

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences
Département de physique

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : Physique des matériaux

Thème :

Synthèse et caractérisation du chalcogénure photoactif

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Présenté par : **Tobal** Roumaïssa

Soutenu le 25 / 07 / 2022 devant le jury composé de :

DERBAL Mourad	Professeur	USDB1	Président
BOUTAHRAOUI Belkacem	MCB	USDB1	Examineur
BELKHETTAB Ilyas	MRB	CRTSE	Encadrant
TABLAOUI Meftah	DR	CRTSE	Co-encadrant

Blida 1-2021/2022

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie Dieu qui m'a donné la force pour réaliser ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements et ma grande gratitude à Monsieur Belkhattab Ilyas, qui m'a encadrée durant la période de préparation de mon mémoire de Master2, de m'avoir donné de son temps et de son expérience pour accomplir ce mémoire. Je lui suis reconnaissante pour son encouragement et sa confiance.

J'exprime un remerciement particulier aux chercheurs, ingénieurs et techniciens du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE) de m'avoir accueillie, notamment Monsieur Tablaoui Maftah, Directeur de recherche au CZTRE et mon Co-Encadreur, qui, malgré ses nombreuses occupations, a accepté de prendre en charge ma supervision. Je le remercie pour son attention qu'il a portée en tous moments sur mes travaux, pour ses conseils avisés et pour son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de ce mémoire.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur DERBAL Mourad, Professeur à l'université Blida1 de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de mémoire. Je remercie également Monsieur BOUTAHRAOUI Belkacem, Maître de Conférence à l'université Blida1, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont à tous les membres du laboratoire LASICOM à l'université du blida-1. Un grand remerciement à ma collègue à LANEZ Imen, qui m'a apporté son aide et ses encouragements et ses conseils précieux.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à ma mère Tobal cherifa la lumière de mes yeux la source de mes pouvoirs et mon cher père Tobal khaled pour son soutien que Dieu les garde et les protège.

À mes très cher frères Mohamed et Abd El hamid.

À mes précieuses sœurs Chaimaa, Rihab.

Mon mari Atta Mohamed et Sa famille.

Mes sœurs qui ont donné naissance à la vie : Meriem, Safaa, khaoula, Yousra, Hafsa, Ines, Imen, Tina, Hanane, Assala, Soumia, Chaima, Salma, Asma, Amira, Djouri, Ibtissem, Djihad, Chahra.

Enfin je dédie ce travail à tous mes Camarades du groupe physique des matériaux.

ROUMAÏSSA.

ملخص

في سياق تطوير الطاقات المتجددة، وبشكل أكثر تحديداً الطاقة الشمسية، يصنف رباعي الكالكوجينيد ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) من بين المركبات النصف ناقلة التي تلعب دوراً هاماً في تطوير الخلايا الكهروضوئية. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير الزيادة في نسبة السيلينيوم على تركيبة رباعي الكالكوجينيد ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) وعلى الخصائص البنيوية والبصرية. حضرت العينات عن طريق تفاعل الحالة الصلبة، تم تحليل العينات بحيود الأشعة السينية، مطيافية رامان ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. تظهر جميع النتائج التي تم الحصول عليها تكون البنية الكاستريتية لـ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ مصحوبة بوجود مركبات ثانوية ZnSe و Cu_2SnSe_3 . تتراوح طاقات الفجوة بين مستوى طاقة التكافؤ ومستوى طاقة الناقلية التي تم الحصول عليها بين 1.23 إلكترون فولت و 1.28 إلكترون فولت. لا تزال تحديات تحضير المركب $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ عالي النقاوة قائماً.

Abstract

In the context of the development of renewable energies, and more precisely solar energy, CZTSe ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) is an optoelectronic semiconductor material that plays a very important role in the development of photovoltaic cells. The objective of this work is to study the effect of excess selenium on the composition of CZTSe and on the structural and optical properties. Samples are elaborated by solid state reaction, the obtained compounds were characterized by X-ray diffraction, RAMAN spectroscopy, and UV-Visible spectroscopy. All the results obtained show the formation of the kastërite phase of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ accompanied by the secondary phases Cu_2SnSe_3 and ZnSe . The gap energies obtained are between 1.23 eV and 1.28 eV. The challenge to elaborate a pure $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ phase still stays.

Résumé

Dans le contexte de développement des énergies renouvelables, et plus précisément l'énergie solaire, Le CZTSe ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) est un matériau semi-conducteur optoélectronique qui joue un rôle très important dans le développement de cellules photovoltaïques. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet d'excès de sélénium sur la composition de CZTSe et sur les propriétés structurales et optiques. Des échantillons sont élaborés par réaction à l'état solide, les composés obtenus ont été caractérisés par la diffraction des rayons X, la spectroscopie RAMAN et la spectroscopie UV-visible. L'ensemble des résultats obtenus montre la formation de la phase kastërite de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ accompagnée des phases secondaires Cu_2SnSe_3 et ZnSe . Les énergies de gap obtenues sont comprises entre 1.23 eV et 1.28 eV. Le défi d'élaborer une phase $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ pure reste toujours.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciement	i
Dédicace	ii
Résumé	iii
Table des matières	iv
Liste des figures	v
Liste des tableaux	vi
Introduction générale	1
Chapitre I : Étude bibliographique	
I. Introduction	2
II. Les matériaux chalcogénures	2
II.1 Histoire des chalcogénures	2
II.2 Les chalcogénures	3
II.3 Chalcogénures amorphes	3
II.3.1 Application	4
II.4 Chalcogénures cristallins	4
II.4.1 Applications	5
III. généralité sur les matériaux CZTS(se)	6
III.1 Historique sur le matériau CZTS	6
III.2 Diagramme de phase Cu-Zn-Sn-Se	7
III.3 Composition pauvre en cuivre et riche en zinc	9
III.1 Élaboration de CZTSe	10
III.2 Description structurale CZTSE	11
III.3 Propriétés du matériau CZTSE	12
IV. Conclusion	14
V. Référence	15
Chapitre II- Partie Expérimentale	
I. Introduction	18
II. Techniques de caractérisation	18
II.1 Diffraction des rayons X	18
II.2 Spectroscopie Raman	20

II.3	Spectrophotométrie UV-Visible 21	
III.	Protocole de synthèse de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	24
III.1	Les réactifs utilisés	24
III.2	Protocole de synthèse	24
IV.	Références	27
	Chapitre III- Résultats et discussions	
I.	Introduction	28
II.	Protocole de synthèse de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	
III.	Diffraction des Rayons X	
IV.	Spectroscopie Raman	34
V.	Spectroscopie UV-visible	40
VI.	Conclusion	43
VII.	Références	44
	Conclusion générale	47

Liste des Figures

Figure I. 1 : Diagrammes de phase des systèmes quasi-ternaires CuS-ZnS-SnSe ₂	9
Figure I. 2 : Représentation des structures kèsterite (gauche) et stannite (droite).....	12
Figure II. 1 : Principe de fonctionnement d’un diffractomètre des rayons X.....	19
Figure II. 2 : Schéma de principe du spectromètre Raman.....	21
Figure II. 3 : Représentation du modèle de bandes des métaux, semi-conducteurs et isolants.....	22
Figure II. 4 : Schéma de principe d’un spectrophotomètre UV-visible.....	23
Figure II. 5 : Profile thermique de synthèse de la phase CZTSe.....	26
Figure III. 1 : Lingots CZTSe après l’élaboration.....	30
Figure III.2 : diffractogrammes des rayons x de Z1, Z2, Z3 et Z4.....	31
Figure III.3 : diffractogrammes des rayons x de Z1 et Cu ₂ ZnSnSe ₄ , Cu ₂ SnSe ₃ et ZnSe.....	32
Figure III.4 :diffractogrammes des rayons x de Z2.....	33
Figure III.5 : diffractogrammes des rayons x de Z3.....	33
Figure III.6 :diffractogrammes des rayons x de Z4.....	34
Figure III. 7 : Spectre RAMAN de Z1 avec $\lambda_{exc}= 785$ nm et $\lambda_{exc}= 633$ nm.....	36
Figure III. 8 : Spectre Raman de Z1 avec $\lambda_{exc}= 633$ nm.....	37
Figure III.9 : Spectre Raman de Z3 avec $\lambda_{exc}= 633$ nm.....	38
Figure III. 10 :Spectre Raman de Z3 avec $\lambda_{exc}= 633$ nm.....	39
Figure III.11 : Spectre RAMAN de Z4 avec $\lambda_{exc}= 633$ nm.....	40
Figure III. 12 : Transitions optique des échantillons Z, Z2, Z3 et Z4.....	42

Liste des Tableaux

Tableau I. 1: Structures électroniques des éléments chalcogènes.....	3
Tableau II. 1 : Données physiques des différents éléments utilisés.....	24
Tableau III. 1 : Rapports stœchiométriques atomique et massique.....	29
Tableau III. 2: les échantillons synthétisés avec leurs excès en sélénium.....	29
Tableau III. 3 : les positions des pics Raman de CZTSe et les différentes phases secondaires.....	35

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Récemment, un certain nombre de matériaux absorbants ont été étudiés pour le développement de cellules photovoltaïques à haut rendement et à faible coût. CuInGaSe₂ (CIGSe) est considéré comme le principal matériau en couches minces permettant d'obtenir un rendement élevé et une bonne résistance au rayonnement. Cependant, l'indium et le gallium utilisés pour la préparation du CIGS sont des métaux assez rares et coûteux, ce qui empêche le développement de cette filière à grande échelle.

Le composé quaternaire CZTS, allié à une petite proportion de sélénium, est une alternative prometteuse à CIGSe. La structure de CZTS est dérivée de celle de CIGS en remplaçant l'indium par le zinc et le galium par l'étain dans un rapport 50:50. Le zinc et l'étain deux éléments métalliques abondants donc peu coûteux, mais aussi sans toxicité révélée. CZTS est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite autour de 1,5eV et des coefficients d'absorption élevés (10^5 cm^{-1}), ces avantages le rendent approprié pour la conversion de l'énergie solaire.

Le but recherché, par ce mémoire, est d'étudier l'influence du sélénium sur les propriétés structurales, optiques et électroniques du composé quaternaire photoactif CuZnSnSe (CZTSe) obtenu par réaction à l'état solide.

Ce mémoire, qui comporte une introduction générale et une conclusion, s'articule autour de trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons, en premier lieu, une mise au point bibliographique sur les chalcogénures, notamment sur leurs larges champs d'application. Par la suite, nous donnerons une étude bibliographique relative à CZTS(Se). Les détails expérimentaux, de synthèse et de caractérisation, seront décrits dans le deuxième chapitre, afin de mieux interpréter nos résultats. Dans le troisième chapitre nous présenterons les résultats obtenus des travaux menés avec les interprétations et les discussions.

Enfin, une conclusion générale passera en revue les principaux résultats obtenus et les perspectives à réaliser.

CHAPITRE I:

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIE

I. INTRODUCTION :

Le mot « photovoltaïque » vient du grec « phôtos » qui signifie lumière et de « Volta » du nom du physicien italien qui, en 1800, a découvert la pile électrique. Mais c'est le savant français Antoine Becquerel qui le premier, en 1839, a mis en évidence cette conversion particulière de l'énergie : la variation de la conductivité d'un matériau sous l'effet de la lumière. Un élément photovoltaïque est un convertisseur d'énergie qui transforme la lumière en courant électrique. Cette conversion passe par trois phénomènes physiques liés simultanés :

L'absorption de la lumière dans le matériau.

Le transfert d'énergie des photons aux charges électriques.

La collecte des charges.

La famille des matériaux semi-conducteurs $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et ses dérivés sont profondément étudiés en raison de leurs propriétés optoélectroniques importantes pour des applications photovoltaïques. Ils sont apparus comme des matériaux prometteurs à faible coût et à rendement prometteur pour les technologies de cellules photovoltaïques en couches minces [1].

Dans ce volet, nous présenterons la famille des chalcogénures amorphes et cristallins, leurs propriétés et diverses applications, D'autre part, nous verrons les différentes propriétés des composés CZTS(Se) ainsi que les défauts rencontrés qui risquent de compromettre leurs applications à l'échelle industrielle.

II. LES MATÉRIAUX CHALCOGÉNURES :

Histoire des chalcogénures :

Le terme « Chalcogène » a été proposé dans les années 1930 par un chimiste allemand Warner Fisher, lauréat de prix de Nobel en 1902, quand il a élaboré dans le groupe de "Wilhelm Biltz" à l'Université de Hanovre, pour désigner les éléments du groupe 16. Ce terme dérivant du grec ancien (khalkós) signifiant « cuivre – airain

(bronze) », suivi du suffixe grec (gène) ou latin generare (naissance) était rapidement accepté par les chimistes allemands, dont Heinrich Remy a recommandé son usage officiel en 1938 [2], avec l'accord de la commission de la chimie inorganique. Enfin il a été reconnu internationalement sous le nom de chalcogènes et leurs composés chalcogénures.

Les chalcogénures :

Les chalcogénures sont des composés d'un ou plusieurs éléments chalcogènes S, Se et Te. Tous les trois éléments appartiennent à la colonne 16 du tableau périodique de Mendeleïev et présentent de ce fait une structure électronique proche de celle de l'oxygène. Avec 4 électrons sur leur couche électronique externe p.

Les éléments de cette famille possèdent six (06) électrons sur la couche de valence comme le montre le **Tableau I.1**, pour cela ils ont une forte tendance à capter deux électrons ou à former deux liaisons covalentes pour acquérir une couche saturée, afin de respecter la règle de l'octet[3].

Tableau I. 1: Structures électroniques des éléments chalcogènes

Élément	Symbole	Structure électronique
Soufre	S	[Ne] $3S^2 3P^4$
Sélénium	Se	[Ar] $3d^{10}4S^24P^4$
Tellure	Te	[Kr] $4d^{10}5S^25P^4$

Les caractéristiques électroniques et optiques particulières des chalcogénures et de leurs phases amorphes et cristallines permettent d'envisager des applications variées tels que : les couches anti reflet, la photocatalyse ...etc. Ces matériaux à changement de phases sont généralement connus pour leur usage dans les systèmes de stockage optique, comme par exemple les CD-RW[4]. Ils sont déjà étudiés et produits sous forme de verres massifs pour leur transparence étendue dans la gamme infrarouge du spectre électromagnétique et adressent des applications telles que la vision thermique[5].

