

UNIVERSITE BLIDA 1

Faculté des Sciences

Département de Physique

THESE DE DOCTORAT

En physique

En cotutelle avec

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

**DEVELOPPEMENT DE MATERIAUX MASSIFS
APPARTENANT AU SYSTEME CHALCOPYRITE
POUR DES APPLICATIONS PHOTOVOLTAÏQUES**

Par

Meftah TABLAOUI

devant le jury composé de:

M. BENTAIBA	Professeur, Université Blida 1	Président
K. ZAIDAT	Maitre de conférences (HDR), INP Grenoble	Examineur
G. NEZZAL	Professeur, USTHB	Examineur
G. BOULON	Professeur émérite, UCBL, Lyon 1	Examineur
DERBAL	Maitre de conférences (A), Université Blida 1	Directeur de thèse
K. LEBBOU	Chargé de recherche (HDR), UCBL, Lyon 1	Co-Directeur de thèse

Blida, juin 2015

ملخص

في مجال الطاقة الشمسية يمكن للمركب CZTS أن يكون حلا بديلا للمركبات الاعتيادية المستعملة على شكل شرائح رقيقة والتي تضم عناصر سامة و عالية الثمن.

عدا فجوة تعادل 1.5 eV ومعامل امتصاص يقارب 10^4 cm^{-1} ، فهو مشكل من عناصر وفيرة و غير سامة.

هذا المركب يعرف اهتماما خاصا، ومع أن مردوده التحولي وصل الى 12.6% الا انه لا يزال مجهولا من جانب تأثير خصائصه على أدائه.

الكبريت متطاير لذا من المنتظر أن يسجل فقدان في الكبريت في المركب النهائي هذا ما يجعل حتميا تكون مركبات جانبية غير مرغوبة فيها ويجعل صعبا التحكم في الفجوة الالكترونية.

مع اضافة كميات متفاوتة من الكبريت في كل مرة، و هذا في اطار هذه الرسالة، قمنا بتركيب سلسلة من المركبات لتعويض العجز في الكبريت الناتج عن التفكك الكيميائي المحتمل. قمنا بإبراز أثر الكبريت على بلورية المركب، و على نقاوته وعلى نظام ترتيب الذرات في الشبكة البلورية.

يمكن أن نجد تطبيقات عدة للمكون $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ خاصة في مجال الطاقة الشمسية و الالكترونيات الضوئي. اضافة القصدير يمكن لها تحسين حركية التفاعل و بلورية المركب النهائي. من هذا المنطلق رأينا مهمة دراسة المركب $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$.

الأشعة السينية أبانت أن هذا المركب يغير تركيبته البلورية عند استبدال القصدير بالجرمانيوم

ABSTRACT

In the photovoltaic field, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) compound is an alternative solution to substitute solar thin film based on toxically and expensive conventional materials. The gap of this material is around 1.5eV and absorption coefficient 10^{-4} cm^{-1} , in addition this material is composed of abundant and harmless elements which will strongly decrease the price of the final cell.

This material presents a particular interest and in spite of the efficiency which reached 12.6%, till now this material is not well known especially the effect of its intrinsic properties on its photovoltaic performances. Because of the sulfur volatility, it is difficult to prepare single phase compound. Also, it is difficult to surmount the formation of secondary phases which are a barrier to CZTS complete reaction allowing difficulties to fix the gap and increase the recombination of carrier.

In the frame of this PhD thesis, a series of CZTS compounds has been synthesized from solid and liquid state using an excess of sulfur to compensate its volatility and the composition change in the Cu-Zn-Sn-S equilibrium diagram. We have determined the monophased field and we have shown that it is possible to obtain a compound with high purity. By optical microscopy we have observed a granular morphology composed of polycrystalline grains and the secondary phases were rejected in the grains boundary.

The $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ (CZGS) compound can be used for photovoltaic and optoelectronic applications. The addition of tin can be a good way to improve the kinetic reaction and the crystallinity of this materials, So, it is interesting to study $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$ ($x=0$ to 1) compound. By X ray diffraction we have shown a structure transition from Kesterite (CZTS) to orthorhombic (CZGS). The $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge},\text{Sn})\text{S}_4$ compound is a solid solution with a gap miscibility between 0 and 20% of germanium

RESUME

Dans le domaine du photovoltaïque, le composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) serait une solution alternative aux composés classiques en couches minces qui sont à base d'éléments chers ou toxiques. Mise à part un gap de 1.5 eV et un coefficient d'absorption de 10^{-4} cm^{-1} , il est constitué d'éléments bénins et abondants, ce qui réduira le coût de revient de la cellule finale.

Il connaît un intérêt particulier et bien qu'il ait atteint un rendement de 12.6%, il demeure méconnu quant à l'effet de ses propriétés intrinsèques sur ses performances photovoltaïques. En raison de la volatilité du soufre, des déviations à la stœchiométrie peuvent être enregistrées rendant la synthèse d'un monophasé très difficile. Les phases secondaires sont difficilement évitables, elles constituent une barrière à la formation de la phase CZTS, ce qui rend difficile la fixation du gap et augmente le taux de recombinaison des porteurs de charges.

Dans le cadre de cette thèse, une série de composés CZTS a été synthétisée par réaction à l'état solide et liquide avec des excès en soufre pour compenser les pertes liées à la décomposition chimique et l'évolution de la composition dans le diagramme de phase Cu-Zn-Sn-S. L'effet du soufre sur la cristallinité, la pureté et l'ordre dans la maille a été mis en évidence. Le domaine monophasé a été déterminé et il a été montré qu'il est possible d'obtenir des composés de grande pureté. La morphologie par microscopie optique a révélé des polycristaux granulaires avec rejet des phases secondaires dans les joints de grains.

Le composé $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ (CZGS) pourrait trouver des applications dans le photovoltaïque et l'optoélectronique. L'ajout de l'étain pourrait sensiblement améliorer la cinétique réactionnelle et la cristallinité d'où l'intérêt d'étudier le composé $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$ ($x=0$ à 1). L'analyse cristallographique par DRX a montré une transition structurale d'une kesterite pour CZTS vers une orthorhombique pour CZGS. Le composé $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge},\text{Sn})\text{S}_4$ est une solution solide avec gap de miscibilité entre 0 et 20% de germanium.

REMERCIEMENTS

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre le Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique, l'université de Blida et l'université Claude Bernard Lyon 1.

Cette page est une modeste reconnaissance envers toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin et sans qui cette thèse n'aurait pu être réalisée.

En premier lieu je tiens à exprimer ma gratitude à mes deux directeurs de thèse, à Mourad Derbal, qui m'accueilli dans son laboratoire à l'université de Blida, pour son soutien et ses encouragements, il était toujours là et n'a ménagé aucun effort pour me faciliter la tâche, et à KheirredinneLebbou qui a accepté de m'encadrer, m'a ouvert, les portes de son laboratoire à l'ILM et a mis tous les moyens à ma disposition pour que je travaille dans les meilleures conditions, son expérience et ses conseils avisés m'ont été d'un apport considérable et je ne saurais le remercier pour sa présence scientifique et humaine pendant les séjours que j'ai effectués à Lyon.

Mes sincères remerciements vont à M. Mustapha Bentaiba, professeur à l'université de Blida¹ d'avoir accepté de présider mon jury de thèse, et à Mme GhaniaNezzal, professeur à l'USTHB Alger et M. Kader Zaidat, maître de conférences à l'INP Grenoble de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail. Je remercie également M. Geroge Boulon, professeur à l'ILM-Lyon¹, de faire partie de mon jury.

Je dois un merci spécial à Monsieur Kader Zaidat de m'avoir approvisionné en métaux très purs pour le besoin de mes synthèses, et pour la célérité avec laquelle il répondait.

Il m'est impossible d'oublier la disponibilité et l'aide précieuse d'Omar Benamara, et surtout pas les discussions riches que nous menions autour du café au laboratoire, qu'il reçoive ma profonde gratitude.

Il m'est agréable de reconnaître l'appui de mes collègues et amis au CRSTE à travers la sympathie et l'encouragement qu'ils m'ont réservés, je suis ravi d'être parmi vous et je vous adresse toute mon amitié.

Enfin, ma profonde reconnaissance ira à ma famille, mon frère et mes sœurs ainsi qu'à toute ma famille, et particulièrement à ma mère et la petite Lyna. Je dédie exceptionnellement cette thèse à mon regretté père, que Dieu ait son âme.

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLES DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION

GENERALE.....12

1. ETAT DE L'ART

1.1. Introduction au photovoltaïque.....16

1.2. Principe de la conversion.....19

1.3. Les matériaux photovoltaïques.....21

1.3.1. Le silicium cristallin.....22

1.3.2. Le silicium amorphe.....23

1.3.3. Le tellure de cadmium.....23

1.3.4. Le di-séléniure de cuivre et d'indium CIS et CIGS.....23

1.4. Le besoin d'un nouveau matériau CZTS.....24

1.4.1. Introduction.....24

1.4.2. Propriétés de CZTS.....27

1.4.3. Diagramme de phase.....32

1.4.4. Conclusion.....35

Références

2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1. Introduction.....41

2.2. Méthode de synthèse de CZTS par réaction à l'état solide.....41

2.2.1. Eléments de départ.....42

2.2.2. Préparation des compositions.....44

2.2.3. Traitement thermique.....47

2.3. Techniques de caractérisation.....51

2.3.1. Diffractions des rayons X.....51

2.3.2. Spectroscopie Raman.....55

2.3.3. Analyse morphologique.....	58
Références	
3. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	
3.1. Introduction.....	61
3.2. Protocole de synthèse de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	62
3.3. Analyse des lingots obtenus.....	65
3.4. Caractérisation structurale.....	67
3.5. Analyse de la structure par spectroscopie Raman.....	74
3.5.1. Effet du Laser sur la transition kesterite ordonnée-kesterite	
Désordonnée.....	77
3.6. Conclusion.....	80
Références	
4. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{GeSn})\text{S}_4$	
4.1. Introduction.....	83
4.2. Propriétés de $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$	83
4.2.1. Diagramme de phase.....	84
4.3. Synthèse de $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$	85
4.4. Etude de la structure.....	86
4.5. Analyse de la structure par spectroscopie Raman.....	45
4.6. Discussion.....	95
4.7. Conclusion.....	97
Références	
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....	100

