{1.07}

2. Affinement avec le groupe d'espace $I\bar{4}2m$

Dans cette partie, nous présenterons les résultats d'affinement avec la structure représentant le mieux la série : la structure k sterite désordonnée dans le groupe d'espace $I\bar{4}2m$.

Le Tableau A3 montre les affinements avec le modèle k sterite désordonnée pour tous les cristaux stœchiométriques provenant du chapitre 3 et 5.

Tableau A3 : Données et résultats d'affinement du modèle k sterite désordonnées pour les échantillons stœchiométriques de $x = 0$ à $x = 1$.
Les affinements effectués au synchrotron ont été réalisés à partir des données loin du seuil d'absorption. Les  chantillons S25L, S50L et S75L ont été acquis à 100K.

Echantillon	S00L	S25L	S50L	S50T	S75L	S100L
Source	Laboratoire	Laboratoire	Laboratoire	Synchrotron	Laboratoire	Synchrotron
x (EDX)	-	0.263(2)	0.517(9)	0.510(6)	0.787(9)	-
x (DRX)	-	0.269(6)	0.526(4)	0.499(5)	0.813(2)	-
a (�)	5.6989	5.6244	5.556	5.5633	5.4797	5.4324
c (�)	11.3432	11.223	11.0792	11.0848	10.9366	10.8327
Nb hkl ($I > 2\sigma(I)$)/all	391/440	355/429	359/413	400/401	343/397	460/460
Nb de paramètres affinés	14	15	15	15	15	14
GOF (obs)	1.88	1.11	0.95	1.56	0.9	1.83
R/wR(obs)	3.33/10.50	2.55/6.82	2.45/5.79	1.83/4.33	2.41/5.65	1.78/4.10
R/wR(all)	3.97/10.77	3.90/7.41	3.30/6.03	1.83/4.33	3.60/5.90	1.78/4.10
U_{eq} (� ²)						
Cu _{2a}	0.0230(7)	0.0163(5)	0.0165(2)	0.0279(1)	0.0132(1)	0.01858(9)
Cu/Zn _{4d}	0.0196(5)	0.0129(2)	0.0133(1)	0.0229(1)	0.0116(1)	0.01575(8)
Sn _{2b}	0.0123(3)	0.0076(2)	0.00671(9)	0.01189(6)	0.00709(8)	0.00956(5)
Extrema de la carte de Fourier- différence (e ⁻ �� ⁻³)	0.78/-1.10	0.70/-0.76	0.64/-0.51	0.77 / -0.45	0.57/-0.52	1.28/-0.57

Le Tableau A4 montre les affinements avec le modèle k sterite désordonnée pour tous les cristaux de type A provenant du chapitre 5.

Tableau A4 : Données et résultats d’affinement du modèle k sterite désordonnés pour les cristaux de $x = 0.25$ à $x = 1$ de type A refroidi lentement.
Les affinements effectués au synchrotron ont été réalisé à partir des données loin du seuil d’absorption.

Echantillon	A25L	A50L	A75L	A100L
Source	Synchrotron	Laboratoire	Laboratoire	Laboratoire
x (EDX)	0.268(3)	0.527(3)	0.769(7)	-
x (DRX)	0.269(6)	0.496(5)	0.740(3)	-
a (�)	5.6244	5.564	5.4992	5.436
c (�)	10.9593	11.0838	11.2016	10.8337
Nb hkl ($I > 2\sigma(I)$)/all	640	322/414	331/408	382/389
Nb de paramètres affinés	16	16	16	15
GOF (obs)	1.33	0.99	1.09	1.09
R/wR(obs)	1.26/2.91	3.41/7.18	3.89/8.21	2.35/6.42
R/wR(all)		6.28/8.24	5.75/9.21	2.47/6.64
Taux d’occupation				
Site 2a	0.985(2)	0.987(5)	0.993(5)	0.942(3)
Site 2b	1(-)	1(-)	1(-)	1(-)
Site 4d Cu/Zn	0.493(-) / 0.508(-)	0.494(-) / 0.506(-)	0.497(-) / 0.503(-)	0.471(-) / 0.529(-)
U_{eq} (� ²)				
Cu _{2a}	0.02811(7)	0.0333(5)	0.0299(4)	0.0187(2)
Cu/Zn _{2c} / Zn _{2d}	0.02241(4)	0.0273(3)	0.0248(3)	0.0169(1)
Sn _{2b}	0.01236(2)	0.0170(2)	0.0162(2)	0.01126(8)
S/Se _{8g}	0.01416(3)	0.0191(2)	0.0190(3)	0.008(1)
Extrema de la carte de Fourier-différence (e⁻.�⁻³)	0.40/-0.50	2.41/-1.00	1.88/-0.90	0.50/-0.65

Annexe 3 : Détails techniques de la spectroscopie XPS

1. Principe de la technique

La spectroscopie de photoélectrons par rayons x (XPS) est une technique permettant de sonder la surface du matériau sur une profondeur variant de 3 nm à 10 nm. Elle est utilisée à la fois pour étudier les matériaux massifs ou en couches minces. Par contre il est nécessaire que l'échantillon supporte le vide.