Chalcogénures amorphes :

Les chalcogénures amorphes ou « verres des chalcogénures » sont constitués de la combinaison d'un chalcogène ou plus (S, Se, Te) et un élément ou plus des colonnes IIIA, IVA et VA. Les verres sont le plus souvent obtenus par refroidissement d'un liquide n'ayant pas pu se cristalliser, en général dans certaines conditions, on peut abaisser la température d'un liquide sans que la cristallisation ne puisse s'amorcer. Le milieu devient si visqueux que les constituants (atomes, molécules ou ions) du liquide n'ont plus assez de mobilité pour atteindre la position d'énergie minimale qu'ils auraient dans le solide cristallisé, ils se retrouvent bloqués dans un état désordonné, le liquide devient immobile et rigide, on est en présence d'un solide amorphe qui peut être considéré comme un liquide figé. Cette forme particulière de la matière est appelée état vitreux, le solide est un verre[6].

Un matériau amorphe n'a pas d'organisation atomique à grande échelle. C'est un matériau avec ses propres propriétés thermiques : température de transition vitreuse (T_g : glass temperature en anglais), température de cristallisation (T_x) et température de fusion (T_f). Les chalcogénures amorphes sont transparent du visible, selon sa composition, leurs caractéristiques non linéaires sont particulièrement intéressantes car leur indice non linéaire peut atteindre 1000 fois celui de la silicium[6]. Les verres des chalcogénures ont attiré une attention particulière en raison de leur transparence dans l'infrarouge et de leurs forts indices de réfraction linéaire et non linéaire[4][7].

II.3.1 APPLICATION :

Le domaine d'application des verres chalcogénures est vaste, ils sont utilisés dans les caméras à vision nocturne, la radiomètre, la transmission de puissance et les senseurs en spectroscopie infrarouge[8]. Les verres de chalcogénures ont également de nombreuses applications en tant que dispositifs à l'état solide. Ils sont par exemple largement utilisés dans les DVD optiques, et dans le développement de mémoires pour changement de phase, également connus sous le nom d'Ovonic Unified Memory (OUM), qui est un type de mémoire d'ordinateur non-volatile à haute performance. Ils ont de nombreuses applications également en optoélectronique comme guides d'ondes et fibres optiques[9].

Chalcogénures cristallins :

L'état cristallin est défini par un ordre d'empilement à grande échelle où les éléments constitutifs du solide (atomes, ions ou molécules) sont répartis de façon régulière suivant les trois directions de l'espace, selon que l'ordre est infini ou limité, l'état du solide est ainsi dit monocristallin ou polycristallin. Dans le cas des monocristaux, à titre d'exemple le quartz, l'ordre tridimensionnel se manifeste alors par leur aspect géométrique : faces planes se coupant suivant des arêtes vives et faisant entre elles des angles bien déterminés le plus souvent. En revanche, les matériaux polycristallin sont des agrégats d'une multitude de cristaux, appelés grains, de taille allant du micron jusqu'au centimètre. Les zones séparant les grains sont appelées « joints de grains », elles sont d'une très grande importance dans la mesure où elles affectent d'une façon remarquable beaucoup de propriétés physiques comme la plasticité et les conductivités électrique et thermique. Selon l'application voulue, l'utilisateur est appelé à choisir entre l'un ou l'autre des deux états cristallins [7]. Il faut noter que l'obtention d'un monocristal, à l'échelle industriel, qui nécessite un savoir-faire particulier et des équipements de pointe sont souvent coûteuses. Dans la plupart des cas, on est contraint à faire un compromis entre le coût et la qualité recherchée du matériau cristallin.

Au cours des dernières décennies, un intérêt intense pour la recherche a été suscité dans l'étude des chalcogénures cristallins en raison de leur composition chimique riche et de leurs propriétés uniques allant de l'effet photoélectrique classique, du comportement thermoélectrique et de la photoluminescence à la conduction ionique rapide moderne, l'échange sélectif d'ions, la photocatalyse et adsorption de gaz[10][11][12]. Il est clair que les nouveaux chalcogénures avec des structures intéressantes et des propriétés intéressantes reposent fortement sur les innovations dans la méthodologie de synthèse. Classiquement, il existe quatre méthodes de préparation des chalcogénures :

- Le traitement à l'état solide à haute température.
- La synthèse en solution à température ambiante ou à basse température (telle que la diffusion, l'évaporation ou la recristallisation).
- La synthèse en écoulement fondu.

II.4.1 APPLICATIONS :

Les matériaux chalcogénures ont suscité un intérêt pour diverses applications, notamment la thermoélectricité, la mémoire à changement de phase, l'optoélectronique et les batteries à état magnétique[13]. Une partie de son attrait réside dans l'évolutivité des solutions, considérant en tant que groupe une voie peu coûteuse et évolutive vers la fabrication de membranes. Dans ce contexte d'idées, les chalcogénures métalliques cristallins ont des structures diverses qui peuvent être enrichies en fusionnant différents ions métalliques, et ont également des bandes interdites étroites (absorption de la lumière visible) et des positions de bande appropriées qui peuvent être ajustées en régulant la formation[14]. Par conséquent, l'utilisation de chalcogénures métalliques cristallins comme photocatalyseurs efficaces a attiré beaucoup d'attention[11]. Cependant, des méthodes de synthèse limitées, une faible efficacité de décomposition et une mauvaise stabilité chimique sont les principaux défis qui entravent leur application pratique. Les chalcogénures minéraux cristallins sont utilisés comme catalyseurs à lumière visible pour la photolyse des polluants organiques[15].

III. GÉNÉRALITÉ SUR LES MATÉRIAUX CZTS(SE) :

La famille des matériaux semi-conducteurs $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et ses dérivés sont profondément étudiés en raison de leurs propriétés optoélectroniques importantes pour des applications photovoltaïques. CZTS et ses dérivés sont apparus comme des matériaux prometteurs à faible coût et à rendement prometteur pour les technologies de cellules photovoltaïques en couches minces [1].

III.1 Historique sur le matériau CZTS:

Le composé semi-conducteur CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) présente des propriétés potentielles pour les cellules solaires à faible coût. Composé d'éléments abondants et non toxiques, il a les propriétés requises pour des applications photovoltaïques, comme un coefficient d'absorption élevé proche de 10^4 cm^{-1} et une largeur de bande interdite proche de 1,5 eV [16][17]. Le CZTS est similaire au CIGS (CuInGaSe_2) où le gallium et indium sont remplacés par le zinc et l'étain. La limite théorique du rendement de conversion de

CZTS est de 32,2 %, avec un V_{oc} , J_{sc} de l'ordre de 1,3 V et 32 mAcm^{-2} respectivement [18].

De nombreuses études ont porté sur les compositions pauvres en cuivre et riches en zinc dans les composés CZTS. Les travaux de Katagiri et ses collaborateurs, ont permis, grâce à des cellules solaires en couches minces préparées par pulvérisation cathodique, de déterminer l'intervalle optimal pour les composés de type CZTS [19]. De plus, une autre étude 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 [20]. La littérature donne de nombreuses preuves que quelle que soit la méthode de synthèse/dépôt, les cellules présentant les meilleurs rendements correspondent à une composition s'écartant de la stœchiométrie $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [21].

Les travaux sur l'impact de la substitution cationique et anionique ont révélé que pour les composés CZTS, ont montré une influence significative sur les propriétés optiques et électronique [22]. La substitution cationique du Zn par Mn et Fe permet de régler les propriétés optoélectroniques de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. En plus, elle peut conduire à une amélioration de l'énergie de la bande interdite de 1,0 eV à 1,5 eV et également supprimer la formation de la phase secondaire [22]. Dans ce contexte d'idées, l'argent est un bon substitut du cuivre ce qui entraîne une faible formation de défauts et améliore la durée de vie des porteurs dans les cellules solaires $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ [23]. De plus, le changement de bande interdite de CZTS dans la région visible peut être réalisé efficacement en remplaçant Sn par Ge, il a été rapporté qu'une substitution partielle de Sn par Ge entraîne un gradient de bande interdite dans la gamme de 1,5 à 2,20 eV [24].

La consultation bibliographique sur le sujet a montré tout l'intérêt porté aux matériaux CZTSSe, particulièrement quand ces derniers sont déposés en couches minces. Cependant, il est important de corréliser les propriétés des composées ciblées avec le taux de substitution.

III.2 Diagramme de phase Cu-Zn-Sn-Se :

Le diagramme de phase du système quaternaire Cu-Zn-Sn-Se auquel on se rapporte le plus dans le domaine du CZTS a été établi par Dudchak et Piskach, ils ont réduit le système complexe Cu-Zn-Sn-S au système pseudo-ternaire $\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{SnS}_2$ en suivant la décomposition de phase [25]: $\text{Cu}_2\text{S} + \text{ZnS} + \text{SnS}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

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 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{ZnSe}/\text{SnSe}_2$. Ce diagramme permet de classer de manière très rapide les échantillons selon 3 types : stœchiométrique ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$), type A (lacune en Cu et excès en Zn, $\text{Cu}_{2-2x}\text{Zn}_{1+x}\text{SnSe}_4$ ou type B (lacune en Cu et Sn ainsi qu'un excès en Zn, $\text{Cu}_{2-2x}\text{Zn}_{1+3x}\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ et type C max : $\text{Cu}_{1.64}\text{Zn}_{1.29}\text{Sn}_{0.95}\text{Se}_4$. 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 (Figure I. 1).

Léo Choubrac a également étudié les limites de stabilité des échantillons pauvres en cuivre et riches en zinc pour les échantillons CZTS et CZTSe[26]. Les limites qu'il a déterminées sont les suivantes :

- **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 C max : $\text{Cu}_{1.64}\text{Zn}_{1.29}\text{Sn}_{0.95}\text{Se}_4$

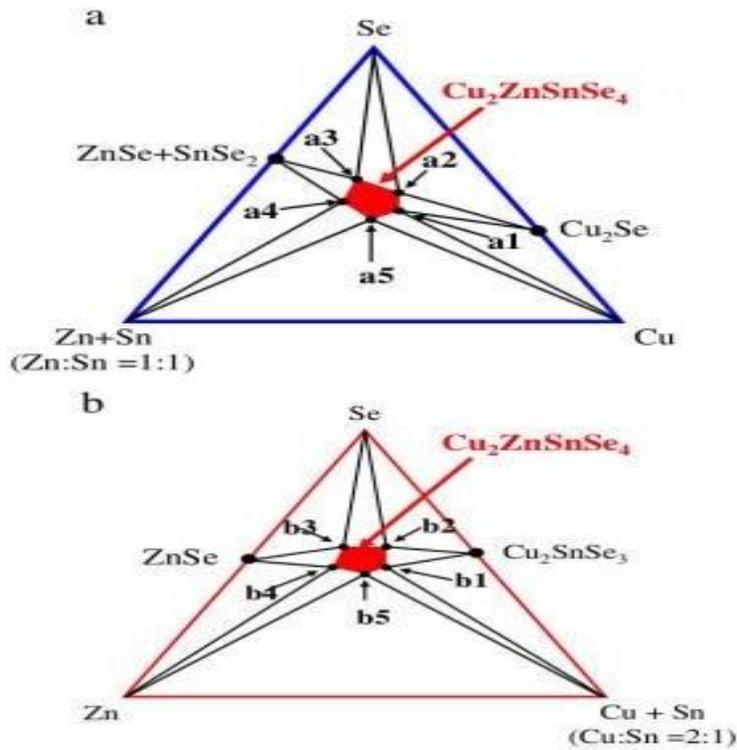


Figure I. 1 : Diagrammes de phase des systèmes quasi-ternaires CuS-ZnS-SnSe₂.

III.3 Composition pauvre en cuivre et riche en zinc :

De nombreuses études ont porté sur les compositions pauvres en cuivre et riches en zinc dans les composés CZTS. Les travaux de Katagiri et ses collaborateurs, ont permis, grâce à des cellules solaires en couches minces préparées par pulvérisation cathodique, de déterminer l'intervalle optimale pour les composés de type CZTS[27].

De plus, une autre étude de Chen et al, 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.

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 stœchiométrie Cu₂ZnSnS₄[28].

Les écarts à la stœchiométrie peuvent être décrits par différents mécanismes de substitution:

- **Substitution de type A** : deux atomes de cuivre sont substitués par une lacune de cuivre (V_{Cu}) et un atome de zinc ($2Cu \rightarrow Zn_{Cu} + V_{Cu}$).
- **Substitution de type B** : deux atomes de cuivre et un atome d'étain sont substitués par trois atomes de zinc ($2Cu + Sn \rightarrow 2Zn_{Cu} + Zn_{Sn}$).
- **Substitution de type C** : trois atomes de zinc sont substitués par du cuivre et par de l'étain ($3Zn \rightarrow 2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}$).
- **Substitution de type D** : un atome de zinc est substitué par un atome de cuivre avec apparition d'un cuivre en site interstitiel ($Zn \rightarrow Cu_{Zn} + Cu_i$).
- **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 ($Sn \rightarrow Zn_{Sn} + 2Cu_i$ ou $Sn \rightarrow Cu_{Sn} + Zn_i$).

III.1 Élaboration de CZTSe :

L'élaboration d'une phase CZTSe pure n'est pas une tâche aisée, à cause du faible écart à la stœchiométrie tolérée par ces matériaux, comme cela est observé sur le diagramme de phase de CZTSe. Les recherches révèlent que la zone de stabilité d'une phase pure de CZTSe stœchiométrique pendant sa synthèse est très étroite, ce qui signifie que le nombre de phases secondaires qui peuvent potentiellement être formées en compétition avec la phase pure de CZTS est élevé[29]. L'obtention de cellules solaires performantes à base de CZTSe requière une phase pure de CZTS de non-stœchiométrique, pauvre en cuivre riche en zinc. Ou il est d'avantage plus probable de former des phases secondaires que la composition idéale pour les cellules solaires est sous-stœchiométrique en Cu et sur-stœchiométrique en Zn.

En outre, suivant qu'il s'agisse de CZTS, CZTSe ou CZTSSe, les conséquences des écarts à la stœchiométrie sont différentes. Les travaux de Choubrac et ses collaborateurs sur l'impact sur la structure des écarts à la stœchiométrie ont révélé que pour les composés CZTS, de faibles inhomogénéités de dépôt pouvaient conduire à des grains de composition très différentes et donc plus facilement mener à des phases secondaires[26].