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1. Evolution de la capacité photovoltaïque mondiale cumulée installée 2000-2012 (MW)	17
Figure 1.2. Evolution de la capacité photovoltaïque globale annuelle installée 2000-2012 (MW)	18
Figure 1.3. Capacité photovoltaïque globale annuelle cumulée à l'horizon 2030	18
Figure 1.4. Absorption d'un photon par un semi-conducteur. (a) avant l'absorption l'électron est à l'état fondamental dans la bande de valence. (b) après l'absorption l'électron est transféré dans la bande de conduction	19
Figure 1.5. Jonction p-n, création d'une zone de charge	20
Figure 1.6. Dispositif photovoltaïque à couches minces CZTS	21
Figure 1.7. Abondance des éléments dans la croûte terrestre	24
Figure 1.8. Coût minimum de la matière première dans les technologies Photovoltaïques	25
Figure 1.9. Evolution du record de conversion de CZTS	26
Figure 1.10. Structures cristallines de CIGS et CZTS	28
Figure 1.11. Positions des atomes dans la maille kesterite (a) et la maille Stannite (b)	29
Figure 1.12. Empilement dans les trois structures : (a) kesterite, (b) kesterite désordonnée, (c) stannite	30
Figure 1.13. Diagramme de phase du système Cu-Zn-Sn-S	32
Figure 1.14. Diagramme de phase pseudo-ternaire $\text{SnS}_2\text{-Cu}_2\text{S-ZnS}$	33

Figure 1.15. Système ternaire Cu-Zn-Sn, coupe à 400°C	33
Figure 1.16. Domaine de compositions particulières dans le système Cu-Zn-Sn	34
Figure 2.1. Métaux de grande pureté utilisés pour la synthèse des échantillons	43
Figure 2.2. Appareil de nettoyage à ultrasons	43
Figure 2.3. Mélange de Cu, Zn, Sn et S pressé sous forme de pastille	45
Figure 2.4. Presse hydraulique utilisée pour le compactage des mélanges	46
Figure 2.5. Ampoules scellés sous vide contenant des échantillons CZTS	46
Figure 2.6. Diagramme de phase Cu-S	48
Figure 2.7. Diagramme de phase Sn-S	48
Figure 2.8. Diagramme de phase Zn-S	49
Figure 2.9. Profile thermique de synthèse de la phase CZTS	51
Figure 2.10. Faisceau de rayons X diffracté par une famille de plans hkl	52
Figure 2.11. Schéma d'installation d'un diffractomètre Bruker D8 Advance	52
Figure 2.12. Photographie d'un diffractomètre Bruker D8	54
Figure 2.13. Broyeur à bille	54
Figure 2.14. Types de diffusion Raman	56
Figure 2.15. Schéma de principe d'un spectromètre Raman	57
Figure 2.16. Microspectromètre Jobin-Yvon ARAMIS	57
Figure 2.17. Microscope optique Leica	58
Figure 2.18. Microscope électronique à balayage G2pro	58
Figure 3.1. Ampoule en quartz scellée sous vide contenant une charge CZTS	62
Figure 3.2. Condensation du soufre dans le réacteur	64

Figure 3.3. Ampoule après synthèse de l'échantillon E8 (12% d'excès de soufre)	66
Figure 3.4. Lingots CSTZ obtenus à partir de faibles excès de soufre	65
Figure 3.5. Lingots CSTZ obtenus à partir d'importants excès de soufre	66
Figure 3.6. : Evolution de la perte en masse en fonction des excès de soufre	66
Figure 3.7. Spectres de diffractions des rayons X de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en fonction du soufre en excès. a : 0% S, b : 3% S, c : 4% S, d : 6% S, e: 8%S, f : 9% S, g : 11% S,h : 12% S, i: 15% S et j: 20% S	67
Figure 3.8. Evolution du volume de la maille en fonction du soufre en excès	70
Figure 3.9. Evolution de la masse volumique en fonction du soufre en excès	70
Figure 3.10. Images prises par microscope optique des lingots de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ polis sans attaque chimique pour différent excès de soufre a : 0%, b :3%, c : 4%, d : 6%, e : 8%, f : 9%, g : 11%, h : 12%, i : 15%, j : 20%	71
Figure 3.11. Images prises MEB des lingots de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ polis sans attaque chimique pour différent excès de soufre a : 0%, b :3%, c : 4%, d : 6%, e : 8%, f : 9%, g : 11%, h : 12%, i : 15%, j : 20%	72
Figure3.12. Morphologie de deux lingots CZTS 3% d'excès de soufre, (b) 12% d'excès de soufre	73
Figure 3.13. Spectres Raman en fonction de l'excès du soufre	76
Figure 3.14. Spectres Raman d'un échantillon CZTS ordonné pour différentes puissances d'excitation, $I_0=5$ mW	78
Figure 4.1. Coupe à 400°D du système $\text{Cu}_2\text{S-ZnS-GeS}_2$: (1) domaine monophasé, (2) domaine biphasé et (3) domaine triphasé	85
Figure 4.2. Ampoules avec charges (a) Ampoule après synthèse (b et d) Lingot final obtenu (c)	86
Figure 4.3. Spectres de diffraction des rayons X de $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$ pour différentes compositions en germanium	87

Figure 4.4. Spectres de diffraction des rayons X de $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$ pour différentes compositions en germanium au voisinage des pics (002), (113) et (040)	89
Figure 4.5. Les paramètres maille a,b,c et le volume V de la maille de $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$ en fonction de la composition en germanium	90
Figure 4.6. Images prises par microscope optique (colonne de gauche) et par MEB (colonne de droite) des lingots de $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$ polis sans attaque chimique pour différentes composition de germanium	91
Figure 4.7. Spectres Raman du système $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$ en fonction de la composition en germanium	93
Tableau 1.1. Energie de gap du composé CZTS	31
Tableau 1.2. Phases secondaires qui risquent de se former pour des compositions spécifiques	35
Tableau 2.1. Données physiques des différents éléments utilisés	44
Tableau 3.1. Rapports stœchiométriques atomique et massique	63
Tableau 3.2. Echantillons synthétisés	63
Tableau 3.3. Analyse quantitative des phases existantes en fonction de la concentration initiale du soufre	68
Tableau 3.4. Analyse chimique ICP de deux échantillons solidifiés à partir de 3% et 12% d'excès de soufre	74
Tableau 3.5. Pics Raman et symétrie de CZTS	75
Tableau 4.1. Positions des pics Raman du composé $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	92
Tableau 4.2. Positions des pics principaux dans le système Raman du composé $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$ en fonction de la concentration du germanium	95

INTRODUCTION GENERALE

Depuis que le premier panneau photovoltaïque a été fabriqué en 1954 par les laboratoires américains Bell, le développement du photovoltaïque est resté dans son stade primaire à part quelques applications isolées notamment l'équipement des satellites par des panneaux solaires et certaines habitations éloignées des centrales d'énergie habituelles. Les raisons du manque d'intérêt pour une telle énergie sont évidentes, il s'agit d'une énergie, certes relativement propre, mais encombrante et surtout chère de façon à ne pas avoir pu concurrencer les énergies classiques alors utilisées.

Néanmoins, les deux dernières décennies ont vu cet intérêt grandir d'une façon remarquable, les facteurs qui ont contribué à cette évolution sont divers, les prix des énergies fossiles (pétrole, charbon, gaz...) ne cessent de croître, et plus encore, la production de ces énergies et les réserves mondiales n'arrivent plus à suivre les besoins mondiaux en énergie (domestique et industrielle) qui ne cessent de croître, notamment dans les pays émergents comme la Chine. En effet selon une étude récente du géant pétrolier BP, la consommation mondiale d'énergie augmenterait de 41% entre 2012 et 2035, augmentation tirée principalement par les pays émergents, Chine et Inde en tête.

Selon toujours la même source, les énergies renouvelables connaîtront une progression remarquable pour passer de 2% du marché actuel à 7% en 2035.

En conséquence, une prise de conscience s'est vue naître à tous les niveaux des sociétés quant à la nécessité de trouver d'autres sources d'énergie alternatives et renouvelables. En outre, le réchauffement climatique, qui serait dû essentiellement à l'émanation des gaz à effet de serre, vient encore accentuer les exigences des opinions public et officielle, cela a été concrétisé à l'échelle internationale par le protocole de Kyoto.

Toutes ses considérations ont ouvert d'autres horizons et ont laissé surgir d'autres sources d'énergie alternatives. Parmi ces dernières le solaire, essentiellement le photovoltaïque, qui est la source la plus prometteuse de toutes.

Le soleil est inépuisable et plus que la moitié du globe est ensoleillée durant toute l'année. Théoriquement il peut couvrir tous les besoins de la terre en énergie. Toutefois le photovoltaïque n'a pas encore atteint le stade de vulgarisation qu'espèrent les chercheurs et les parties concernées, toutefois, l'électricité photovoltaïque est encore plus chère que celles conventionnelles.

En couches minces, trois technologies existent actuellement à l'échelle industrielle : le silicium amorphe (a-Si), le tellure du cadmium (CdTe) et le CIGS. Cette dernière a atteint des rendements intéressants comparables à ceux du silicium poly-cristallin mais son développement s'est vu entraver par deux obstacles majeurs, le sélénium est toxique et l'indium est un élément rare, sa rareté s'accroît d'année en année et il pourrait même s'épuiser d'ici à 10-20 ans, ce qui a fait exploser son prix.

Par conséquent, davantage de travaux de recherche sont à mener pour augmenter le rendement et réduire le prix de la cellule afin de la rendre concurrente et plus attractive. Un tel développement doit s'intéresser à la fois aux techniques de fabrication des dispositifs (cellules et panneaux solaires) et aux matériaux mis en jeu. Le challenge majeur actuel est de trouver des matériaux abondants et non toxiques.