Le principe de la technique repose sur l'interaction de photons d'une source X avec la matière. Cette interaction peut rompre l'attraction entre un électron et son noyau lorsque l'apport en énergie est suffisant. Il va alors quitter l'atome avec une énergie cinétique E_c . Lorsque cette énergie est suffisante, il va alors atteindre la surface et passer dans le vide où il va être collecté et compté. Grâce à la relation $E_l = h\nu - E_c - W_{travail\ de\ sortie}$ il est possible de déterminer l'énergie de liaison (E_l) des électrons et d'identifier les atomes dont ils proviennent. Nous obtenons alors un spectre de l'intensité des photoélectrons en fonction de l'énergie de liaison.

Cette technique permet :

- D'identifier tous les éléments présents en surface de l'échantillon (sauf H et He)
- De faire une quantification des différents éléments
- De détecter des traces (seuil de détection environ 2 pour 1000)
- De mesurer la position du haut de la bande de valence

2. Conditions d'analyse

Les mesures XPS ont été réalisées sur un spectromètre Kratos AXIS Ultra (Al $K\alpha$ monochromatique 1486.6 eV). Les spectres larges ont été enregistrés avec une pass energy de 160 eV avec une puissance de la source de 225 W. Les spectres de zones ainsi que les bandes de valence ont, quant à eux, été effectués avec une pass energy de 20 eV et une puissance de la source de 300 W. Il a été nécessaire de neutraliser la charge de surface ce qui a induit une polarisation de surface de 2.2(3) V. La calibration en énergie a été réalisée à l'aide de l'enregistrement des pics Au 4f_{7/2} à 83.97 eV et Cu 2p_{3/2} à 932.63 eV sur des feuilles d'or et de cuivre décapées. La résolution en énergie, déterminée à partir du niveau de l'Ag est de 0.47(3) eV pour une pass energy de 20 eV.

Les spectres du composé stœchiométrique pur soufre ont été enregistrés lors d'une étude précédente, la puissance de la source était de 225 W et la pass energy utilisée pour l'enregistrement des spectres de zones de 40 eV.

En plus des spectres de zones correspondant aux éléments constituant les échantillons, les spectres de C 1s et O 1s ont été enregistrés afin d'évaluer le niveau de « contamination » de surface des échantillons.

3. Analyse des spectres XPS

Pour une analyse semi-quantitative, les spectres ont été modélisés à l'aide du programme CASAXPS¹ en utilisant des fonctions pseudo-Voigt (LF) (défini dans l'annexe 1, partie 4) pour les différentes contributions. Les fonds continus sont de type linéaire hormis pour les spectres de zone S 2p Se 3p pour lesquels un fond continu de type Shirley a été retenu. Par ailleurs, pour les doublets, le rapport des aires de chacune des contributions est contraint en accord avec la multiplicité (2j+1). Les facteurs de sensibilité relative sont ajustés selon les contributions considérées.

Les compositions de surface ont été déterminées à partir des pics Zn 2p_{3/2}, Cu 2p_{3/2}, Sn 3d_{5/2} et S 2p Se 3p en tenant compte non seulement des sections efficaces de photo-ionisation mais aussi des fonctions de transmission.

Concernant l'échantillon S75L nous n'avons pas pu le retenir car une contamination avec de l'iode a été détectée et nous n'avons malheureusement pas pu l'exploiter.

Le Tableau A1 récapitule les énergies de liaison et la largeur issue de la décomposition des spectres de zones utilisées pour les analyses semi-quantitatives.

Tableau A1 : Energie de liaison et largeur issue de la décomposition des spectres XPS.
L'erreur sur la position (énergie de liaison) correspond à ± 0.1 eV, cette erreur a été déterminée sur un échantillon d'argent.