III.2 Description structurale CZTSE

Les semi-conducteurs à base de CZTSe sont dérivés du CIGS. L'atome du groupe III est remplacé par deux atomes des groupes II et IV formant une structure du type : I₂-II-IV-VI₄

Le composé Cu₂ZnSnSe₄ cristallise dans deux modèles structuraux : k esterite groupe d'espace I⁻4 et la stannite groupe d'espace I⁻42m, sont des structures cristallines tétragonale I (quadratique I) a=b≠c et α=β=γ=π/2, ces deux structures sont très proches due au fait que le cuivre et le zinc sont très proches dans le tableau périodique (similarité de la taille des cations Cu⁺ et Zn²⁺). De ce fait, expérimentalement il est très difficile de distinguer la k esterite de la stannite à cause de cette similarité structurale. Les techniques de caractérisations structurales ne permettent pas de trancher clairement entre les deux structures.

La principale différence entre ces deux structures est la distribution des couches cationiques alternées dans le plan perpendiculaire à l'axe c. La position des atomes de cuivre et de zinc diffère selon les structures d'où la différence de groupe de symétrie. Pour la k esterite décrite dans le groupe d'espace I⁻4, les plans perpendiculaires à l'axe c sont constitu es ainsi :

Plan Z=0:CuSn.

Plan Z=1/4 et Z=3/4 : Cu Zn.

Concernant la structure stannite (groupe d'espace I⁻42m), les atomes sont répartis de la façon suivante :

Plan Z=0 : ZnSn.

Plan Z=1/4 et Z=3/4 : Cu.

Dans les deux cas de la **Figure I.2**, les rapports c/a des paramètres de maille sont proches de 2. Il y a également des différences dans la distribution des cations:

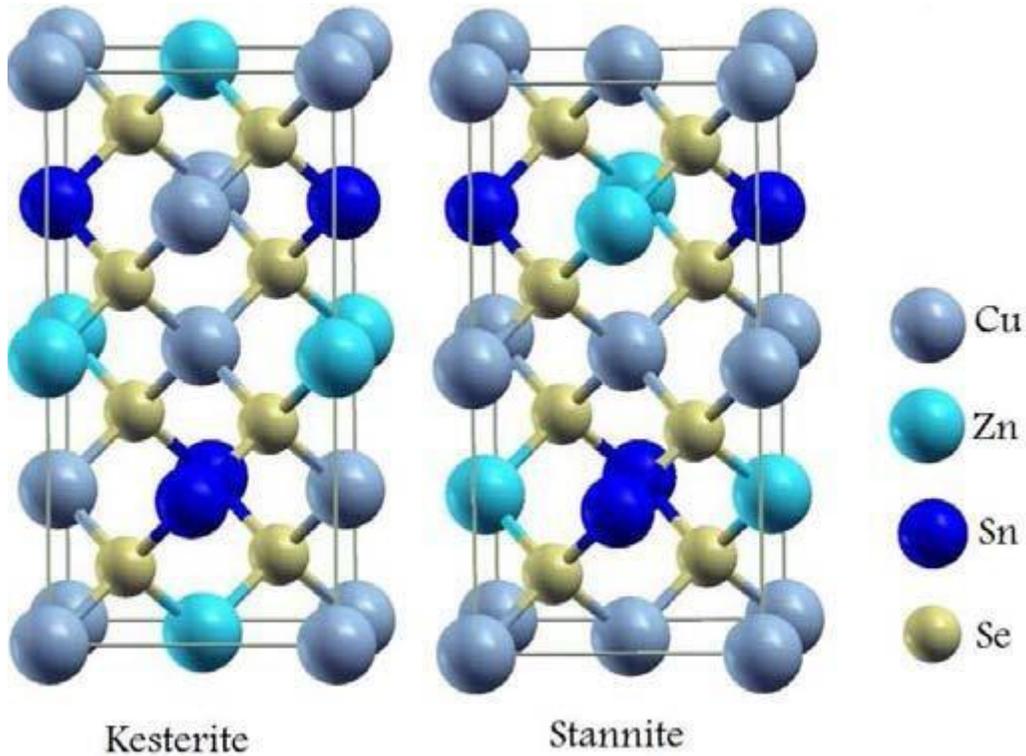


Figure I. 2: Représentation des structures kèsterite (gauche) et stannite(droite).

III.3 Propriétés du matériau CZTSE:

Le $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ dans sa phase Kèsterite présente théoriquement une valeur de la bande interdite E_g est égale 1 eV. Expérimentalement, été montre cependant que l'énergie du gap du matériau CZTSe n'a pas une valeur précise fixe, mais dépend plutôt de la voie de synthèse et surtout de la pureté du composé final. Il faut également noter que l'existence de complexes de défauts agit sur le gap optique des composés CZTSe[30].Le CZTSe possède un coefficient d'absorption supérieur à 10^4 cm^{-1} au maximum d'émission du spectre solaire, cela lui permet une forte absorption de la lumière[17].

Une substitution partielle voire totale des atomes de soufre par des atomes de sélénium est souvent mise en œuvre lors de la fabrication de cellules avec obtention

d'une phase miscible de type $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)$. La largeur de la bande interdite du CZTS pur est de 1,5eV, supérieure à celle du CZTSe 1eV[18]. La valeur de la bande interdite varie de manière quasi-linéaire avec le taux de sélénium. De plus, le calcul des enthalpies de formation théoriques montre que les deux composés sont très miscibles et cristallisent toujours de préférence dans une structure kèsterite. Les matériaux CZTSSe, où le taux de sélénium est très important, ont généralement montré de meilleurs rendements que des composés CZTS purs. En plus, les matériaux avec un fort taux de soufre présentent une plus grande concentration de défauts entrainant de fortes pertes par recombinaison[31].

Contrairement aux autres matériaux photovoltaïques qu'on procède souvent d'une façon volontaire à un dopage ou un recuit pour former la jonction p-n. Le semi-conducteur CZTSe est naturellement dopé p, ce comportement a été attribué à la présence de défauts intrinsèques qui risquent de se former pendant les étapes de l'élaboration de ce matériau. Il a été trouvé par des calculs théoriques portant sur les énergies de formation de tels défauts cristallins en utilisant Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) que généralement les défauts accepteurs ont des énergies de formation plus faibles que celles des défauts donneurs ce qui entraine une conductivité de type p plutôt que de type n[32].

Les paramètres électriques tels que la résistivité, mobilités et densités de porteurs de charges dépendent en général de la composition chimique, une petite déviation de la stœchiométrie peut mener également à la formation des phases secondaires qui ont une influence non négligeable sur ces propriétés électriques.

IV. CONCLUSION :

Les recherches menées sur les matériaux CZTSSe ont montré que leurs propriétés dépendent de plusieurs paramètres, les plus décisifs sont l'écart à la stœchiométrie et le taux de substitution S/Se qui sont directement liés à la formation des défauts dans la structure : les phases secondaires (CuSe, ZnSe et SnSe₂...) et les défauts d'empilement (lacunes, interstices et anti-sites) dont l'effet sur les performances du dispositif est indéniable.

En complément des états de recherches précédemment réalisés à sein de notre équipe, le but recherché dans ce mémoire, c'est l'élaboration de CZTSe à l'état polycristallin et étudier l'effet de l'excès sélénium sur l'élaboration.

V. RÉFÉRENCE :

- [1] M. Dimitrievska *et al.*, “Raman scattering quantitative analysis of the anion chemical composition in kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ solid solutions,” *J. Alloys Compd.*, vol. 628, pp. 464–470, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.12.175.
- [2] W. P. Jorissen, H. Bassett, A. Damiens, F. Fichter, and H. Remy, “Rules for Naming Inorganic Compounds*: Report of the Committee of the International Union of Chemistry for the Reform of Inorganic Chemical Nomenclature, 1940,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 63, no. 4, pp. 889–897, 1941.
- [3] C. A. Tolman, “The 16 and 18 electron rule in organometallic chemistry and homogeneous catalysis,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 1, no. 3, pp. 337–353, 1972.
- [4] M. Szpula and S. Février, “Chalcogenide As S_2S_3 Suspended Core Fiber for Mid-IR Wavelength Conversion Based on Degenerate Four-Wave Mixing,” *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 21, no. 13, pp. 884–886, 2009.
- [5] S. Jung, “Bank, ML Lee, and D. Wasserman,” *J. Opt.*, vol. 19, p. 123001, 2017.
- [6] J. S. Sanghera *et al.*, “Non-linear properties of chalcogenide glasses and fibers,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 2–9, pp. 462–467, 2008.
- [7] S. Roy and P. R. Chaudhuri, “Supercontinuum generation in visible to mid-infrared region in square-lattice photonic crystal fiber made from highly nonlinear glasses,” *Opt. Commun.*, vol. 282, no. 17, pp. 3448–3455, 2009.
- [8] M. A. H. Muhammed, M. Dö blinger, and J. Rodríguez-Fernández, “Switching plasmons: gold nanorod–copper chalcogenide core–shell nanoparticle clusters with selectable metal/semiconductor NIR plasmon resonances,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 36, pp. 11666–11677, 2015.
- [9] T. Todorov, O. Gunawan, S. J. Chey, T. G. De Monsabert, A. Prabhakar, and D. B. Mitzi, “Progress towards marketable earth-abundant chalcogenide solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 21, pp. 7378–7381, 2011.
- [10] S. Li, X. Li, Z. Ren, and Q. Zhang, “Recent progress towards high performance of tin chalcogenide thermoelectric materials,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 6, pp. 2432–2448, 2018.
- [11] A. H. Reshak, “Active photocatalytic water splitting solar-to-hydrogen energy conversion: Chalcogenide photocatalyst Ba_2ZnSe_3 under visible irradiation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 221, pp. 17–26, 2018.
- [12] T.-R. Wei *et al.*, “Copper chalcogenide thermoelectric materials,” *Sci. China Mater.*, vol. 62, no. 1, pp. 8–24, 2019.
- [13] D. Luo *et al.*, “Synergistic engineering of defects and architecture in binary metal chalcogenide toward fast and reliable lithium–sulfur batteries,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 18, p. 1900228, 2019.

- [14] K. Aryana *et al.*, “Interface controlled thermal resistances of ultra-thin chalcogenide-based phase change memory devices,” *Nat. Commun.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–11, 2021.
- [15] N.-N. Shen *et al.*, “Discrete supertetrahedral T3 InQ clusters (Q= S, S/Se, Se, Se/Te): Ionothermal syntheses and tunable optical and photodegradation properties,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 18, no. 2, pp. 962–968, 2018.
- [16] S. K. Dwivedi, S. K. Tripathi, D. C. Tiwari, A. S. Chauhan, P. K. Dwivedi, and N. Eswara Prasad, “Low cost copper zinc tin sulphide (CZTS) solar cells fabricated by sulphurizing sol-gel deposited precursor using 1,2-ethanedithiol (EDT),” *Sol. Energy*, vol. 224, no. April, pp. 210–217, 2021, doi: 10.1016/j.solener.2021.04.046.
- [17] Z. O. Elhmaidi, E. Saucedo, M. Abd-Lefdil, and M. A. El Khakani, “Substrate temperature optimization of pulsed-laser-deposited and in-situ Zn-supplemented-CZTS films and their integration into photovoltaic devices,” *J. Alloys Compd.*, vol. 893, p. 162292, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.162292.
- [18] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, Mar. 1961, doi: 10.1063/1.1736034.
- [19] H. Katagiri *et al.*, “Development of CZTS-based thin film solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, pp. 2455–2460, 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2008.11.002.
- [20] A. V. Moholkar *et al.*, “Studies of compositional dependent CZTS thin film solar cells by pulsed laser deposition technique: An attempt to improve the efficiency,” *J. Alloys Compd.*, vol. 544, pp. 145–151, 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.07.108.
- [21] C. Malerba *et al.*, “CZTS stoichiometry effects on the band gap energy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 582, pp. 528–534, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.07.199.
- [22] S. Lie *et al.*, “Improving the charge separation and collection at the buffer/absorber interface by double-layered Mn-substituted CZTS,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 185, no. October 2017, pp. 351–358, 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2018.05.052.
- [23] U. Saha, A. Biswas, and M. K. Alam, “Efficiency enhancement of CZTSe solar cell using CdS(n)/(AgxCu_{1-x})₂ZnSnSe₄ (p) /Cu₂ZnSnSe₄ (p+) structure,” *Sol. Energy*, vol. 221, no. May, pp. 314–322, 2021, doi: 10.1016/j.solener.2021.04.043.
- [24] D. Mora-Herrera, M. Pal, and F. Paraguay-Delgado, “Facile solvothermal synthesis of Cu₂ZnSn_{1-x}Ge_xS₄ nanocrystals: Effect of Ge content on optical and electrical properties,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 257, no. June 2020, p. 123764, 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123764.
- [25] I. V Dudchak and L. V Piskach, “Phase equilibria in the Cu₂SnSe₃–SnSe₂–ZnSe system,” *J. Alloys Compd.*, vol. 351, no. 1–2, pp. 145–150, 2003.

- [26] L. Choubrac, A. Lafond, M. Paris, C. Guillot-Deudon, and S. Jobic, “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),” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 23, pp. 15088–15092, 2015.
- [27] H. Katagiri *et al.*, “Development of CZTS-based thin film solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, pp. 2455–2460, 2009.
- [28] G. Gurieva, R. Ferreira, P. Knoll, and S. Schorr, “ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: How Far Does Off-Stoichiometry Go?,” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 215, no. 17, pp. 4–9, 2018, doi: 10.1002/pssa.201700957.
- [29] G. Gurieva, L. E. Valle Rios, A. Franz, P. Whitfield, and S. Schorr, “Intrinsic point defects in off-stoichiometric $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: a neutron diffraction study,” *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 16, p. 161519, 2018.
- [30] G. Rey *et al.*, “The band gap of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: Effect of order-disorder,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 11, p. 112106, 2014.
- [31] M. Tablaoui *et al.*, “The effect of the sulfur on the purity and the crystallization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ compound,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 26, pp. 583–587, 2014.
- [32] M. I. Ziane *et al.*, “First-Principle Computed Structural and Thermodynamic Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ Pentanary Solid Solution,” *J. Electron. Mater.*, vol. 48, no. 11, pp. 6991–7002, 2019.