Parmi les matériaux alternatifs, un intérêt particulier a été porté au composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, communément connu sous l'appellation CZTS. Alors qu'il est connu depuis plus d'une trentaine d'années, ce matériau n'a connu d'études sérieuses que depuis une décennie. C'est un semi-conducteur à base de cuivre, zinc, étain et soufre, des éléments abondants et non toxiques. Il a un gap direct de 1.5 eV, optimal pour la conversion et un très grand coefficient d'absorption dépassant 10^4 cm^{-1} .

Bien qu'il soit récemment nouveau, ses propriétés intéressantes ont suscité un engouement grandissant des chercheurs et scientifiques et les résultats ne se sont pas faits attendre, un record de 9.7% a été ainsi enregistré par IBM, de telles performances l'ont mis à la première place des matériaux du futur. Cependant, ce composé demeure méconnu, notamment de point de vue de l'influence de la cristallinité sur ses performances photovoltaïques et surtout l'influence du soufre,

élément clé dans le composé, sur la cinétique de formation de la phase $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ainsi que sur sa pureté. Les difficultés de la synthèse de ce composé sont les multiples phases secondaires qui se forment en même temps et qui entravent d'une façon remarquable l'amélioration du rendement de conversion. De ce fait, il est indispensable de maîtriser tous les paramètres de synthèse pour éviter ou limiter la formation de telles phases parasites.

L'objectif de cette thèse est de contribuer au développement de cette nouvelle famille de matériaux à travers la compréhension des mécanismes de formation de la phase CZTS. Cela se fait au préalable par la maîtrise des conditions optimums de la synthèse de ce matériau par réaction à l'état solide sous atmosphère contrôlée, l'étude de ses propriétés physicochimiques par différentes techniques de caractérisation pour la détermination des paramètres cristallographiques, l'étude des microstructures et la texture des cristaux et enfin par l'étude de l'influence du soufre sur la pureté et la qualité du matériau.

Ce manuscrit se scinde en quatre chapitres et une conclusion : Dans le premier chapitre on exposera brièvement l'effet photovoltaïque, son principe de fonctionnement, les différents matériaux photovoltaïques et les motivations quant au recours au composé CZTS proposé dans le cadre de cette thèse.

Le deuxième chapitre sera consacré au mode opératoire, aux conditions expérimentales ainsi qu'aux techniques de caractérisation des matériaux.

Dans le troisième chapitre nous présenterons les résultats obtenus des travaux menés avec les interprétations et les discussions.

Le quatrième chapitre traitera de la substitution du germanium à l'étain et de son influence sur les propriétés structurales et vibrationnelles de $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$.

Enfin, dans la partie conclusion, nous résumerons les résultats les plus remarquables que nous avons obtenus et les perspectives proposées pour la suite de notre travail.

Chapitre 1

Etat de l'art

1.1. Introduction au photovoltaïque

La définition la plus générale de l'effet photovoltaïque est la conversion directe de la lumière en électricité. Le terme « cellule photovoltaïque » désigne un dispositif qui convertit l'énergie lumineuse en énergie électrique. Dans le cas où la lumière incidente provient du soleil, on adopte plutôt le terme « cellule solaire ».

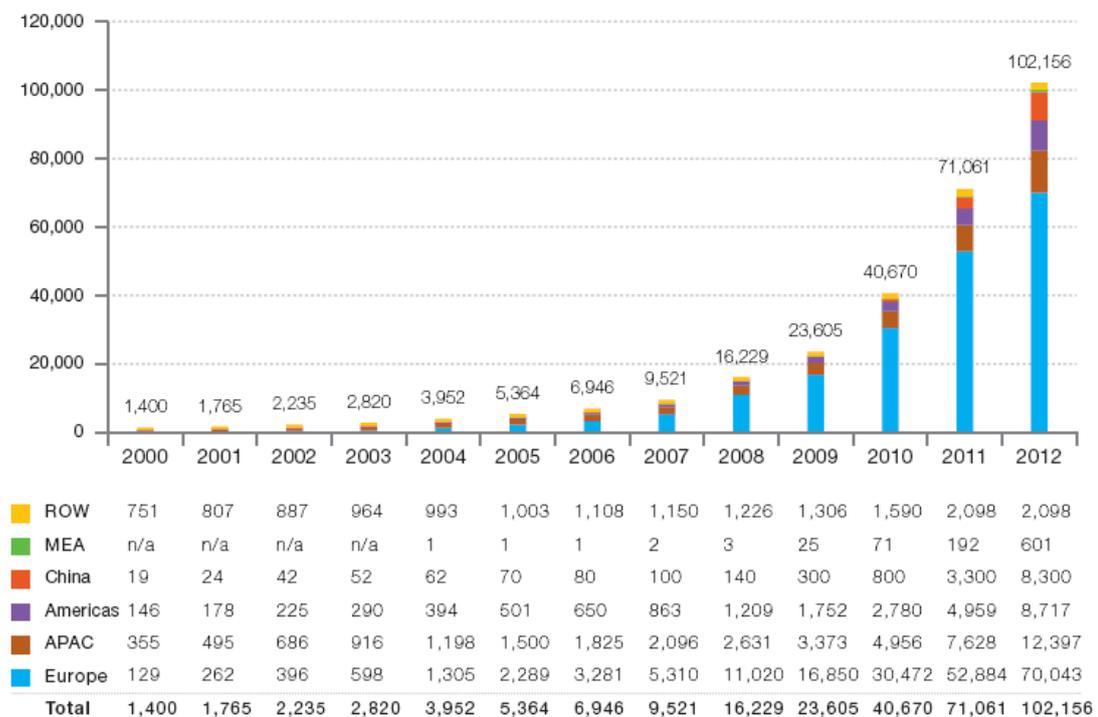
L'effet photovoltaïque a été observé pour la première fois par le physicien Alexandre Edmond Becquerel en 1839. En immergeant deux électrodes métalliques dans un électrolyte acide et en exposant le tout au soleil il a remarqué qu'un courant électrique se crée, phénomène qu'il n'a pas pu expliquer et la physique susceptible de l'expliquer a demeuré méconnue jusqu'à 1905 où Albert Einstein, par sa théorie sur l'effet photoélectrique, a pu proposer une explication du phénomène, ce qu'il lui a valu en 1921 le prix Nobel de physique. Sa théorie a été prouvée par les travaux expérimentaux de Robert Millikan en 1916.

En 1877, l'américain Charles Fritts a fabriqué la première cellule solaire en couvrant du sélénium par une fine couche d'or. Bien que le rendement du dispositif obtenu n'ait pu dépasser 1 % ne permettant pas ainsi l'utilisation des cellules d'un tel rendement, ces travaux étaient le déclenchement de l'ère photovoltaïque et des améliorations du rendement ont été enregistrées par l'utilisation de nouveaux matériaux semi-conducteurs à savoir le séléniure de cadmium, le germanium et le silicium qui est devenu rapidement le matériau dominant.

En effet, les cellules les plus performantes ont été obtenues à base de silicium en 1954 par les américains C. S. Fuller, G. L. Pearson et M. B. Prince, avec des rendements de 6% pour arriver ultérieurement à 11%. Ces dernières cellules ont été d'un grand secours pour l'armée américaine quand elle a mis sur orbite le satellite « Vanguard ». Ils ont pu ainsi rester en contact régulier pendant des années avec le satellite après que les batteries préalablement conçues pour la mission aient lâché.

A travers vingt années de développement, l'année 2012 a été remarquable pour le photovoltaïque puisque la production mondiale en énergie solaire a dépassé le seuil de 100 GW contre 1500 MW en 2000 (figure 1.1).

En termes de puissance électrique cette quantité équivaut à 110 TWh, ce qui peut subvenir aux besoins énergétiques annuels de 30 millions de foyers. En douze ans, la puissance mondiale cumulée s'est vu multiplier par quarante, résultat atteint essentiellement dans les trois dernières années grâce à un rythme d'installations de nouvelles capacités en nette croissance, il avoisine les 40% en 2012 (figure 1.2).



ROW: Rest of the World. MEA: Middle East and Africa. APAC: Asia Pacific.

Figure I.1 : Evolution de la capacité photovoltaïque mondiale cumulée installée 2000-2012 (MW).

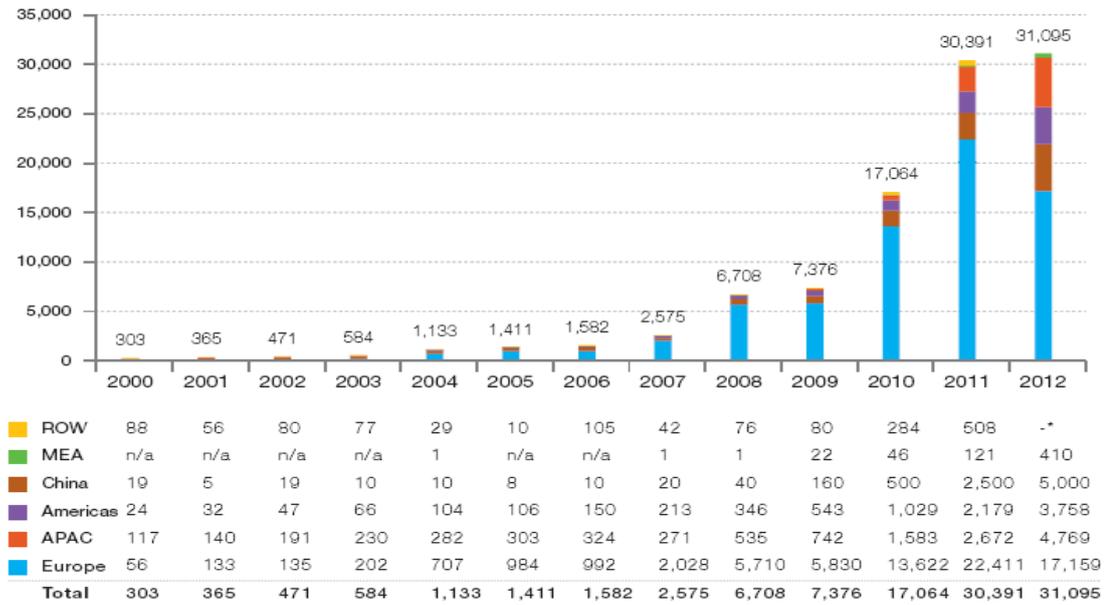


Figure 1.2 : Evolution de la capacité photovoltaïque globale annuelle installée 2000-2012 (MW).