Echantillon		Cu 2p _{3/2}	Zn 2p _{3/2}	Sn 3d _{5/2}	S 2p _{3/2}	S 2p _{1/2}	Se 2p _{3/2}	Se 2p _{1/2}
S00L	Energie de liaison (eV)	931.90	1021.49	485.92	-	-	160.29	165.98
	FWHM (eV)	1.15	1.08	0.90	-	-	2.24	2.22
S25L	Energie de liaison (eV)	931.91	1021.50	485.99	161.63	162.83	160.20	165.89
	FWHM (eV)	1.16	1.07	0.84	0.87	/	2.12	2.11
A25L	Energie de liaison (eV)	931.80	1021.56	486.16	161.60	162.81	160.22	165.91
		930.82	1020.39	484.48				
	FWHM (eV)	0.95	1.09	1.03	0.88	/	2.24	2.37
		1.84	1.42	0.94				
S50L	Energie de liaison (eV)	931.90	1021.49	486.02	161.50	162.70	160.10	165.79
	FWHM (eV)	1.14	1.08	0.88	0.84	/	2.08	2.12
S100L	Energie de liaison (eV)	931.92	1021.55	486.10	161.56	162.76	-	-
	FWHM (eV)	1.25	1.18	1.08	0.87	0.85	-	-
Valeur monograin Danilson et al. ²	Energie de liaison (eV)	932.4	1021.6	486.1	161.5	-	-	-

La Figure A1 et la Figure A2 représentent les décompositions des pics correspondant à Cu 2p_{3/2}, Zn 2p_{3/2} et Sn 3d_{5/2} pour les échantillons S25L et A25L (respectivement). Ces deux figures

représentent des décompositions typiques qui ont été utilisé afin de déterminer la composition de surface des échantillons étudiés.

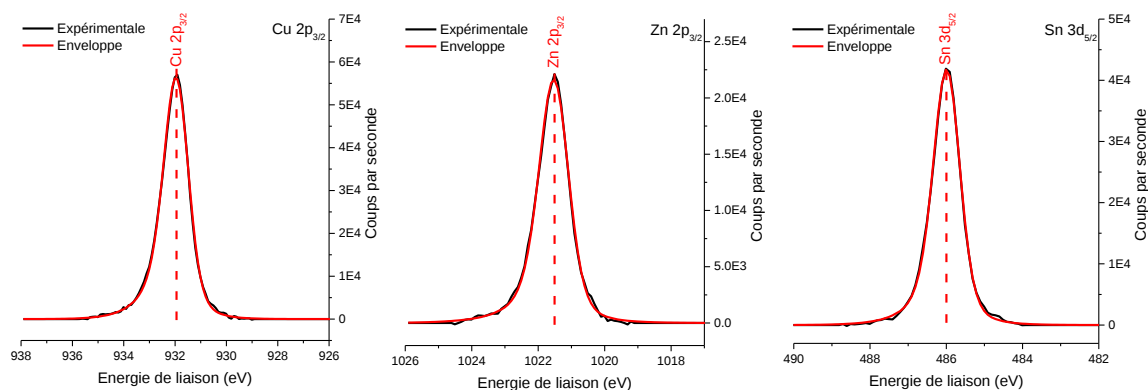


Figure A1 : Décomposition des pics correspondant à Cu 2p_{3/2} (spectre de gauche), Zn 2p_{3/2} (spectre du centre) et Sn 3p_{5/2} (spectre de droite) pour un échantillon stœchiométrique S25L.

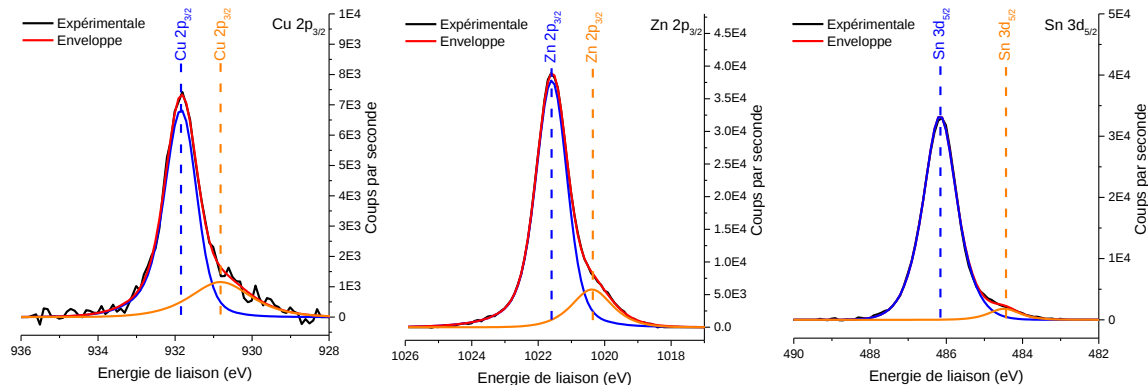


Figure A2 : Décomposition des pics correspondant à Cu 2p_{3/2} (spectre de gauche), Zn 2p_{3/2} (spectre du centre) et Sn 3p_{5/2} (spectre de droite) pour un échantillon de type A A25L.