CHAPITRE II:

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous donnerons un bref récapitulatif sur la contribution des différentes méthodes d'analyses utilisées pour la caractérisation des composés synthétisés. Ces techniques sont fondamentales, elles ont considérablement progressé depuis le développement de l'outil informatique. Elles ont pour but l'obtention des informations nécessaires sur un matériau, de déterminer sa composition et de comprendre les phénomènes auxquels l'échantillon est soumis.

II. Techniques de caractérisation :

Le principe général de la plupart de ces techniques, consiste à envoyer un faisceau incident et à analyser la nature et l'énergie du faisceau obtenu après interaction avec le composé.

Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est un outil universel, non destructif et très performant pour la détermination structurale des solides, elle est basée sur la loi de Bragg. Nous pourrions également obtenir des informations sur la symétrie des phases présentes dans l'échantillon, déterminer les paramètres de mailles, la cristallinité et la pureté[1].

Le principe de la Diffraction des rayons X :

Un cristal est constitué de matière diffusante répartie périodiquement dans l'espace. Il est caractérisé par son réseau ainsi que par sa structure cristalline. Un faisceau de rayons X est un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ comprise entre 0,2 et 2Å ce qui correspond à des énergies comprises entre 60 KeV et 6 KeV respectivement.

Dans un réseau cristallin l'arrangement des atomes est régulier et périodique, la distance entre les plans atomiques d'une famille de plans (hkl) est dite distance interréticulaire. Lorsqu'on irradie une espèce cristalline par un rayonnement X de λ

On gueur d'onde λ sous une incidence θ le rayonnement est diffracté si la loi de Bragg est vérifiée (**Figure II.1**) [2]:

$$2d_{hkl}.\sin \theta = n.\lambda$$

d_{hkl} : la distance interarticulaire (distance entre deux plans réticulaire) séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l).

θ : angle que forme les rayons n X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire.

n: nombre entier appelé ordre de la réflexion.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

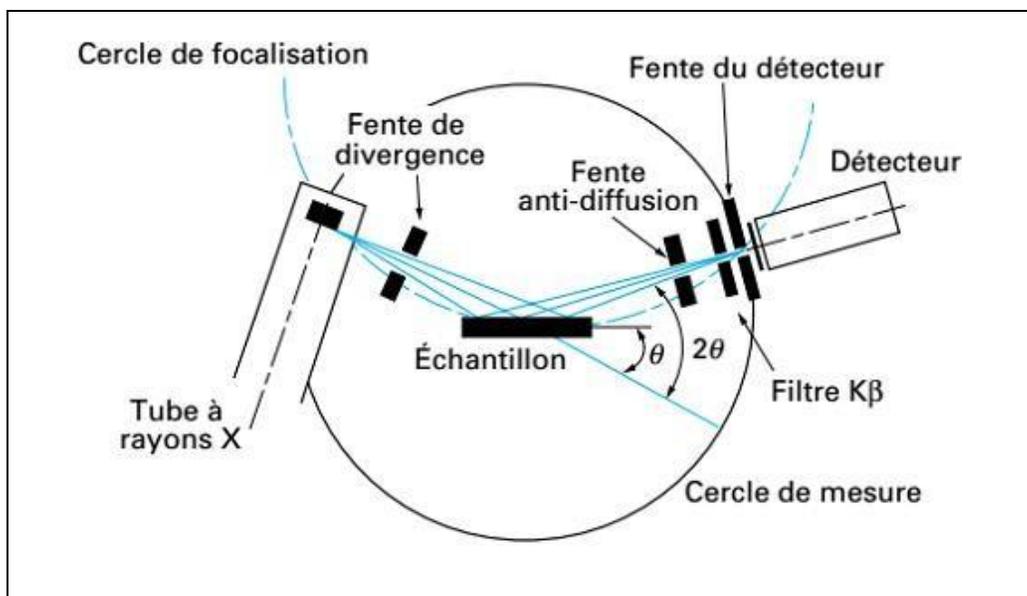


Figure II. 1 : Principe de fonctionnement d'un diffractomètre des rayons X.

La diffraction des rayons X sur poudre est effectuée à l'aide d'un diffractomètre a deux cercles de marque BRUKER 2 PHASER. Le diffractomètre est muni d'une anticathode de cuivre ($\text{Cu K}\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes bruts ont été analysés avec le logiciel HighScore, et la base de données PDF-2 (PDF en anglais powder

diffraction file) . Le logiciel de traitement HighScore permet une recherche des pics de diffraction et les identifier. A l'aide du logiciel High Score, on a pu identifier les phases présentes dans les échantillons.

Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour caractériser les matériaux .Basée sur la diffusion inélastique d'une lumière monochromatique provenant d'une source laser, elle repose sur l'étude des propriétés vibrationnelles des molécules ou des atomes dans la matière. Elle est

La spectroscopie Raman permet d'obtenir des informations sur les vibrations intra- et intermoléculaires et peut fournir des données complémentaires pour mieux comprendre la structure. La spectroscopie Raman définit le spectre caractéristique des vibrations d'une molécule, empreinte moléculaire, dans le but d'identifier un matériau.

Le principe de la spectroscopie Raman :

Lorsque la lumière interagit avec des molécules la grande majorité des photons sont dispersés ou propagés mais l'énergie cinétique des photons excitateurs est conservée. Ce phénomène est appelé la diffusion élastique, ou diffusion Rayleigh. Un faible nombre de photons, environ 1 photon pour 10 millions, va se diffuser à une fréquence différente des photons excitateurs. Ce processus est appelé diffusion inélastique, ou effet Raman, nommé ainsi d'après Sir C.V. Raman qui a découvert ce phénomène et a obtenu le prix Nobel de physique en 1930 pour ses travaux. L'effet Raman permet de déterminer la signature vibratoire d'une molécule, ce qui donne des indications sur sa structure et sur son mode d'interaction avec les molécules qui l'entourent (**Figure II.2**).

Elle permet de caractériser de manière non-destructive la structure moléculaire et la composition chimique des échantillons à l'état solide, liquide ou gazeux, sans exiger de préparation particulière. Elle peut servir à étudier l'organisation moléculaire, la cristallinité, les contraintes, les propriétés électroniques, etc.

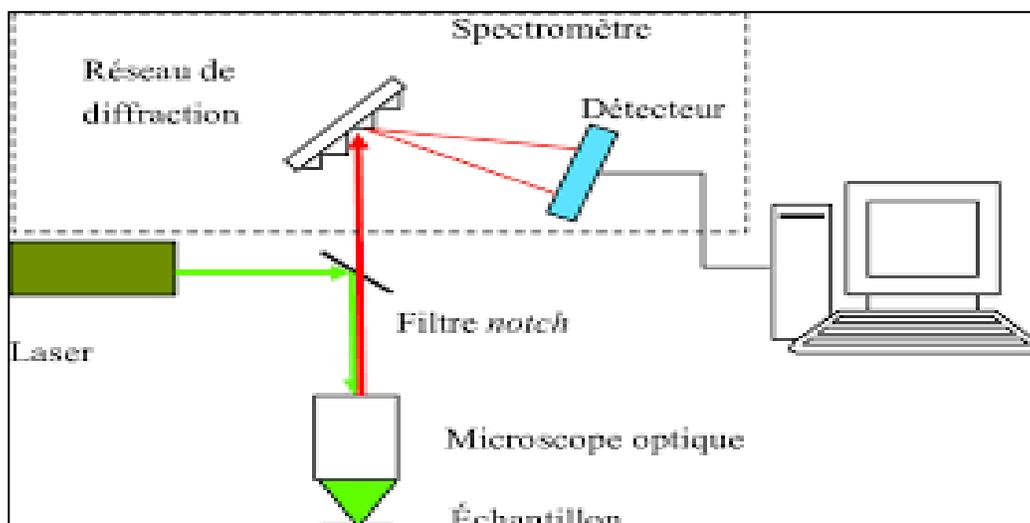


Figure II. 2 : Schéma de principe du spectromètre Raman.

Les spectres Raman ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre RENISHAW Inviadont la gamme de fréquence est comprise entre 20 et 4000 cm^{-1} et les enregistrements ont été effectués à température ambiante.

Spectrophotométrie UV-Visible :

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique, nondestructive, qui permet de travailler sur de faibles quantités de substances. Cette méthode nous renseigne sur le domaine d'absorption du composé à étudier, la structure électronique du matériau et permet de le classer parmi les conducteurs, les semi-conducteurs ou les isolants (**Figure II.3**).

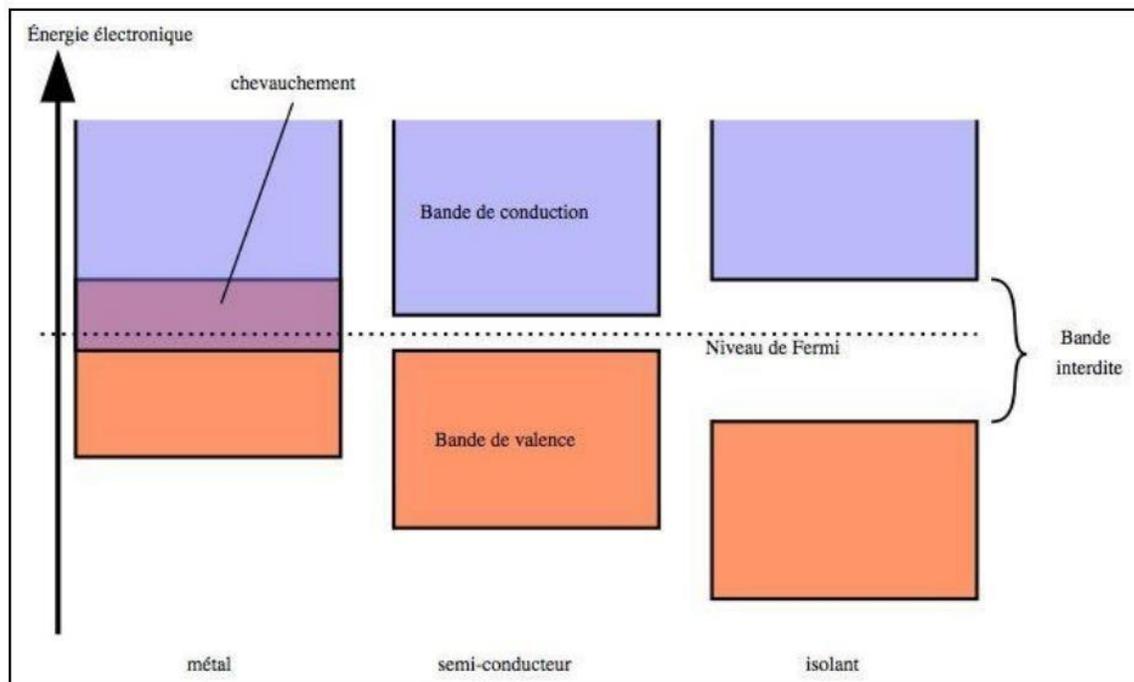


Figure II. 3 : Représentation du modèle de bandes des métaux, semi-conducteurs et isolants.

Le principe Spectrophotométrie UV-Visible :

Cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules (**Figure II.4**). Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du UV-visible, de 200 à 800 nm [3].

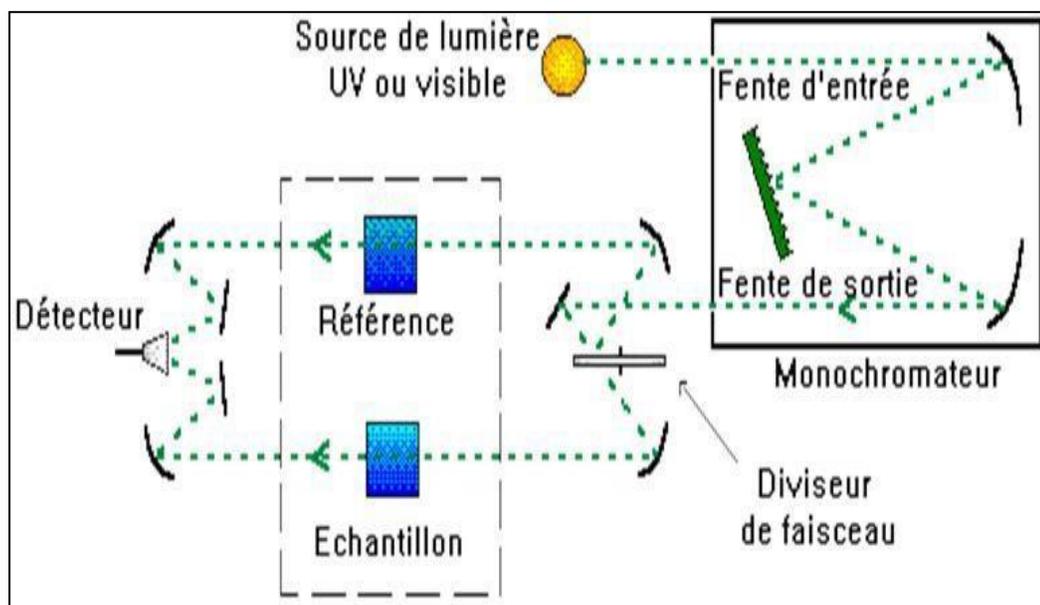


Figure II. 4: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible.

La largeur de la bande interdite apparente a été déterminée par la méthode décrite par Karvaly et Hevesi [229], en utilisant la fonction de Schuster-Kubelka-Munk, $F(R)$ [4]. La méthode consiste à représenter $[F(R).hv]^2 = f(hv)$. L'énergie de gap, E_g , est déterminée par l'extrapolation de la partie linéaire du spectre jusqu'à absorption nulle à partir de l'équation suivante [5]:

$$(\alpha hv)^n = \alpha(hv - E_g)$$

h : Constante de Planck

ν : exprimé par c/λ

α : Une constante qui ne dépend pas de l'énergie

E_g : le gap optique

Les spectres UV-Visible de nos échantillons, ont été enregistrés, sous forme de poudre, à l'aide d'un spectrophotomètre Jasco V-650. L'enregistrement des spectres a été faite dans l'intervalle de 200-900nm.

III. Protocole de synthèse de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$:

La synthèse par réaction à l'état solide est le procédé le plus classique largement utilisé en industrie. C'est une méthode, sèche, dont le principe consiste à porter un mélange de poudres ou de granulés à une température proche de la fusion ou même à la fusion pendant des durées relativement longues pour permettre l'inter-diffusion atomique et l'obtention d'un composé homogène. Souvent, la synthèse se fait dans une atmosphère contrôlée.