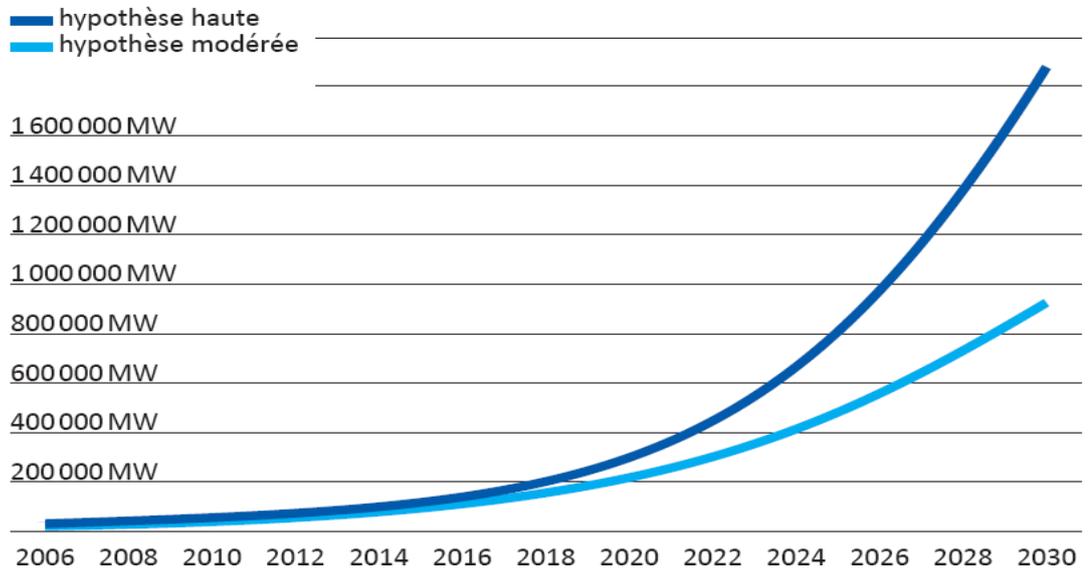


Figure I.3 : Capacité photovoltaïque globale cumulée à l’horizon 2030.
Source : Association européenne du photovoltaïque.

Tous ses efforts restent malheureusement insuffisants car la part du solaire n'est que 2% dans l'ensemble des énergies conventionnelles. Néanmoins, selon les statistiques, ces efforts seront encore plus soutenus dans l'avenir (figure 1.3).

1.2. Principe de la conversion

L'effet photovoltaïque est propre aux semi-conducteurs et apparaît lorsque la lumière est absorbée par un semi-conducteur. Lorsqu'un photon tombe sur un dispositif PV, trois phénomènes peuvent en résulter. Le photon peut être absorbé par le matériau, réfléchi ou transmis dans le dispositif. Dans les deux premiers cas, aucun courant n'est généré, par contre dans le cas de l'absorption du photon, il a de grandes chances de rencontrer un électron et de le faire passer de la bande de valence vers la bande de conduction créant ainsi une paire électron-trou (figure 1.4). Seuls les photons dont l'énergie est supérieure ou égale au gap du semi-conducteur sont capables de créer de telles paires.

Si le gap est trop faible, une grande partie de photons sera capable de créer des paires électrons-trous donnant naissance un courant électrique important mais une faible différence de potentiel dans la cellule solaire. Par contre dans le cas où le gap est élevé, le courant sera faible mais la différence de potentiel sera importante.

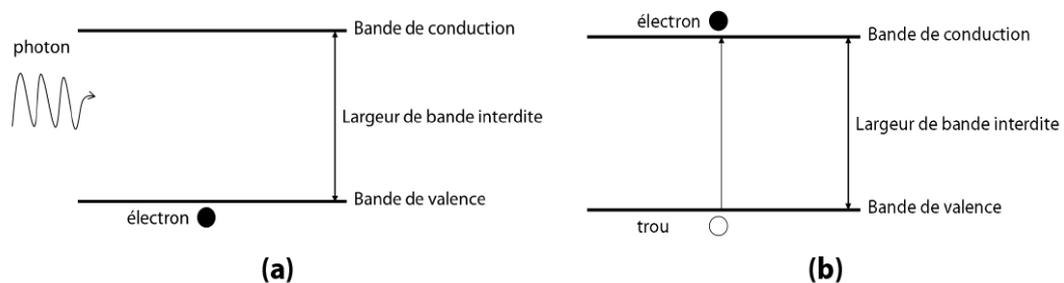


Figure 1.4 : Absorption d'un photon par un semi-conducteur. (a) avant l'absorption l'électron est à l'état fondamental dans la bande de valence. (b) après l'absorption l'électron est transféré dans la bande de conduction.

L'expérience a montré que pour convertir la lumière dont les photons ont une énergie comprise entre 1 et 3 eV, le gap optimum pour un maximum de conversion est de 1.55 eV.

La durée de vie des paires électrons-trous créées est très courte, les électrons libres et les trous se recombinent rapidement pour dissiper le surplus d'énergie sous formes de photons ou de phonons. Pour que les porteurs de charges participent à la création d'un courant électrique il faut minimiser au maximum la recombinaison.

Cela se fait pratiquement par création d'une jonction p-n. Si on met en contact deux semi-conducteurs dopés respectivement p et n, sous l'effet de la lumière, les porteurs de charges créés vont diffuser de part et d'autre jusqu'à l'établissement de l'équilibre créant une zone appelée « zone de charge d'espace ». Le champ électrique induit dans cette zone va séparer les électrons des trous, interdisant ainsi la recombinaison. De cette façon, une force électrique est créée et peut alimenter un circuit extérieur (figure 1.5).

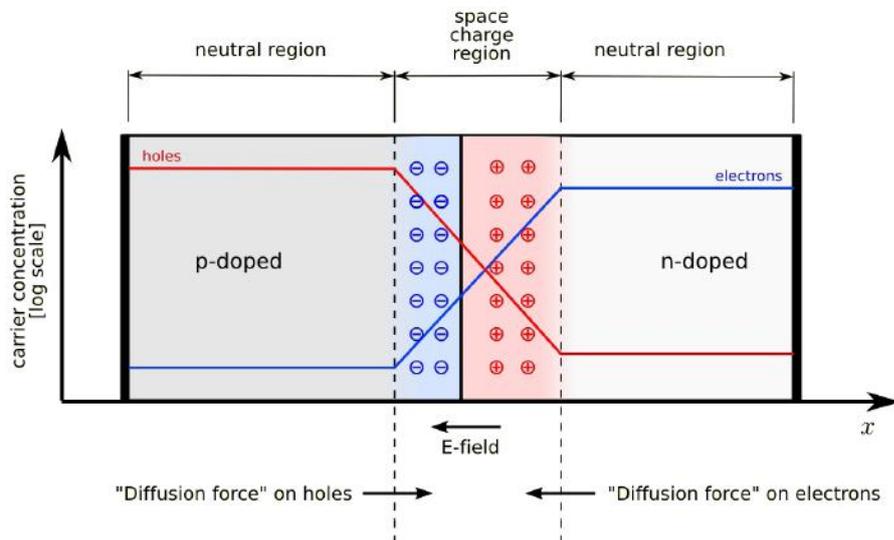


Figure 1.5 : Jonction p-n, création d'une zone de charge d'espace.

Introduit dans un dispositif sous forme de couche, CZTS forme une hétérojonction avec une autre couche en ZnS de type n, dans le cas de la technologie CIGS on utilise plutôt une couche en CdS mais avec CZTS il s'est avéré qu'on peut éviter le cadmium toxique et remplacer la couche CdS par une couche ZnS.

La figure 1.6 illustre un dispositif type en CZTS.

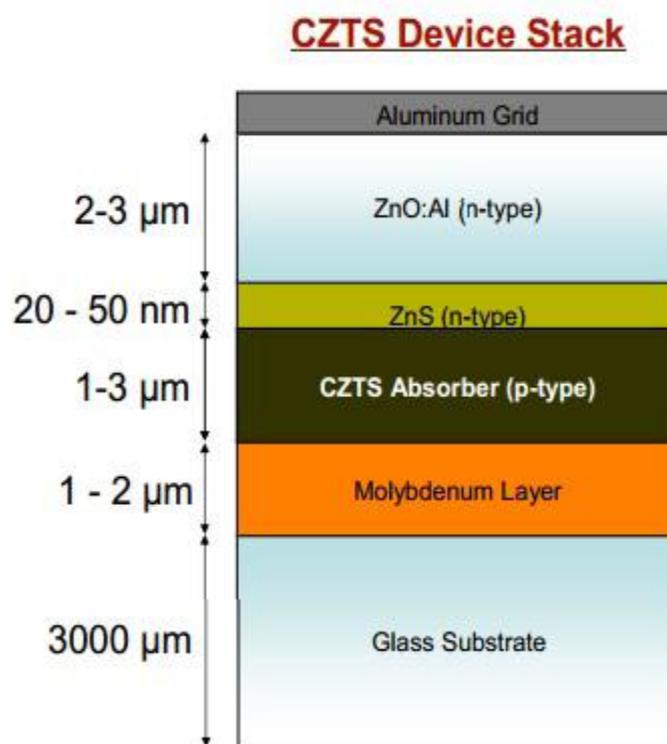


Figure 1.6 : Dispositif photovoltaïque à couches minces CZTS
[Vardaan-08]

1.3. Les matériaux photovoltaïques

Depuis la découverte en 1957 des propriétés photovoltaïques du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), le silicium cristallin est resté le semi-conducteur le plus connu, tant dans ses caractéristiques atomiques que dans son usinage pour la production à grande échelle. Il présente différents avantages ; il est abondant, peut être facilement extrait et peut se doper facilement. Cependant, l'inconvénient

le plus compromettant c'est son gap qui est indirect (1.12 eV), entraînant une absorption plus faible qu'avec un matériau à gap direct. De plus, la largeur de la bande interdite n'est pas la mieux adaptée au spectre solaire (entre 1.5 et 1.7 eV).