4. Références de l'annexe 3

1. Fairley CasaXPS VAMAS processing software. (2010).at <<http://www.casaxps.com>>
2. Danilson, M. *et al.* XPS study of CZTSSe monograin powders. *Thin Solid Films* **519**, 7407–7411 (2011).

Thèse de Doctorat

Pierre BAIS

Investigation cristallographique avancée des composés photovoltaïques dérivés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Advanced chemical crystallographic investigation on the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -derived photovoltaic compounds

Résumé

Dans le domaine des cellules solaires de type couches minces, les composés dérivés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) suscitent un intérêt croissant au fil des années. Grâce à un composé CZTS pauvre en Cu et pour lequel une partie du sélénium est substituée par du soufre, le rendement photovoltaïque maximal obtenu est de 12.6%. Plusieurs études suggèrent que des défauts de type Cu/Zn produisent un changement de la structure cristallographique la faisant passer de kèsterite (groupe d'espace $I\bar{4}$) à kèsterite désordonnée (groupe d'espace $I\bar{4}2m$). Le désordre Cu/Zn ainsi que la distribution S/Se peuvent agir sur les performances des cellules solaires. L'objectif de cette thèse est l'étude approfondie de la structure des composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe). Les échantillons étudiés ont été synthétisés par voie céramique et ont été caractérisés par les différentes techniques disponibles au laboratoire ainsi que par diffraction haute résolution et diffraction anormale sur monocristal au synchrotron SOLEIL. La combinaison de la diffraction des rayons-X, l'analyse élémentaire par dispersion d'énergie et la spectroscopie RMN ont permis d'en apprendre plus sur la structure et l'agencement des atomes en fonction du rapport S/(S+Se) ou de l'écart à la stœchiométrie CZTSSe. Les résultats principaux sont les suivants : les composés forment une solution solide de CZTSe à CZTS décrite dans la structure kèsterite. De plus, bien qu'il soit possible d'observer des différences d'ordre à l'échelle locale, à longue distance, les anions et les atomes de cuivre et de zinc sont distribués aléatoirement, quelque soit le traitement thermique subi par l'échantillon ou l'écart à la stœchiométrie.

Mots clés

Synthèse céramique, CZTSSe, RMN, Diffraction des rayons-X, Diffraction anormale, EDX, Microstructure, Structure kèsterite.

Abstract

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -derived compounds (CZTS) show an increasing interest in the field of low-cost thin film solar cells. The best solar energy conversion efficiencies of CZTS-based devices, up to 12.6%, are obtained for both copper-poor and mixed S/Se compounds. Several studies suggest that Cu/Zn antisite defects can occur, leading to the modification of the kèsterite structure (space group $I\bar{4}$) to the so-called disordered kèsterite which is of higher symmetry (space group $I\bar{4}2m$). In the mixed S/Se compounds, the question of the cationic and anionic disorder is of high importance for solar cells efficiency and as not been already addressed through a crystal structure point of view. This study is dealing with a thorough chemical crystallographic investigation of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ compounds.

The studied compounds have been synthesized via a ceramic route and have been characterized by the use of different techniques available in the laboratory and also with the use of the high resolution powder diffraction as well as the anomalous single crystal diffraction at the Synchrotron SOLEIL. Thanks to the combination of X-ray diffraction, energy dispersive X-ray spectroscopy and NMR spectroscopy, transmission electronic microscopy, precise information about the structure and the microstructure as a function of S/(S+Se) ratio or the actual deviation from the 2:1:1:4 stoichiometry is provided. The existence of a full solid solution between CZTSe and CZTS with the full disordered kèsterite structure is definitely demonstrated. However, at the local scale, there is a difference of order between compounds according to the cooling or to the stoichiometric deviation.

Key Words

Ceramic synthesis, CZTSSe, NMR, X-ray diffraction, anomalous diffraction, EDX, Microstructure, kèsterite structure.