III.1 Les réactifs utilisés :

On a choisi des réactifs de très haute pureté durant notre synthèse et ce pour limiter toute présence de contaminants. Les éléments utilisés sont les suivants :

- Cuivre sous forme de cylindre de 99.9995% de pureté.
- Zinc en barreau de 99.999 % de pureté.
- Étain en barreau de 99.9999% de pureté.
- Sélénium en bille de 99.999 % de pureté.

Tous les réactifs chimiques utilisés dans notre travail pour la synthèse de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ sont regroupés dans le **Tableau II.1** :

Élément	Densité (g/ cm ³)	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition(°C)	Masse molaire (g/mol)
Cu	8.92	1083	2500	63.546
Zn	7.15	420	907	65.38
Sn	7.29	232	2270	118.71
Se	4.81	217	688	78.971

Tableau II. 1 : Données physiques des différents éléments utilisés.

III.2 Protocole de synthèse :

Les mélanges ont été mis dans des ampoules en quartz de 15 mm de diamètre et 16cm de longueur, sont préalablement nettoyées à l'acide nitrique dilué, rincées et étuvées à 100 °C pour éviter toute source de contamination. Les ampoules contenant 4 g de charge chacune ont été scellées sous vide et placées par la suite dans un four tubulaire pour subir un traitement selon un profil bien étudié. Ce dernier est caractérisé par

différents paliers selon les comportements individuels des éléments de départ et des sélénium intermédiaires formés au cours de la synthèse et de formation de la phase $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

Avant d'élaborer le profil de traitement qu'on a appliqué, il nous a été indispensable d'étudier les mécanismes de formation de la phase $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Il faut noter que la synthèse du composé CZTSe se fait, et selon les techniques adoptées, soit à partir d'éléments purs: Cu, Zn, Sn et S, soit à partir de précurseurs binaires : CuSe_2 , SnSe et ZnSe ou même à partir d'un alliage ternaire Cu-Zn-Sn et du sélénium[6].

Dans notre cas, on est parti d'éléments purs. Avec l'élévation de la température, c'est le sélénium qui fond le premier et forme des composés binaires avec le reste des éléments. Ces derniers joueront le rôle des précurseurs pour la formation de la phase CZTSe finale.

Nous avons établi un profil thermique de synthèse caractérisé par (**Figure II.5**). Il est caractérisé par :

- Une première rampe de chauffe lente qui permet le début de fixation du sélénium par la formation des binaires.
- Un palier à 640°C pour la fixation complète du sélénium.
- Une deuxième rampe de chauffe qui sert à l'accomplissement de la formation des binaires et l'amorçage de la formation de la phase CZTSe.
- Un palier de 25 heures à 1050°C qui permet d'atteindre l'équilibre et la réaction complète.
- Un refroidissement très lent qui a pour but d'éviter la décomposition de la phase CZTSe.
- Un dernier recuit d'homogénéisation à 680°C puis un refroidissement à température ambiante.

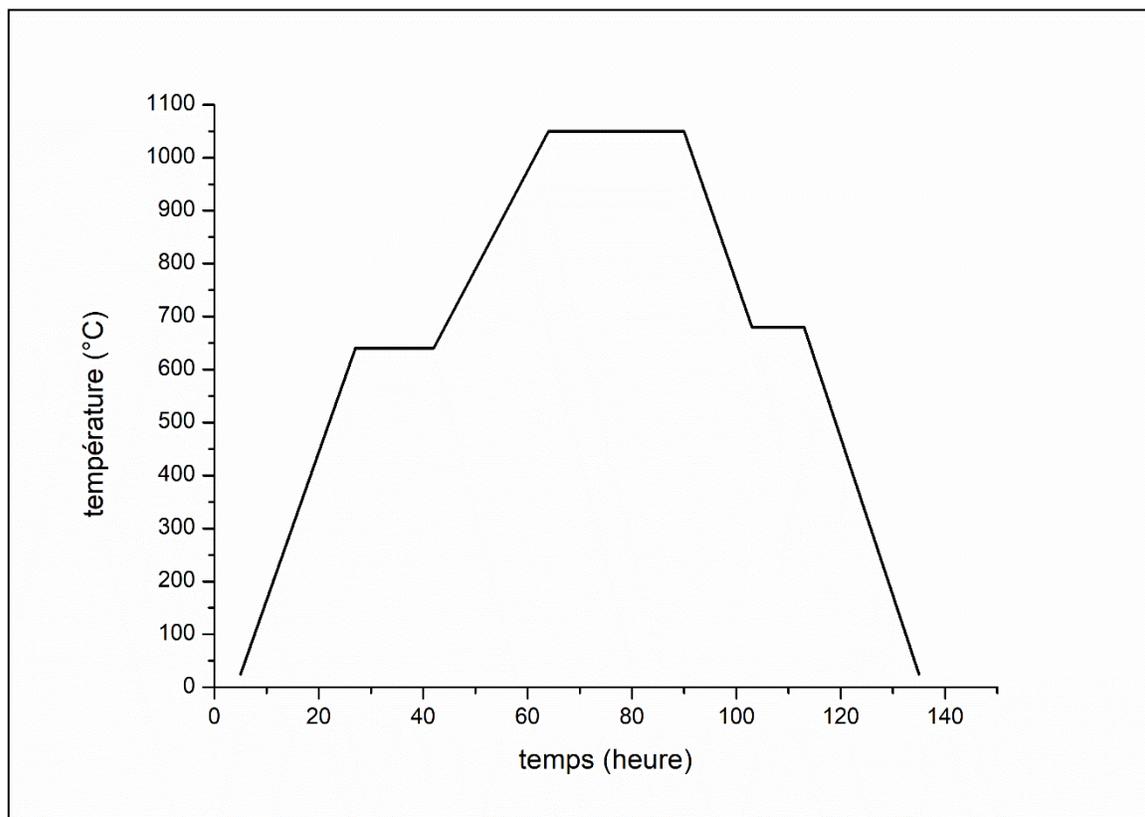


Figure II. 5: Profile thermique de synthèse de la phase CZTSe.

IV. CONCLUSION :

Ce chapitre a été consacré dans une première partie à présenter les différentes techniques de caractérisation (diffraction des rayons x et spectroscopie de Raman et UV-Visible) et son principe de fonctionnement.

En deuxième partie, nous avons présenté le Protocole de synthèse de CZTSe, En utilisant la méthode par voie solide.

V. REFERENCE :

- [1] M. Tablaoui, M. Derbal, O. Benamara, Y. Guillin, J. Sivignon, Materials Science in Semiconductor Processing The effect of the sulfur on the purity and the crystallization of, Mater. Sci. Semicond. Process. 26 (2014) 583–587. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.05.056>.
- [2] L.R.B. Elton, D.F. Jackson, X-ray diffraction and the Bragg law, Am. J. Phys. 34 (1966) 1036–1038.
- [3] C. Persson, Electronic and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄, J. Appl. Phys. 107 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3318468>.
- [4] L. Yang, B. Kruse, Revised Kubelka–Munk theory. I. Theory and application, JOSA A. 21 (2004) 1933–1941.
- [5] G. Kortüm, W. Braun, G. Herzog, Principles and techniques of diffuse-reflectance spectroscopy, Angew. Chemie Int. Ed. English. 2 (1963) 333–341.
- [6] D.M. Töbrens, G. Gurieva, S. Levchenko, T. Unold, S. Schorr, Temperature dependency of Cu/Zn ordering in CZTSe kesterites determined by anomalous diffraction, Phys. Status Solidi. 253 (2016) 1890–1897.

CHAPITRE III:

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre III : Résultats et Discussions

I. INTRODUCTION

Les recherches menées sur les matériaux CZTS(Se) ont montré que le procédé de synthèse joue un rôle important dans la qualité des produits finaux. De ce fait, les propriétés de CZTSe se retrouvent directement liées à la procédure d'élaboration, en premier lieu la composition, particulièrement l'écart à la stœchiométrie, mais aussi les défauts structuraux, et les phases secondaires (CuSe, ZnSe et SnSe₂, Cu₂SnSe₃).

Le but de ce travail est d'optimiser les paramètres de synthèse afin d'élaborer des composés CZTSe assez purs et de bonne qualité structurale. Pour ce faire, notre approche consiste à procéder à des excès de sélénium dans les charges initiales et concevoir un protocole de traitement thermique bien étudié.

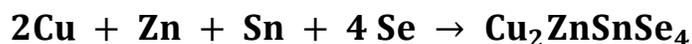
Dans ce chapitre nous présenterons dans une première partie toutes les étapes de la technique utilisée pour la synthèse d'une série de composés de Cu₂ZnSnSe₄ avec différents excès de sélénium. Et dans une seconde partie nous exposerons tous les résultats des caractérisations obtenus à travers l'étude de l'influence de l'excès du sélénium.

II. Protocole de synthèse de Cu₂ZnSnSe₄

Nous avons élaboré une série de composés massifs polycristallins Cu₂ZnSnSe₄ à partir d'éléments purs Cu, Zn, Sn et Se par réaction à l'état solide. Des mélanges ont été pesés dans des proportions stœchiométriques et scellés sous vide dans des ampoules en quartz. La matière première a été placée dans des ampoules en quartz de très grande pureté (qualité semi-conducteurs). La pureté du quartz utilisé permet de limiter d'éventuelles contaminations qui pourraient provenir des ampoules. Quelques réactifs sont volatils, notamment le sélénium, les tubes ont été scellés afin d'éviter les pertes des éléments par

évaporation au cours de la synthèse. Chaque ampoule a été mise sous vide poussé et scellée par la suite à l'aide d'un chalumeau propane/oxygène.

La réaction de synthèse est basée sur le principe de mélange des différents éléments selon la réaction :



En tout, quatre (04) échantillons ont été préparés en variant préalablement le contenu des ampoules en sélénium. L'échantillon Z1 a été préparé sans excès de sélénium, ainsi les éléments Cu, Zn, Sn et Se ont été mélangés dans des rapports atomiques stœchiométriques, à savoir 2:1:1:4 correspondant respectivement à 20.27%, 10.43%, 18.93% et 50.37% en masse (**Tableau III.1**). Quant aux échantillons Z2, Z3 et Z4, ils ont été préparés avec des excès en masse de 1, 3 et 6% de sélénium respectivement.

Tableau III. 1 : Rapports stœchiométriques atomique et massique.

	Cu	Zn	Sn	Se
Rapport atomique (%)	2	1	1	4
Rapport massique (%)	20.27	10.43	18.93	50.37

Tableau III. 2: les échantillons synthétisés avec leurs excès en sélénium.

Echantillon	Z1	Z2	Z3	Z4
Excès en sélénium	0	1	3	6

Dans la première étape de synthèse, la température a été augmentée lentement de 1°C/mn jusqu'à 650°C au voisinage de la température d'ébullition du sélénium (688°C). A partir de cette température, la pression de vapeur du sélénium augmente rapidement

avec la température ce qui risque d'entraîner l'explosion de l'ampoule. Les conditions de synthèse ont été optimisées de manière à obtenir un procédé avec une cinétique rapide. L'augmentation de la température à 1050°C (1°C/mn) semble être un bon compromis qui permet de réaliser une synthèse acceptable tout en limitant les risques d'explosion. Après quatre jours de synthèse, les lingots récupérés, pesant chacun vers 3 grammes, étaient de couleur grise-noire (**Figure III.1**).



Figure III. 1 : Lingots CZTSe après l'élaboration.

III. Diffractions des rayons X :

L'analyse de diffraction de rayons X montre que tous les diffractogrammes sont à première vue similaires, quelle que soit l'excès du sélénium. Dans le cas de l'échantillon

Z1, l'indexation des pics les plus intenses ne suffit pas à identifier la phase correspondante, car les raies de CZTSe et les phases secondaires ont des positions 2θ très proches. Nous avons donc élargi notre étude pour prendre en considération les pics de faibles intensités ((**Figure III.2**)).

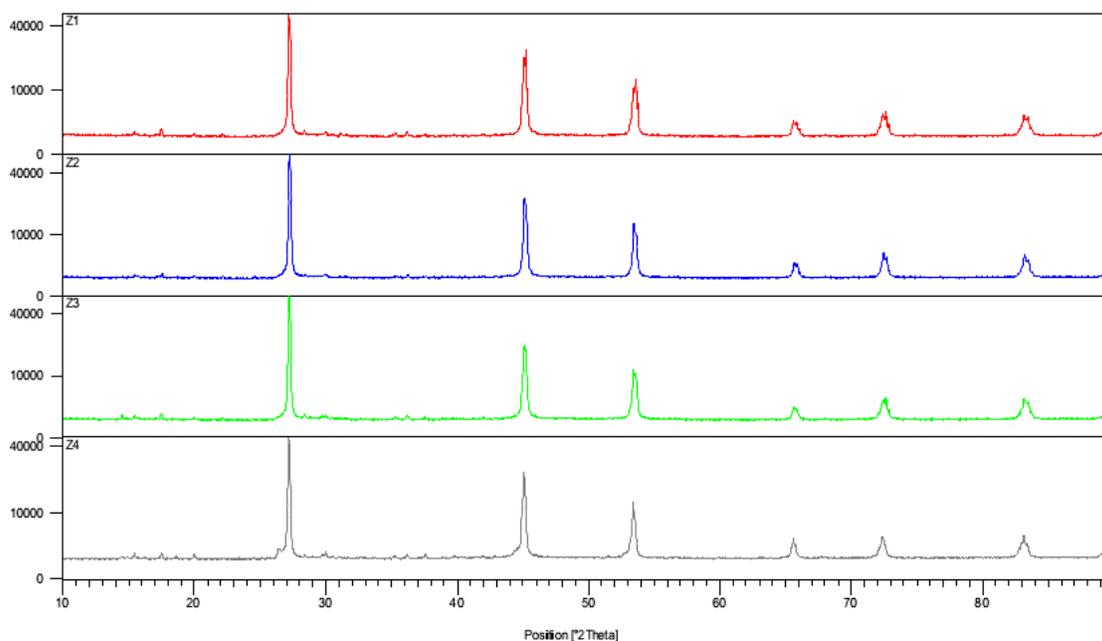


Figure III.2 : diffractogrammes des rayons x de Z1, Z2, Z3 et Z4.