1.3.1. Silicium cristallin

Le silicium cristallin est le matériau le plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque. Il en existe trois types :

- Le silicium monocristallin de très grande pureté élaboré souvent par le procédé de tirage Czochralski (CZ) ou par purification par fusion de zone. Il est obtenu sous forme de lingots qu'il faut découper par la suite en plaquettes de 300 μm d'épaisseur, ce qui entraîne des pertes pouvant atteindre facilement 50%. Un rendement de 18% [Ricaud-97] est obtenu mais il reste très coûteux.
- Le silicium polycristallin est moins raffiné que le premier. Il est souvent obtenu par solidification unidirectionnelle. Les cellules fabriquées sont moins rentables (15%) [Lelievre-07], mais avec un coût plus faible que le précédent.
- Le silicium en ruban est produit en procédant à passer un ruban en carbone dans un bain de silicium [Szlufcik-02], un film de silicium polycristallin se dépose donc sur le ruban par adhérence. Après avoir brûlé le carbone, des plaques de silicium de moins de 200 μm sont obtenues. Cette méthode nécessite d'être développée, car le silicium obtenu ne présente pas une grande qualité (cristallisation moins bonne, non uniformité de la surface, purification moins poussée). Notons aussi que le rendement des cellules issues de cette technique est au voisinage de 14%.

Malgré son succès remarquable, des limitations sont à prévoir à moyen terme, ceci est dû à plusieurs raisons, on en cite les plus importantes :

- Indisponibilité de la matière de base en quantité suffisante pour être compatible avec les décroissances de prix attendues. Le silicium lui-même est abondant mais son raffinage est très coûteux. En raison de sa grande consommation d'énergie, l'offre en silicium grade solaire ne suit pas la demande.

- Un gap légèrement trop faible pour le spectre solaire et le caractère indirect des transitions. Ceci est lié au faible coefficient d'absorption.

1.3.2. Le silicium amorphe

Il s'agit du silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H) déjà cité. Son avantage est son dépôt à basse température (PECVD), donc pas plus qu'un simple substrat en verre est nécessaire. Grâce à une meilleure absorption, on a pu atteindre un rendement de 8% [Kaminski-97] dans des photopiles industrielles (13% dans des laboratoires).

L'obstacle majeur qui entrave l'utilisation de cette technique est la dégradation accentuée des cellules suite à la libération de l'hydrogène.

1.3.3. Le tellure de cadmium CdTe

Le tellure de cadmium a connu un grand développement dans les technologies photovoltaïques en couches minces, notamment par la société américaine First Solar. Même avec une bande interdite adéquate et un assez bon rendement, respectivement de 1.45 eV et de 16% [Sinton-99], à cause de sa toxicité, son développement est pratiquement abandonné. Sauf aux USA où sa production est encore d'actualité mais avec une certaine réticence de l'administration de santé et de sécurité professionnelle (OSHA) qui a régulé le recours à cette technologie.

D'un point de vue technique, à cause des lacunes Cd, on ne sait toujours pas contrôler le dopage de type p du CdTe naturellement de type n. On doit donc ajouter une couche de ZnTe de type P, ce qui complique davantage le procédé.

1.3.4. Le di-séléniure de cuivre et d'indium CIS et CIGS

Le composé, à base de cuivre (Cu), de gallium (Ga), d'indium (In) et de sélénium (Se), de formule générale $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ (avec x compris entre 0 et 1), noté CIGS, est un semi-conducteur à bande interdite directe, dont la largeur varie entre 1 eV (CIS) et 1.7 eV (CGS). Il a un coefficient d'absorption exceptionnel qui dépasse 10^5cm^{-1} pour un gap de 1.5 eV [Stanbery-02]. Il est naturellement de type p et souvent utilisé avec le sulfure de cadmium, qui est lui de type n, pour former la jonction p-n. Il est considéré parmi les matériaux les plus prometteurs et un

rendement de conversion record de 19% a été obtenu [Ramanathan-03]. Malheureusement le cadmium est connu par sa toxicité et l'indium devient de plus en plus cher et rare, en 2011 son prix a augmenté de 25% pour atteindre 960 dollars [UCGS-12].

1.4. Le besoin d'un nouveau matériau CZTS

1.4.1. Introduction

De par son rendement intéressant, la technologie CIGS en couches minces est bien placée, néanmoins son succès risque d'être freiné à cause du prix élevé de l'indium, d'où le recours à un nouveau composé « émergent » $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ communément appelé CZTS. C'est un matériau connu depuis 1967 mais abandonné pour son rendement de conversion insuffisant.

Cependant, depuis un peu plus d'une décennie il a connu un intérêt grandissant de la part des chercheurs et des industriels. Le cuivre, le zinc, l'étain et le soufre sont abondants, ce qui mettrait ce composé à l'abri des contraintes économiques (figure 1.7). En absorbeur, il est déposé en couche de de quelques micromètres [Quijie-12, Et-09] alors que les absorbeurs traditionnelles nécessitent des couches plus épaisses. En termes de prix, Wadia et al. [Wadia-09] ont calculé le coût minimal de matière première pour chaque technologie photovoltaïque. La figure 1.8 montre que le coût de la matière première pour la technologie CZTS est beaucoup plus bas que les trois technologies existantes.

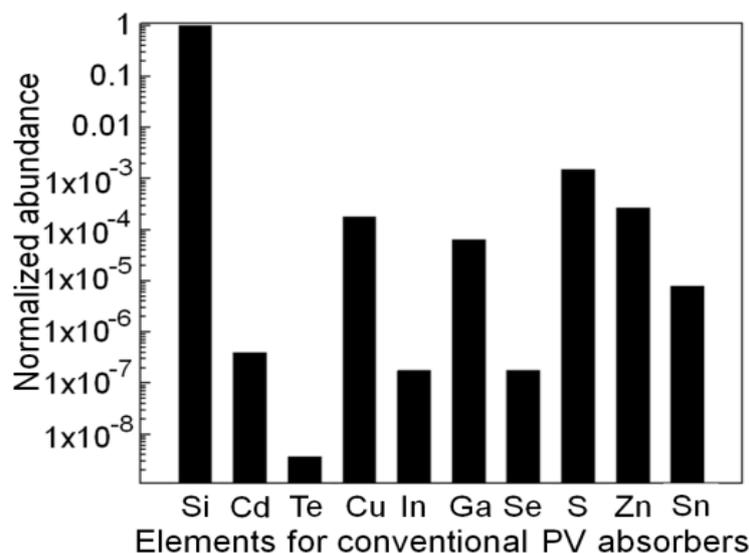


Figure 1.7 : Abondance des éléments dans la croûte terrestre.

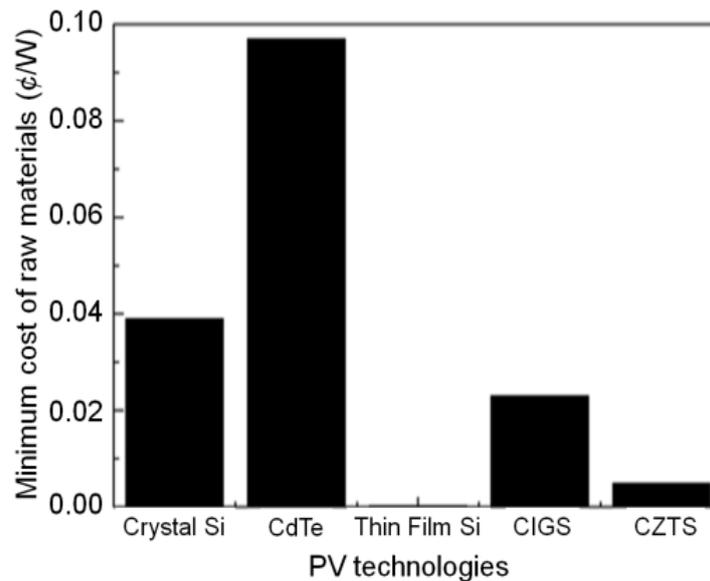


Figure 1.8 : Coût minimum de la matière première dans les technologies photovoltaïques [Wadia-09].

L'effet photovoltaïque de CZTS a été rapporté la première fois en 1988 où Ito et Nakazawa de l'université Shinshu au Japon ont réalisé une hétérojonction entre CZTS et une couche d'oxyde de zinc et de cadmium (CTO) sur un substrat en inox [Ito-88]. Ils ont mesuré une tension de circuit ouvert de 165 mV et ont estimé le gap à 1.45 eV ce qui est idéal pour l'absorption du rayonnement solaire [Ito-88]. En 1996, Katagiri et al. du collège national de technologie de Nagaoka au Japon ont publié les premiers résultats d'un dispositif CZTS en couches minces, la cellule formée de couches de ZnO :Al/CdS/CZTS/Mo déposées successivement sur une lame en verre sodo-calcique, a donné une tension de circuit ouvert de 400 mV et un rendement de 0.66% [Katagiri-96]. Peu après (en 1997), en Allemagne, Friedlmeir et al. ont rapporté un rendement de 2.3% et une tension de court-circuit de 470 mV [Friedlmeir-97].

Les études de Katagiri et al. ont apporté beaucoup d'améliorations à leurs études pour enregistrer des rendements intéressants, 2.63% en 1999 [Katagiri-99] et 5.45% en 2003 [Katagiri-03]. Le mérite dans l'amélioration du rendement revient

à l'usage d'un réacteur en acier et une pompe à vide turbo, ce qui a permis d'atteindre des vides poussés et éviter ainsi toute contamination.

Depuis 2010, le rendement a connu d'autres améliorations, on note 9.6% en 2010 pour des cellules CZTSSe [Todoro-10] et récemment 10.1% pour des cellules de même type CZTSSe qui représente le record actuel [Barkhousse-12].

La figure 1.9 illustre l'évolution du rendement de conversion depuis les premières cellules fabriquées. La progression importante du rendement est aisément visible.