On note l'existence d'une autre série de pics de diffraction de faibles intensité, les pics situés à 15.26° , 17.42° , 22.08° , 28.36° et 36.18° correspondant à la phase CZTSe selon la fiche JCPDS n° 98-009-5117. D'autres pics à 15.33° , 20.19° , 29.96° , 37.45° et 39.79° s'attribuent à la phase Cu_2SnSe_3 (fiche JCPDS n° 98-009-7966) (**Figure III.3**).

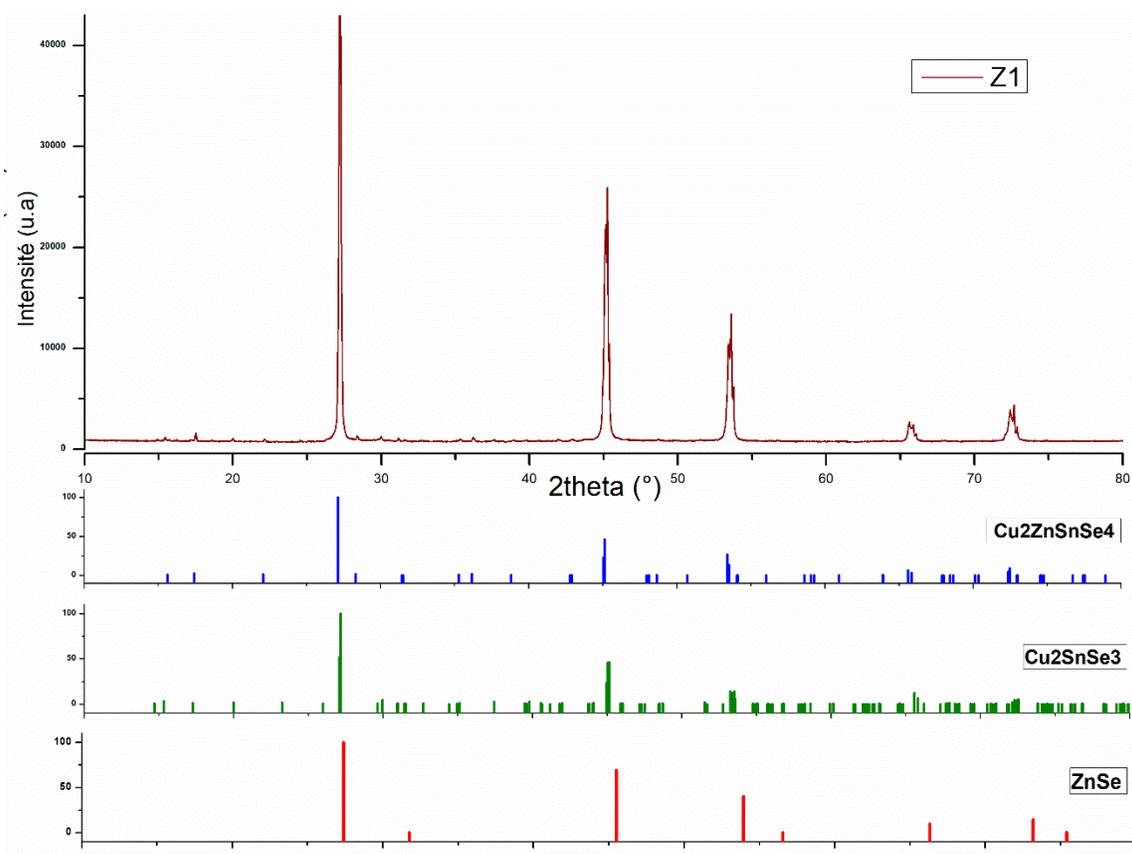


Figure III.3: diffractogrammes des rayons x de Z1 et Cu₂ZnSnSe₄, Cu₂SnSe₃ et ZnSe.

Pour l'ensemble des échantillons, trois phases sont observées, nous avons enregistré la phase Cu₂ZnSnSe₄ majoritaire et en bon accord avec la fiche JCPDS n° 98-009-5117. La phase CZTSe kesterite est formée dans tous les échantillons préparés. Cependant, la probabilité de formation de phases secondaires (binaires et ternaires) durant la synthèse est inévitable. Cela s'est traduit effectivement par l'apparition de pics supplémentaires qui n'appartiennent pas à la phase CZTSe kesterite qu'on doit attribuer à des phases secondaires **Figure III.4-5-6.**

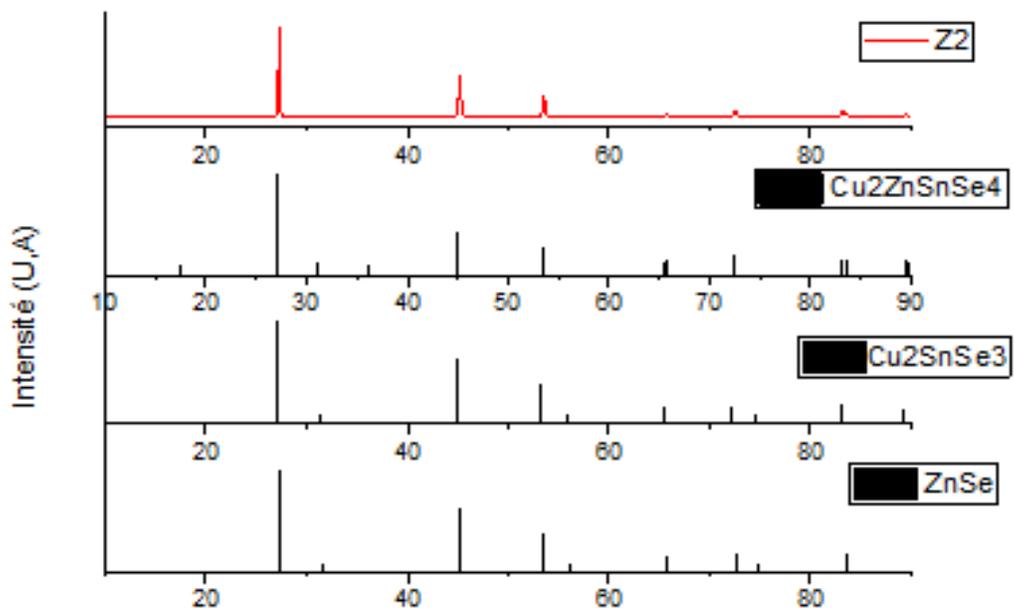


Figure III.4: diffractogrammes des rayons x de Z2.

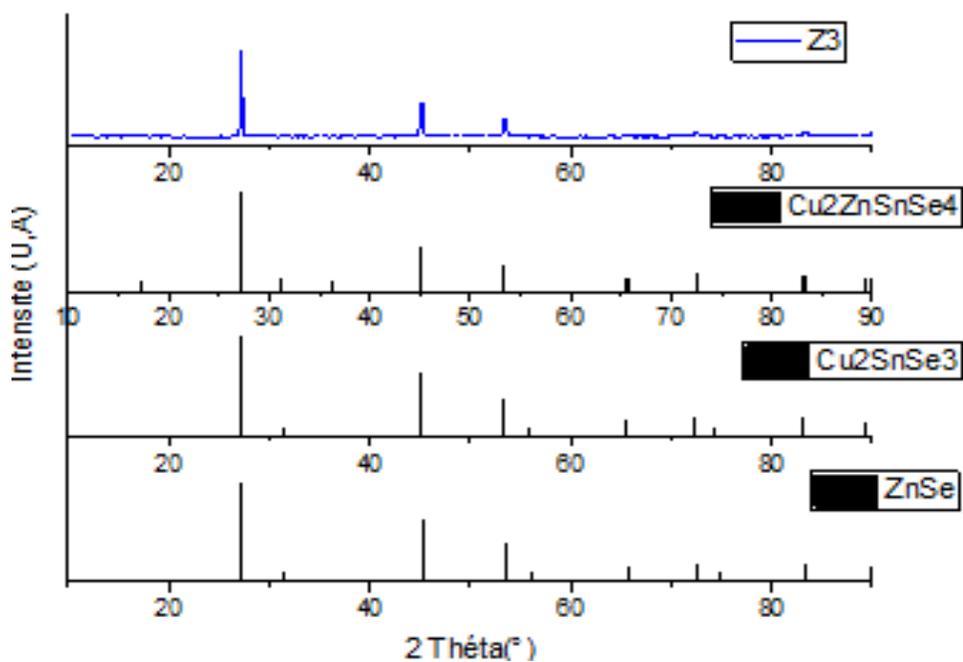


Figure III.5 : diffractogrammes des rayons x de Z3.

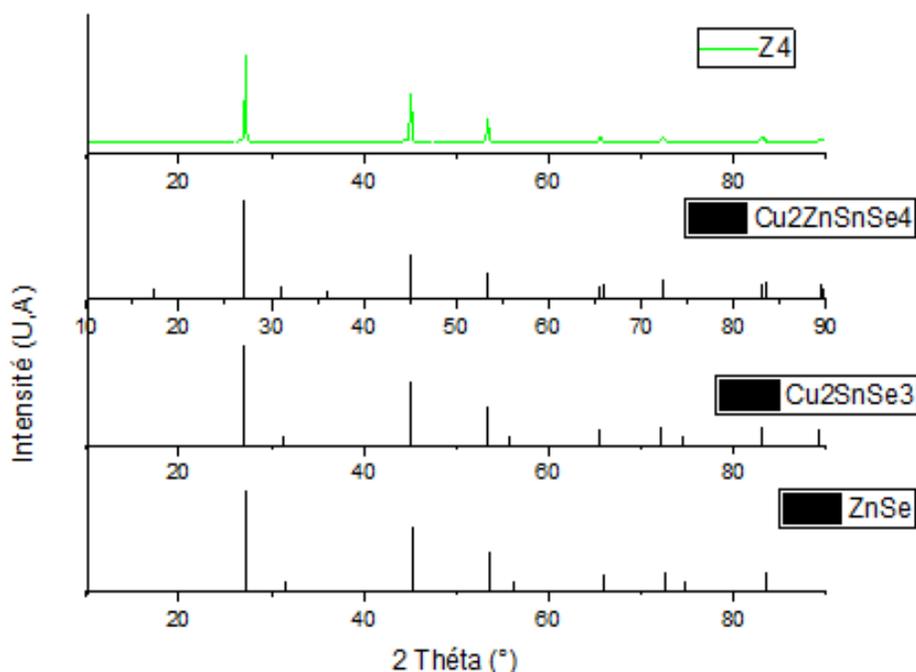


Figure III.6: diffractogrammes des rayons x de Z4.

Dans le système Cu-Zn-Sn-Se, ainsi que dans le cas des chalcogénures en général, des phases secondaires sont souvent présentes, lesquelles ne sont pas facile à distinguer uniquement avec la diffraction des rayons X. Les identifier fait appel à d'autres technique de caractérisation, notamment la spectroscopie RAMAN.

IV. Spectroscopie Raman

Afin de corrélérer structure-propriétés dans le composé CZTS, en complément aux rayons X, nous avons utilisé la spectroscopie Raman. Cette technique permet la recherche des phases secondaires même en très faibles proportions.

Le **tableau III.3** regroupe les fréquences Raman les plus intenses, de la phase CZTSe ainsi que celles des différentes phases secondaires possibles.

Tableau III. 3 :les positions des pics Raman de CZTSe et les différentes phases secondaires.

Phase	Pic Raman caractéristique (cm ⁻¹)	$\lambda_{\text{excitation}}$	Référence
Cu ₂ ZnSnSe ₄	173 et 196	532 nm	[1]
	173, 196 et 244	532 nm	[2]
	173, 196 et 244	633 nm	[3]
Cu ₂ SnSe ₃	180 et 234	785 nm	[4]
	171 et 234	532 nm	[5]
	180 et 231	633 nm	[3]
ZnSe	252	532 nm	[2]

Nous avons utilisé la spectroscopie Raman pour étudier l'effet du sélénium. L'objectif principal est de révéler la différence entre les réponses de ces composés en termes de vibrations au sein de la structure sous. Nous avons ainsi utilisé deux longueurs d'onde d'excitations, 633 nm et 785 nm.

Dans le cas de l'échantillon Z1 (**Figure III.7**), nous avons observé, avec une excitation $\lambda_{exc}= 785 \text{ nm}$, un pic intense à 178 cm^{-1} et un autre de moindre intensité à 233 cm^{-1} , qui sont caractéristiques de la phase Cu_2SnSe_3 . En outre, l'épaule située à 194 cm^{-1} de la phase CZTSe. Pour l'excitation $\lambda_{exc}= 633 \text{ nm}$, le pic le plus intense de la phase CZTSe est observé à 194 cm^{-1} alors que le moins intense se situe à 173 cm^{-1} . Les deux pics caractéristiques de la phase Cu_2SnSe_3 sont détectés plutôt à 178 cm^{-1} et 233 cm^{-1} . Il faut signaler la présence d'une troisième phase ZnSe à travers l'apparition d'un pic à 252 cm^{-1} .

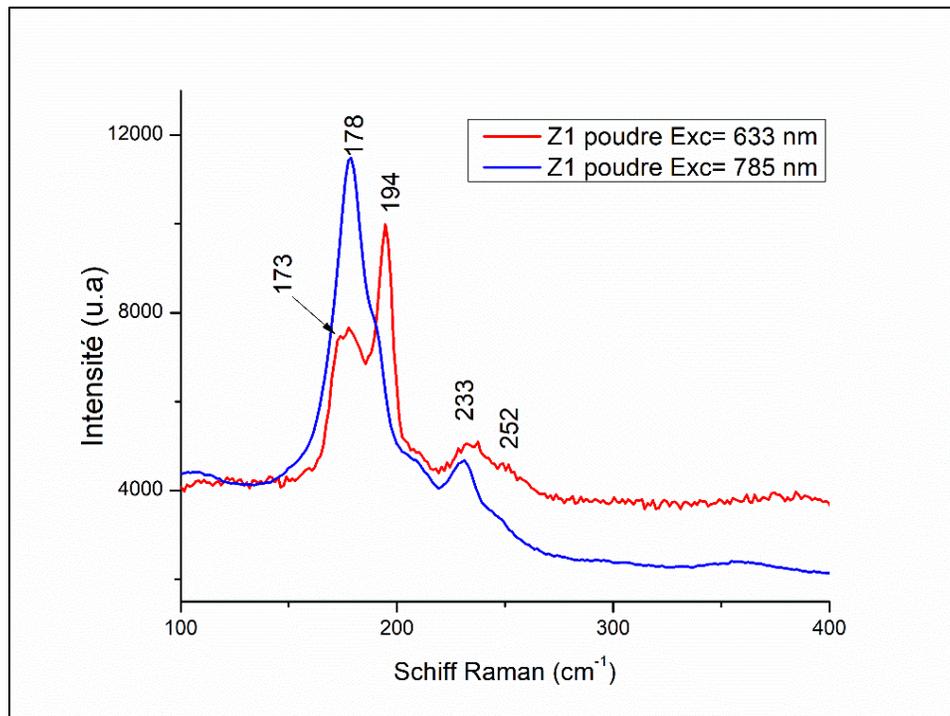


Figure III. 7 : Spectre RAMAN de Z1 avec $\lambda_{exc}= 785 \text{ nm}$ et $\lambda_{exc}= 633 \text{ nm}$.

La **Figure III.8** présente le spectre Raman de l'échantillon Z1. L'excitation a été faite dans deux points différents avec la même source, il s'agit d'une Laser d'une longueur d'onde $\lambda_{exc} = 633$ nm. Nous avons constaté que les deux spectres récoltés sont différents, indiquant la non-homogénéité de l'échantillon. En effet, Dans le point 1 la phase majoritaire est Cu_2SnSe_3 étant donné que ses deux pics caractéristiques (181 cm^{-1} et 233 cm^{-1}) sont les seuls présents sur le spectre. Par contre dans le point 2, c'est la phase CZTSe qui est majoritaire comparant aux deux autres phase secondaire Cu_2SnSe_3 et ZnSe.

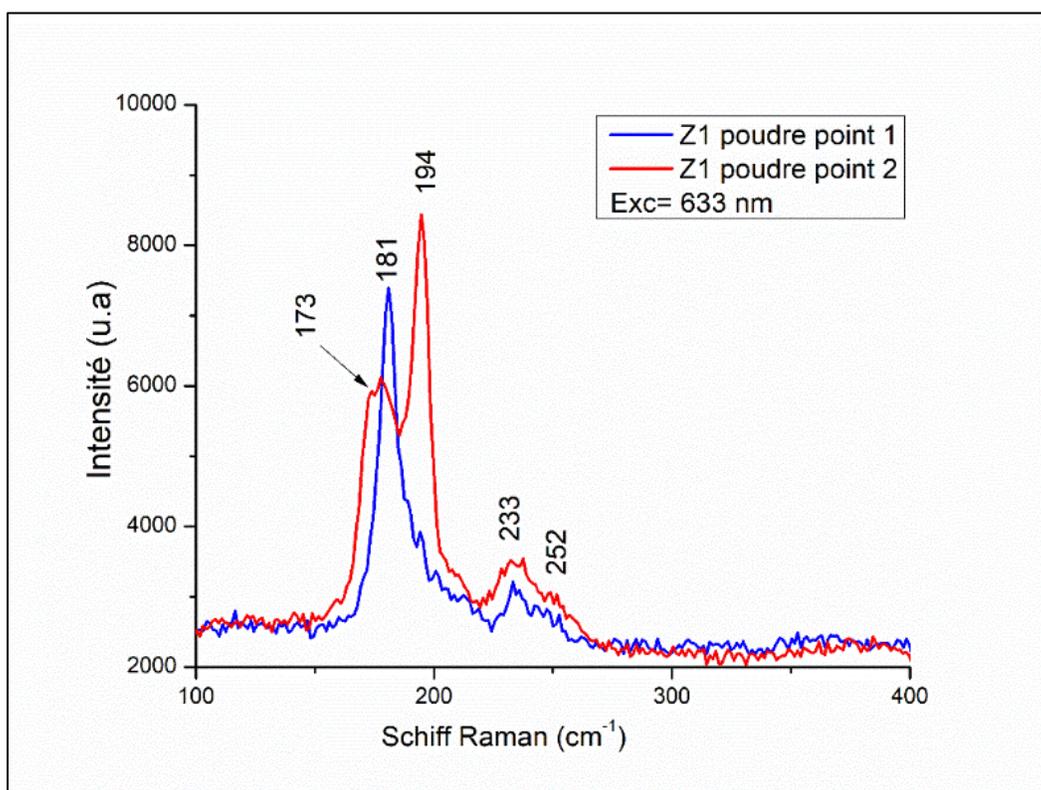


Figure III. 8 : Spectre Raman de Z1 avec $\lambda_{exc} = 633$ nm.

La **Figure III.9** montre le spectre Raman de l'échantillon Z2, la longueur d'onde d'excitation est de 633 nm. Pour l'état de poudre, on note un pic intense à 194 cm^{-1} et un épaulement à 173 cm^{-1} correspondants à la phase CZTSe. L'épaulement à 181 cm^{-1} et le pic à 233 cm^{-1} sont attribués à la phase Cu_2SnSe_3 alors que le pic observé à 252 cm^{-1} est lié à la phase ZnSe. Pour le même échantillon sous sa forme massive, on observe seulement, la présence des deux pics caractéristiques de la phase Cu_2SnSe_3 , en l'occurrence à 181 cm^{-1} et 252 cm^{-1} .

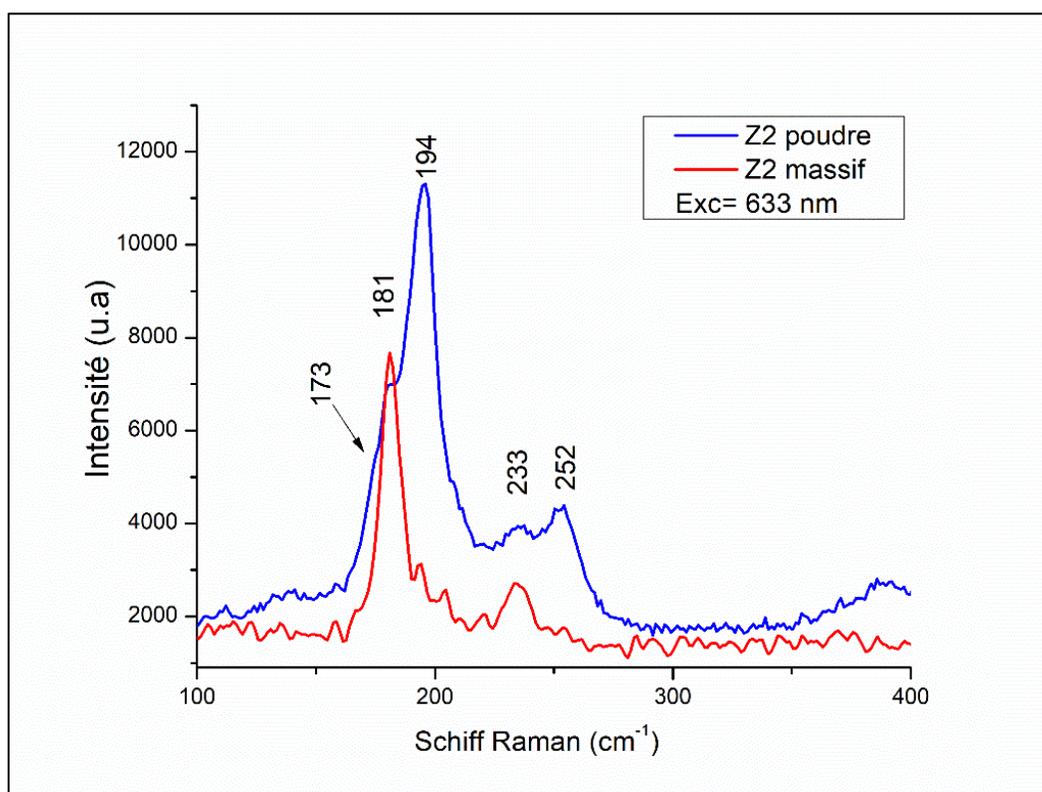


Figure III.9: Spectre Raman de Z3 avec $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$.

La **Figure III.10** montre le spectre Raman de l'échantillon Z3, avec une longueur d'excitation 633 nm. On observe dans les deux formes la présence des pics caractéristiques de la phase CZTSe, à savoir les deux pics à 173 cm^{-1} , 194 cm^{-1} et le faible épaulement à 244 cm^{-1} . Les pics situés à 181 cm^{-1} et à 252 cm^{-1} sont liés aux phases Cu_2SnSe_3 et ZnSe , respectivement. Par ailleurs, on note dans le point 1, la présence d'un seul pic intense à 184 cm^{-1} qui correspondrait à la phase ternaire Cu_2SnSe_3 .

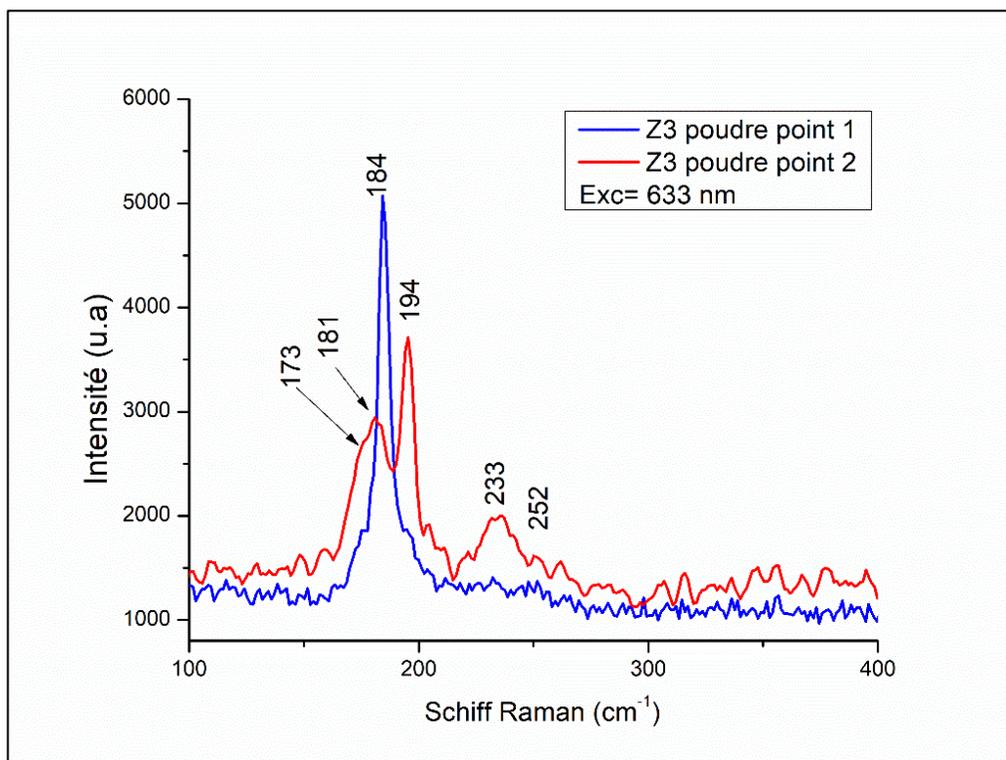


Figure III. 10:Spectre Raman de Z3 avec $\lambda_{\text{exc}}= 633\text{ nm}$.

Pour le cas de l'échantillon Z4, nous avons observé, avec une excitation $\lambda_{exc}= 633$ nm deux épaulements de faible intensité à 173 cm^{-1} et 194 cm^{-1} , caractéristiques de la phase CZTSe. Le pic intense à 181 cm^{-1} ainsi que le pic moins intense à 233 cm^{-1} correspondent à la phase Cu_2SnSe_3 . La phase ZnSe est présente à travers le pic apparu à 252 cm^{-1} (Figure III.11).

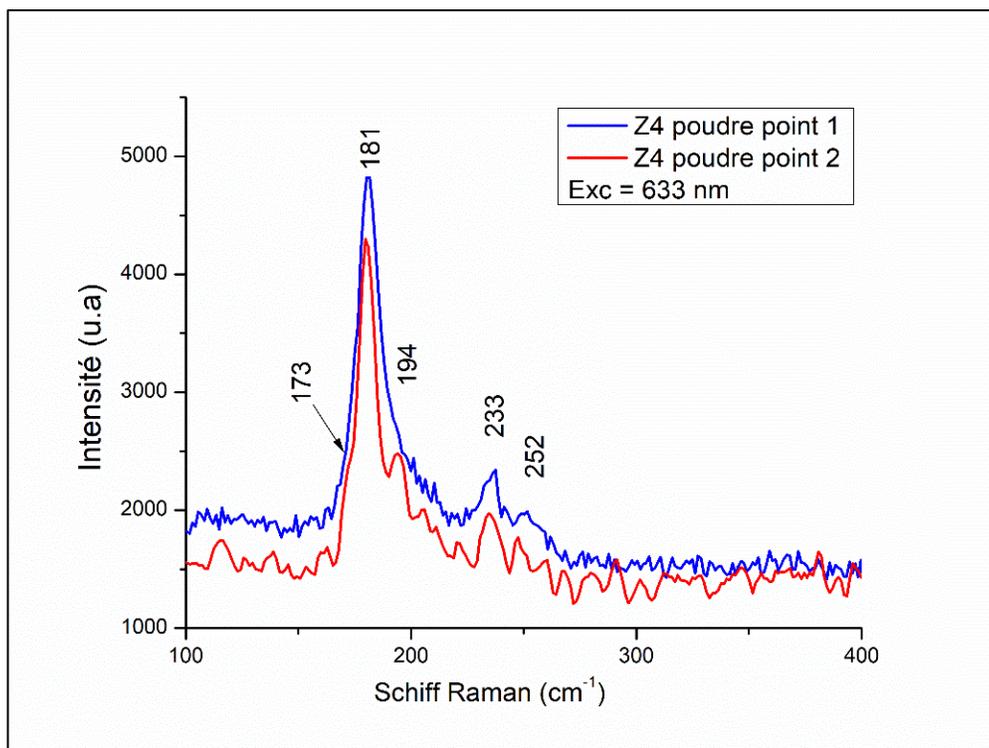


Figure III.11: Spectre RAMAN de Z4 avec $\lambda_{exc}= 633$ nm.

V. Spectroscopie UV-visible

Les propriétés optiques des semi-conducteurs dépendent fortement de la largeur de leur bande interdite (E_g) appelée aussi gap optique, c'est-à-dire la transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction.