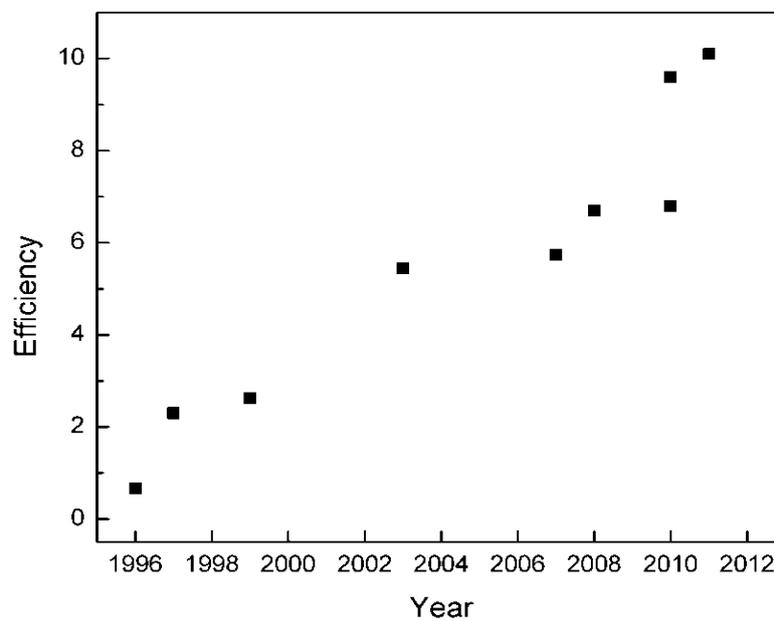


Figure 1.9 : Evolution du record de conversion de CZTS.

1.4.2. Propriétés de CZTS

1.4.2.1. Propriétés structurales.

La famille des composés $A_2^I B^II C^{IV} X_4^{VI}$ (A= Cu, B=Zn, Fe, C=Sn, et X=S, Se) cristallisent dans deux structures tétraogonales : la kesterite et la stannite [Hall-78] qui dérivent de la structure chalcopirite (CIGS). Le gallium et l'indium sont substitués par le zinc et l'étain (figure 1.10). Les anions dans ses deux structures suivent un arrangement de type cubique compact ou les cations occupent la moitié des sites tétraédriques. De ce fait, les deux structures sont liées mais de différents groupes d'espace, respectivement $I\bar{4}$ et $I\bar{4}2m$, selon l'ordre d'empilement des cations Cu^+ , Zn^{2+} et Sn^{4+} (figure 1.11). En effet, dans la structure kesterite les couches des cations CuSn, CuZn, CuSn et CuZn s'alternent à $z=0, 1/4, 1/2$ et $3/4$ respectivement permettant aux atomes de cuivre d'occuper les positions 2a (0,0,0) et 2d (0,1/2,3/4) et aux atomes de zinc les positions 2c (0,1/2,1/4), alors que dans la structure stannite les couches ZnSn et Cu_2 s'alternent mutuellement où les atomes de zinc se positionnent en 2a (0,0,0) et ceux de cuivre en 4d (0,1/2,1/4). En ce qui concerne les atomes d'étain, ils occupent les mêmes positions dans les deux structures, à savoir 2b (0,0,1/2). Les anions, eux, s'empilent dans le plan miroir (110) dans les sites 8g (x,y,z) pour la structure kesterite et dans les sites 8i(x,x,z) pour la structure stannite.

Dans son état naturel, CZTS cristallise dans la structure kesterite [Hall-75]. Cela a été confirmé par des calculs qui ont montré que la structure kesterite a la plus faible énergie par rapport à la structure stannite. Toutefois, la différence entre les deux énergies est très faible, elle serait de 3.4, 3 et 1.3 meV/atome [Chen-09-2][Paier-09].

Dans la réalité, l'arrangement des atomes dans la structure kesterite peut ne pas suivre cet ordre d'empilement, et dans cette structure certaines modifications [Paier-09] peuvent donner naissance à d'autres groupes d'espaces (dérivés), $P\bar{4}2c$, $P\bar{4}2_1c$ et $P2$. Ces modifications sont liées exclusivement aux ions des cations dans le sous-réseau où le cuivre et le zinc, de tailles comparables, s'échangent de positions suivant trois cas :

- Un échange qui se fait dans la couche $z=1/4$ impliquant le groupe d'espace $P\bar{4}2c$.
- Un échange entre les atomes de cuivre et de zinc de couches différentes qui donne naissance à deux nouvelles couches complètes de cuivre et de zinc à $z=1/4$ et $z=3/4$ respectivement. Cet échange implique le groupe d'espace $P\bar{4}2_1c$
- Un dernier cas où le cuivre situé à $z=1/2$ prend la place du zinc situé à $z=3/4$. Il s'agit du groupe d'espace $P2$.

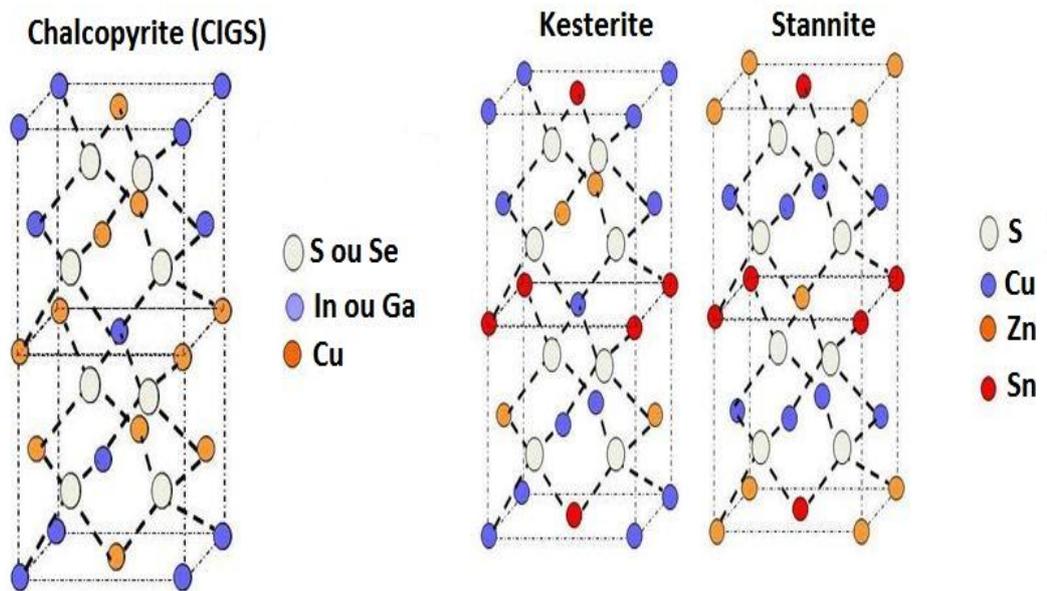


Figure 1.10 : Structures cristallines de CIGS et CZTS.

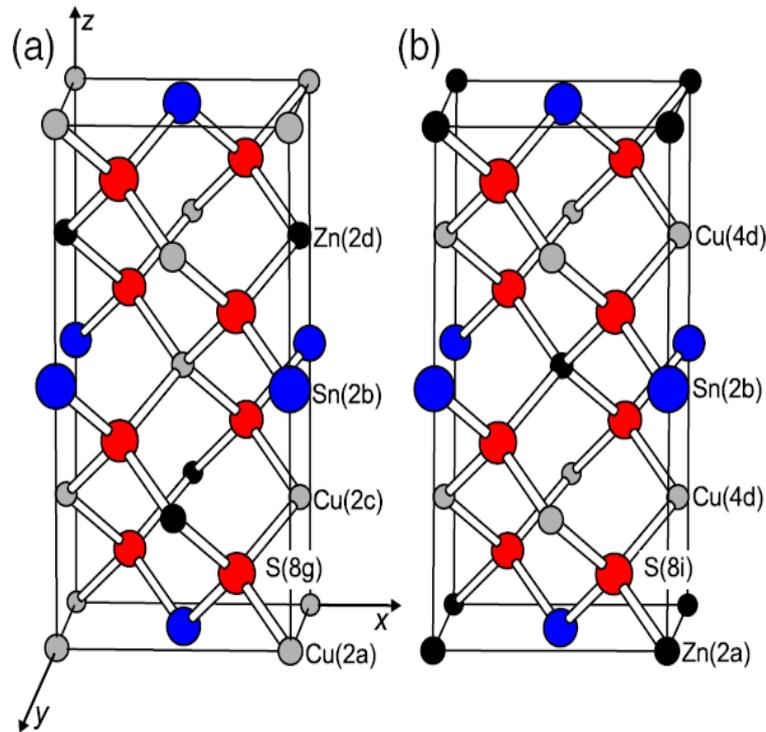


Figure 1.11 : Positions des atomes dans la maille kesterite (a) et la maille stannite (b).

Expérimentalement, la caractérisation de la structure du composé CZTS par la diffraction des neutrons a révélé qu'un certain désordre dans le sous-réseau des cations est souvent remarqué donnant naissance à une troisième structure dite « kesterite-désordonnée » [Nitsche-67]. Cette dernière est caractérisée par une distribution aléatoire du cuivre et du zinc (50/50) dans la couche Cu/Zn engendrant un plan miroir xxz [Schorr-07-2]. Les probabilités qu'un site du plan Cu/Zn soit occupé par un atome de cuivre ou par un atome de zinc sont égales, par conséquent la structure kesterite-désordonnée a le même groupe d'espace que la structure stannite, à savoir $I\bar{4}2m$ [Chen-09] (figure 1.12).

Les deux structures kesterite et kestrite-désordonnée sont très similaires et quasi indiscernables, la différence réside dans la division de la position 4d en 2c et 2d changeant le groupe d'espace de $I\bar{4}2m$ en $I\bar{4}$ et un léger changement dans les positions des anions, en l'occurrence le soufre, de xxz dans la structure stannite vers xyz ou x et y sont très proches.

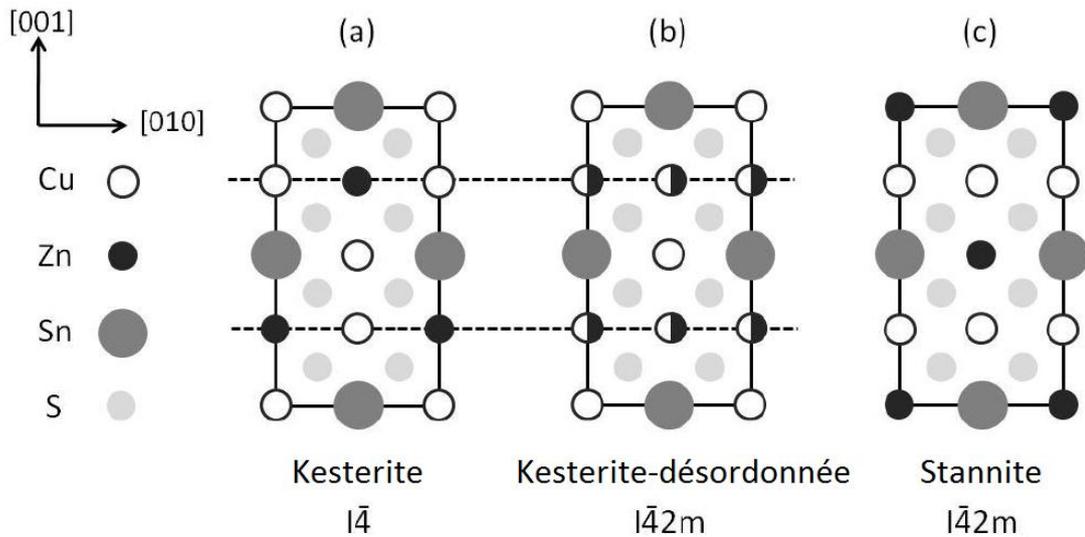


Figure I.12 : Empilement dans les trois structures : (a) kesterite, (b) kesterite désordonnée, (c) stannite.

Le désordre dans la distribution des cations dans le sous-réseau, notamment celui impliquant le cuivre et le zinc, peut causer des défauts ponctuels dans la maille, fréquemment des lacunes et des anti-sites qui affectent directement les propriétés du matériau.

1.4.2.2. Propriétés électriques

Dans les matériaux photovoltaïques classiques, en particulier silicium, on procède souvent d'une façon volontaire aux dopages n et p de ces semi-conducteurs pour former la jonction p-n, par contre le semi-conducteur CZTS est naturellement dopé p, un tel comportement est causé par la formation de défauts intrinsèques qui risquent de se former pendant la synthèse ou la croissance cristalline.

Les défauts interstitiels (Cu_i , Zn_i et Sn_i) tout comme les lacunes (V_{Cu} , V_{Zn} , V_{Sn} et V_S) et les anti-sites (Cu_{Sn} , Sn_{Cu} , Cu_{Zn} , Zn_{Cu} , Sn_{Zn} et Zn_{Sn}) peuvent théoriquement se former simultanément ou séparément mais avec des probabilités et des énergies de formation différentes. Les énergies de formation de tels défauts ont été calculées par Chen et al. [Chen-10-1]. Il a été trouvé que

généralement les défauts accepteurs ont des énergies de formation plus faibles que celles des défauts donneurs ce qui a pour conséquence de privilégier une conductivité de type p plutôt que de type n. Une telle conductivité serait principalement due aux anti-sites Cu_{Zn} , [Chen-10-1], [Chen-10-2], [Walsh-10], [Maeda-11]. Ceci pourrait expliquer partiellement pourquoi la couche CZTS dans un dispositif doit être riche en zinc et pauvre en cuivre. Cela signifie que ne l'on vise pas nécessairement un composé CZTS stœchiométrique. Quoique, une petite déviation de la stœchiométrie peut mener également à la formation de phases secondaires dont la nature dépend de la composition chimique et de la température. Cette question sera discutée dans la partie diagramme de phase visible dans la rubrique consacrée au diagramme de phase.

1.4.2.3. Propriétés optiques

Il est connu que le coefficient d'absorption de CZTS vaut 10^4 cm^{-1} , néanmoins Jiang et al. ont mesuré un coefficient d'absorption supérieur à 10^4 cm^{-1} pour des couches de CZTS déposées par sol-gel [Wadia-09].

Le gap du composé CZTS n'est pas connu avoir une valeur précise mais plutôt dépend de la méthode de synthèse et surtout de la pureté du composé final. La présence d'impureté affecte sensiblement le gap. Théoriquement il a pour valeur 1.5 eV pour une composition stœchiométrique [Jiang-11]. Cependant, les valeurs expérimentales varient, selon la méthode d'élaboration (tableau 1.1).

Eg (eV)	Référence
1.4-1.5	[Schleußner-03], [Bhattacharya-04], [Ito-88, Chen-10], [Scragg-10]
1.5	[Kamoun-07],[Katagiri-99]
1.49	[Sekiguchi-06], [Tanaka-07]
1.46-1.51	[Nakayama-96], [Zhang-06]

Tableau 1.1 : Energie de gap du composé CZTS

1.4.3. Diagramme de phase

CZTS peut être synthétisé par réaction chimique à l'état solide à partir de précurseurs ZnS , Cu_2S et SnS_2 ou à partir d'éléments purs. Dans le deuxième cas, les composés binaires ZnS , Cu_2S et SnS_2 se forment d'abord avant la formation complète de la phase $\text{Cu}_2\text{SnZnS}_4$, d'où le recours à une représentation par un diagramme de phases ternaire Cu_2S - ZnS - SnS_2 pour décrire l'évolution de la composition au cours de la synthèse.

L'analyse du diagramme de phase montre que la phase CZTS existe seulement dans un domaine très étroit (figure 1.13). La présentation de la phase CZTS dans le système est complexe (figure 1.14). Cette dernière montre la difficulté d'obtenir un monophasé et la phase CZTS est toujours obtenue en présence de phases secondaires contenant du soufre [Schorr-07].

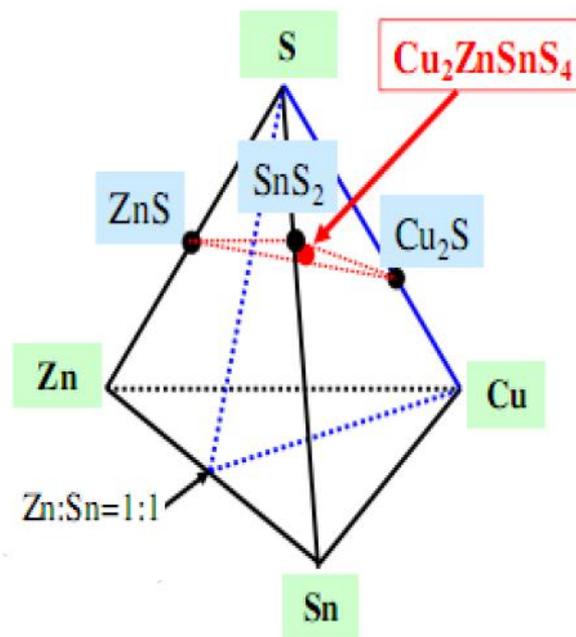


Figure 1.13 : Diagramme de phase du système Cu-Zn-Sn-S.

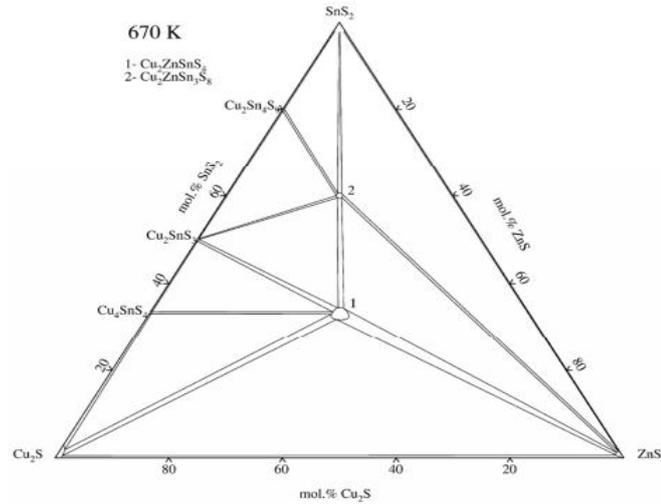


Figure 1.14 : Diagramme de phase pseudo-ternaire $\text{SnS}_2\text{-Cu}_2\text{S-ZnS}$ [Olekseyuk-04]

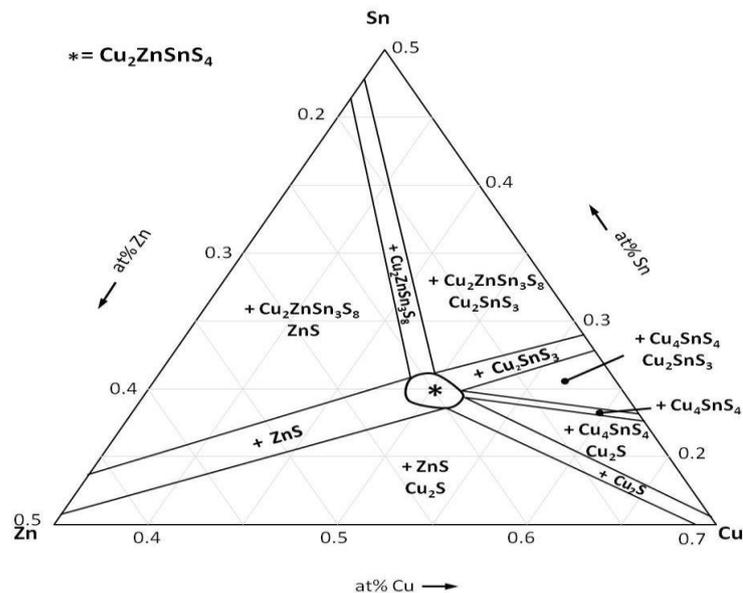


Figure 1.15 : Système ternaire Cu-Zn-Sn, coupe à 400°C [Scragg-10]

Sur la base des travaux menés par Olekseyuk et al. [Olekseyuk-04], en supposant que la proportion atomique du soufre est de 50%, Scragg [Scragg-10] a présenté un diagramme de phase ternaire du système $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ qui représente l'équilibre à 400°C (figure 1.15). Hormis l'étroite zone d'existence de la phase

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, les autres régions du diagramme sont caractérisées par l'existence de deux phases secondaires supplémentaires en équilibre avec la phase CZTS.