L'énergie de la bande interdite (E_g) est un paramètre important dans l'optoélectronique qui permet de connaître le pourcentage du spectre solaire qui peut être converti en énergie électrique. Pour déterminer l'énergie de la bande interdite E_g de CZTSe, le spectre de réflectance diffuse a été enregistré entre 350 et 2500 nm. Le gap E_g est déterminé à partir du spectre de la réflectance diffuse de CZTSe en utilisant la relation de Munk-Kubelka [6].

$$[F(R).hv]^2 = f(hv)$$

La valeur du gap (E_g) est déduite à partir de la courbe $[F(R).hv]^2$ en fonction de l'énergie du photon incident ($h\nu$), l'extrapolation de la partie linéaire permet de déterminer la valeur de la transition et l'énergie correspondante.

La **Figure III.12** illustre les transitions optiques, la largeur de la bande interdite (E_g) de nos échantillons varie entre 1.23 eV et 1.28 eV, des valeurs en bonne concordance avec celles rapportées par la littérature [7][8][9]. Pour une composition stœchiométrique, la largeur calculée (théorique) de la bande interdite de la phase kesterite CZTSe est de 0.96 eV. Expérimentalement, il a été démontré cependant que le gap du matériau CZTSe n'a pas une valeur précise fixe, mais dépend plutôt de la méthode d'élaboration et surtout de la pureté du composé final. La présence des phases secondaires déplace sensiblement la valeur de la largeur de la bande interdite. La littérature révèle que l'énergie du gap expérimental du CZTSe, en présence des phases secondaires, a des valeurs quelque peu divergentes [10][11][12].

Les valeurs de la bande interdites de nos quatre échantillons Z1, Z2, Z3 et Z4 sont égales à 1.28, 1.23, 1.23 et 1.25 eV, respectivement. En se référant à la valeur théorique qui est de 0.96 eV, les valeurs du gap que nous avons mesurées sont clairement loin. Cependant, il serait plus judicieux de comparer nos valeurs aux mesures expérimentales du gap tirées de la littérature. Il a été rapporté une valeur du gap de 1.17 eV mesurée sur un composé monophasé. Nos échantillons ne sont pas monophasés, ce qui explique l'écart observé par rapport à la valeur expérimentale citée ci-dessus. En effet, la présence

des phases secondaires dans les quatre composés Z1, Z2, Z3 et Z4 vont avoir un impact non négligeable sur la bande interdite. La phase ZnSe avec sa large bande interdite aura la tendance d'élargir la bande interdite de chaque composé, alors ($E_g = 2.7 \text{ eV}$) [13], alors que la phase Cu_2SnSe_3 dont la gap est faible ($E_g = 0.84 \text{ eV}$) [14] aura un effet inverse, à savoir réduire les gaps des composés. De ce fait, on s'attend à ce la phase ZnSe soit plus présente dans l'échantillon Z1 que dans les autres, contrairement à la phase Cu_2SnSe_3 qui est plus importante plutôt dans les échantillons Z2 et Z3.

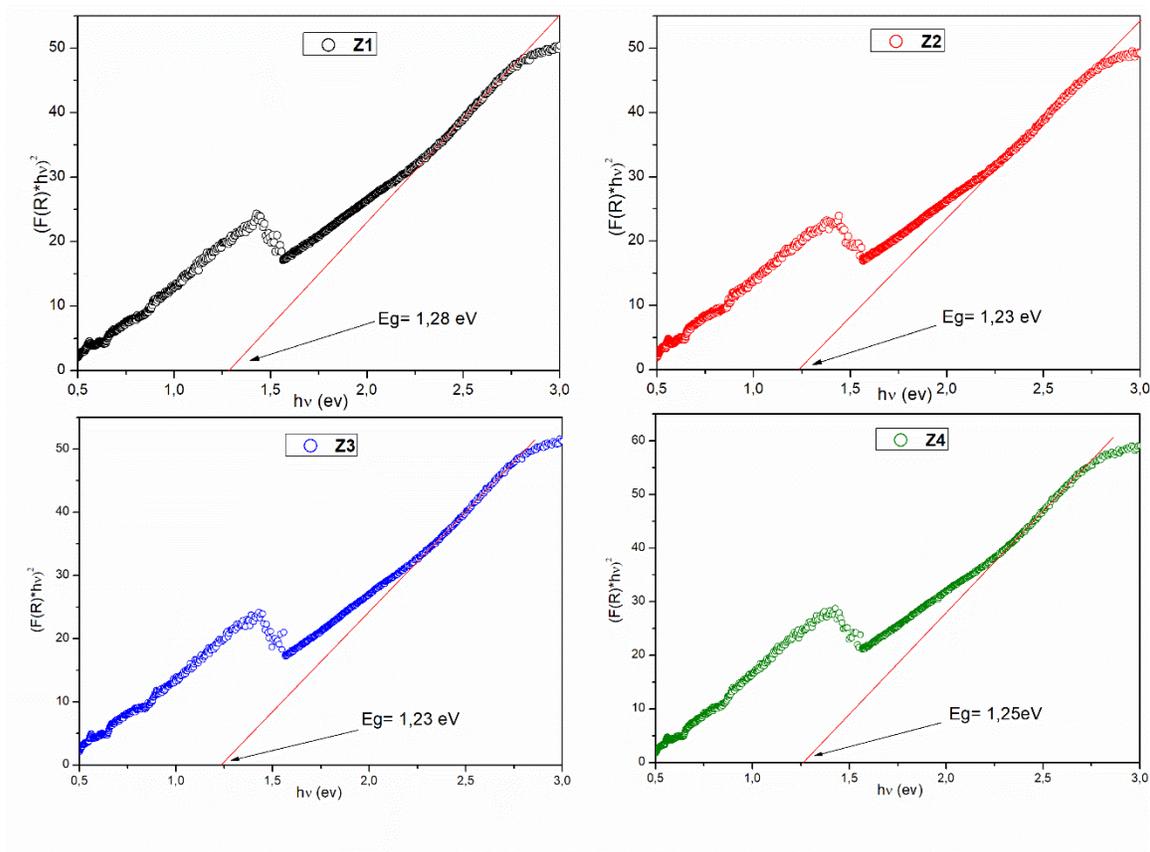


Figure III. 12: Transitions optiques échantillons Z, Z2, Z3 et Z4.

VI. Conclusion

Les composés quaternaires CZTS et leurs dérivées constituent une famille de matériaux aux propriétés remarquables, en particulier les propriétés optoelectroniques et thermoélectriques.

Il est difficile de synthétiser des phases stœchiométriques multi-constituées contenant des éléments volatils tels que le sélénium. Des synthèses ciblant le composé stœchiométrique CZTSe ont toutefois été tentées et ont mené à des échantillons non monophasés avec la présence des phases secondaires ternaire (Cu_2SnSe_3) et binaire (ZnSe).

En conclusion, la Diffraction des rayons X, seule, ne permet pas d'identifier la présence ou l'absence de phases secondaires. Pour cela, la spectroscopie Raman est un moyen de caractérisation très complémentaire pour la confirmation de la présence de ces phases. Il est donc nécessaire de coupler les techniques de la Diffraction des rayons X et la spectroscopie RAMAN pour caractériser le matériau CZTSe et déterminer les phases secondaires.

Pour l'ensemble des échantillons, la DRX confirme la présence de la phase kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ majoritaire accompagnée des phases secondaires Cu_2SnSe_3 et ZnSe , lesquelles ne sont pas faciles à distinguer uniquement avec la diffraction des rayons X. La spectroscopie RAMAN confirme la présence des phases secondaires. Les énergies de gap obtenues sont comprises entre 1.23 eV et 1.28 eV, ces énergies sont loin de la valeur théorique et cela est dû à l'influence de la phase ZnSe .

VII. Références

- [1] M. Dimitrievska, G. Gurieva, H. Xie, A. Carrete, A. Cabot, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, S. Schorr, V. Izquierdo-Roca, Raman scattering quantitative analysis of the anion chemical composition in kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ solid solutions, *J. Alloys Compd.* 628 (2015) 464–470. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.175>.
- [2] Y. Wei, D. Zhuang, M. Zhao, Q. Gong, R. Sun, L. Zhang, X. Lyu, X. Peng, G. Ren, Y. Wu, Effects of selenium atmosphere on grain growth for CZTSe absorbers fabricated by selenization of as-sputtered precursors, *J. Alloys Compd.* 755 (2018) 224–230.
- [3] D. Nam, A.S. Opanasyuk, P. V. Koval, A.G. Ponomarev, A.R. Jeong, G.Y. Kim, W. Jo, H. Cheong, Composition variations in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films analyzed by X-ray diffraction, energy dispersive X-ray spectroscopy, particle induced X-ray emission, photoluminescence, and Raman spectroscopy, *Thin Solid Films.* 562 (2014) 109–113. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.03.079>.
- [4] S. Schorr, G. Gurieva, M. Guc, M. Dimitrievska, A. Pérez-Rodríguez, V. Izquierdo-Roca, C.S. Schnohr, J. Kim, W. Jo, J.M. Merino, Point defects, compositional fluctuations, and secondary phases in non-stoichiometric kesterites, *J. Phys. Energy.* 2 (2019) 012002. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab4a25>.
- [5] V. Kumar, A. Dutta, U.P. Singh, Optimization of selenization parameters for fabrication of CZTSe thin film, *Superlattices Microstruct.* 144 (2020) 106578.
- [6] L. Yang, B. Kruse, Revised Kubelka–Munk theory. I. Theory and application, *JOSA A.* 21 (2004) 1933–1941.

- [7] P. Bais, M.T. Caldes, C. Guillot-Deudon, A. Renaud, M. Boujtita, S. Jobic, A. Lafond, Influence of the copper deficiency and anionic composition on band-energy diagram of bulk kesterite CZTSSe, *Mater. Res. Bull.* 139 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111285>.
- [8] V. Kumar, U.P. Singh, Formation of CZTSSe absorber layer using thiourea treatment of CZTSe, *Mater. Today Proc.* 39 (2021) 1838–1842. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.192>.
- [9] K. Wei, G.S. Nolas, Synthesis, characterization and alloying of Cu₂ZnSnQ₄ (Q=S, Se and Te) nanocrystals, *J. Solid State Chem.* 226 (2015) 215–218. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.02.027>.
- [10] H. Matsushita, T. Maeda, A. Katsui, T. Takizawa, Thermal analysis and synthesis from the melts of Cu-based quaternary compounds Cu-III-IV-VI₄ and Cu₂-II-IV-VI₄ (II = Zn, Cd; III = Ga, In; IV = Ge, Sn; VI = Se), *J. Cryst. Growth.* 208 (2000) 416–422. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00468-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00468-6).
- [11] C. Persson, Electronic and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄, *J. Appl. Phys.* 107 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3318468>.
- [12] Z. Han, N. Li, A. Shi, H. Wang, F. Ma, Y. Lv, R. Wu, One-Pot Synthesis of Cu₂ZnSnSe₄ Nanoplates and their Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity, *Nanoscale Res. Lett.* 13 (2018) 1–5. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2428-7>.
- [13] L.S. Li, N. Pradhan, Y. Wang, X. Peng, High quality ZnSe and ZnS nanocrystals formed by activating zinc carboxylate precursors, *Nano Lett.* 4 (2004) 2261–2264. <https://doi.org/10.1021/nl048650e>.

- [14] G. Marcano, C. Rincón, L.M. De Chalbaud, D.B. Bracho, G. Sánchez Pérez, Crystal growth and structure, electrical, and optical characterization of the semiconductor Cu_2SnSe_3 , *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 1847–1853. <https://doi.org/10.1063/1.1383984>.

CONCLUSION

GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les recherches menées sur les matériaux CZTSe ont montré que le procédé de synthèse joue un rôle important sur ses propriétés physicochimiques. Ces dernières dépendent de plusieurs paramètres, parmi lesquels l'écart à la stœchiométrie, le procédé de synthèse et les défauts présent dans la structure, notamment les phases secondaires (CuSe, ZnSe, SnSe₂ et Cu₂SnSe₃) qui risquent de se former au cours de la synthèse.

Au cours des travaux de ce mémoire, trois objectifs ont été tracés; la compréhension de la réactivité du sélénium avec les autres éléments présents (cuivre, zinc étain), la maîtrise du procédé de synthèse et l'élaboration d'une série de composés CZTSe et en fin l'évaluation de l'effet de l'excès de sélénium sur la composition et les propriétés (structurale et optique) des composés CZTSe.

Pour atteindre les objectifs affichés, nous avons tout d'abord rappelé, dans un chapitre introductif, l'intérêt croissant porté sur les chalcogénures et en particulier le composé Cu₂ZnSnSe₄. Nous nous sommes, ensuite, tournés vers l'élaboration des composés CZTSe, sans et avec excès, selon un protocole basé sur des travaux antérieurs de notre équipe. Les quatre composés synthétisés ont par la suite été caractérisés par trois techniques : la diffraction des rayons X, la spectroscopie RAMAN et la spectroscopie UV-Visible (réflectance- diffuse).

Les résultats ont montré que tous les composés ont une structure kèsterite de groupe d'espace I-42m, mais avec la formation de deux phases secondaires (Cu₂SnSe₃ et ZnSe). Ces deux phases présentent des diagrammes de diffraction des rayons X assez similaires à celui de la phase CZTSe, ce qui rend l'identification des phases difficile avec la diffraction des rayons X uniquement. Les résultats obtenus par la spectroscopie RAMAN ont donné des pics à 173 cm⁻¹ et 194 cm⁻¹ caractéristiques de la phase CZTSe, et à 178 cm⁻¹ et 233 cm⁻¹ correspondants à la phase Cu₂SnSe₃. Un autre pic attribué à la phase ZnSe a été enregistré à 252 cm⁻¹. L'analyse par spectroscopie UV-Visible a permis de déterminer l'énergie de la bande interdite E_g. Les énergies de gap obtenues, comprises entre 1.23 eV et 1.28 eV, sont supérieures aux celles reconnues d'après la littérature.

En perspective, il serait intéressant de compléter la caractérisation de nos échantillons avec d'autres techniques d'analyse tels que (EPMA, XRF, XPS, ... etc.), notamment pour corréler composition-propriétés. Les composés CZTSe synthétisés et caractérisés seront utilisés comme charge pour réaliser des couches minces, ceci afin d'aller plus loin dans l'étude des propriétés photovoltaïques de ses matériaux au sein d'un dispositif.