On note l'existence de cinq régions à deux phases chacune où chaque phase est en équilibre avec CZTS. Au milieu de ces dernières, existent cinq autres régions à trois phases où la phase secondaire de deux régions limitrophes se forme à côté de CZTS. Il est à préciser que d'autres phases non observées dans ce diagramme (Cu_4SnS_6 et SnS_2) ont été rapportées par d'autres travaux [Schurr-09], [Kheraj-13].

Dans le but de simplifier le diagramme avec les différentes zones et afin de prédire la formation d'une telle ou telle phase secondaire et surtout dans quelles conditions ces phases risquent de se former, la notation de Scragg est souvent utilisée. Ainsi, autour de la zone monophasée CZTS, on peut définir cinq domaines utiles pour la prédiction de formation d'une quelconque phase secondaire (figure 1.16).

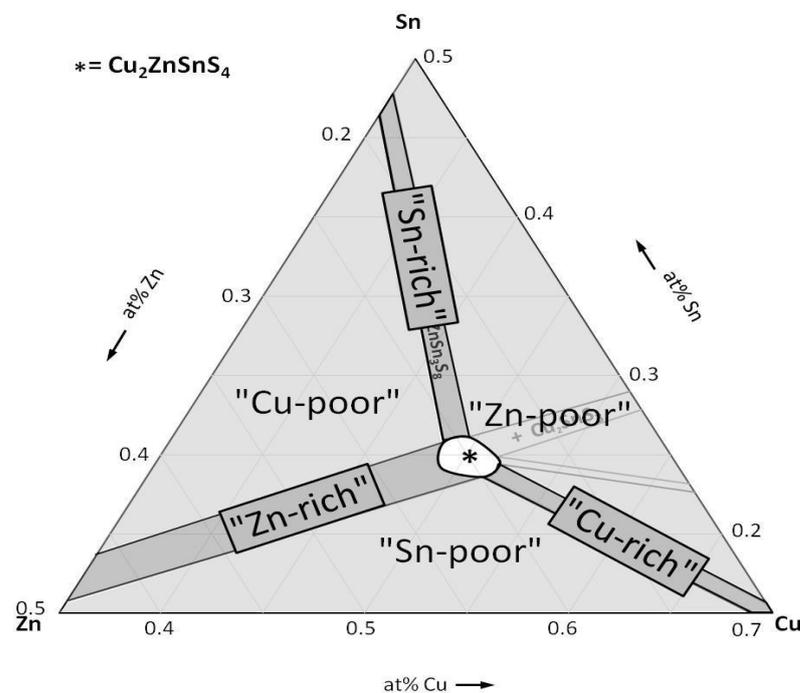


Figure I.16 : Domaine de compositions particulières dans le système Cu-Zn-Sn [Scragg-10]

Les phases secondaires pouvant se former sont présentées dans le tableau 1.2.

Compositions	Phases secondaires attendues
<i>Pauvre en Cu</i>	$Cu_2ZnSn_3S_8 + ZnS$
<i>Riche en Sn</i>	$Cu_2ZnSn_3S_8$
<i>Pauvre en Zn</i>	$Cu-Sn-S + Cu_2ZnSn_3S_8 / Cu_2S$
<i>Riche en Cu</i>	Cu_2S
<i>Pauvre en Sn</i>	Cu_2S+ZnS
<i>Riche en Zn</i>	ZnS

Tableau 1.2 : Phases secondaires qui risquent de se former pour des compositions spécifiques.

1.4.4. Conclusion

Dans ce chapitre, l'intérêt du photovoltaïque et de ses applications a tout d'abord été montré. Du point de vue économique, les applications dans le domaine photovoltaïque ont été particulièrement détaillées. Ces applications nécessitent des matériaux parfaitement maîtrisés et bien optimisés de point de vue synthèse.

Le principe du photovoltaïque a été décrit mettant en évidence l'importance du choix de ce matériau.

Un état de l'art des matériaux utilisés dans le photovoltaïque a été présenté. Et pour finir, la motivation et l'intérêt de l'utilisation de CZTS dans les applications visées ont été soulignés.

Références

- [Barkhousse-12] D. A. R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, and D. B. Mitzi, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 20, 6 (2012).
- [Bhattacharya-03] Bhattacharya, R. N. ; Ramanathan, K.: Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with buffer layer alternative to CdS. In: *Solar Energy* 77 (2004), S. 679–683
- [Chen-09] Chen, S.Y., et al., Crystal and electronic band structure of Cu₂ZnSnX₄ (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights. *Applied Physics Letters*, 2009. 94(4).
- [Chen-10-1] Chen, S. ; Yang, J. ; Gong, X. G. ; Walsh, A. ; Wei, S.: Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor Cu₂ZnSnS₄. In: *Phys. Rev. B* 81 (2010), Nr. 24, S. 245204
- [Chen-10-2] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* 96, 021902 (2010)
- [Et-09] et al., M. Y. Y. (2009) \Preparation of Cu₂ZnSnS₄ Thin Film by So-Gel Spin-Coated Deposition," *Advanced Materials Research*, 835, pp. 79-82..
- [Friedlmeier-97] T. M. Friedlmeier, N. Wieser, T. Walter, H. Dittrich, and H. W. Schock, Belford, UK (1997) pp. 1242.
- [Hall-75] Hall, S.R., S.A. Kissin, and J.M. Stewart, Stannite and kesterite - distinct minerals or components of a solid-solution. *Acta Crystallographica Section A*, 1975. 31: p. S67-S67.
- [Hall-78] S.R.Hall, J.T.Szymanski, J.M.Stewart, Kesterite, Cu₂(Zn,Fe)SnS₄, and stannite, Cu₂(Fe,Zn)SnS₄, structurally similar but distinct minerals, *Can. Mineral.* 16 (1978)131–137.
- [Ito-88] K. Ito and T. Nakazawa, "Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films". *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, pp. 2094-2097, (1988).

- [Jiang-10] Jiang, M., Li, Y., Dhakal, R., Thapaliya, P., Mastro, M., Caldwell, J. D., Kub, F., & Yan, X. J. *Photon Energy* 2011., 1, 019501.
- [Kaminski-97] Kaminski A. : Etude des étapes technologiques critiques dans la production des cellules solaires en silicium multicristallin. Thèse. Lyon : INSA de Lyon, 1997.
- [Kamoun-07] N. Kamoun, H. Bouzouita and B. Rezig, "Fabrication and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by spray pyrolysis technique", *Thin Solid Films* 515, pp. 5949-5952,(2007).
- [Katagiri-03] Katagiri, K. Jimbo, K. Moriya, and K. Tsuchida, Osaka, Japan (2003), pp. 2874.
- [Katagiri-96] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, and T. Yokota, Miyazaki, Japan (1996) pp. 745.
- [Katagiri-99] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani and S. Miyajima, Technical Digest of the 11th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Sapporo, pp. 647, (1999).
- [Kheraj-13] V. Kheraj, K.K. Patel, S.J. Patel, D.V. Shah, *Journal of Crystal Growth* 362 (2013) 174–177.
- [Lelievre-07] Lelievre J.F. : Elaboration de $\text{SiN}_x\text{:H}$ par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques. Thèse. Lyon : l'INSA de Lyon, soutenue en 2007
- [Maeda-11] T. Maeda, S. Nakamura, T. Wada, *Jpn J. Appl. Phys.* 50, 04DP07 (2011)
- [Nakayama-96] N. Nakayama and K. Ito, "Sprayed films of stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ", *Appl. Surf. Sci.* 92,pp.171–175, (1996).
- [Nitsche-67] R. Nitsche, D. F. Sargent, P. Wild, *J. Cryst. Growth* 1967, 1, 52–53.
- [Olekseyuk-04] Olekseyuk, I.D. ; Dudchak, I.V. ; Piskach, L.V.: Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{-ZnS-SnS}_2$ system, *J. Alloys Comp.*, 368(1-2), 135-143 (2004).

- [Paier-09] J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya, G. Kresse, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a potential photovoltaic material: a hybrid Hartree-Fock density functional theory study, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 115126-1–115126-8.
- [Quijie-12] Quijie Guo, e. a. (2012) "Fabrication of 7.2 Percent Efficient CZTSSe Solar Cells Using CZTS Nanocrystals," *JACS Communications*, 132, pp. 17384-17386
- [Ramanathan-03] K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins, et al., *Progress in Photovoltaics* 11 (4) (2003) 225.
- [Ricaud-97] Ricaud A., *Photopiles solaires*, Lausanne : Presse polytechniques et universitaires romandes, 1997, 332p
- [Schleußner-03] Schleußner, S.: *Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film Solar Cells with ZrN as a Back Contact*, Universität Stuttgart, Diplomarbeit, 2003.
- [Schorr-07] S. Schorr, "Structural Aspects of Adamantine like multinary chalcogenides", *Thin Solid Films*, 515(15) 5985 (2007).
- [Schorr-07-2] Schorr, S., H.J. Hoebler, and M. Tovar, A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series. *European Journal of Mineralogy*, 2007. 19(1): p. 65-73.
- [Schurr-09] R. Schurr, A. Hölzing, S. Jost, R. Hock, T. Voß, J. Schulze, A. Kirbs, A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, I. Kötschau, H.-W. Schock. The crystallisation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cell absorbers from co-electroplated Cu–Zn–Sn precursors. *Thin Solid Films* 517 (2009) 2465–2468.
- [Scragg-10] Scragg, J. J.: *Studies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films prepared by sulphurisation of*
- [Sekiguchi-06] K. Sekiguchi, K. Tanaka, K. Moriya, and H. Uchiki, "Epitaxial growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by pulsed laser deposition", *Phys. Status Solidi C* 3, pp. 315–319, (2006).
- [Sinton-99] Sinton R.A.: *Possibilities for Process-Control Monitoring of Electronic Material properties During Solar Cell Manufacture*, NREL 9th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Materials and Processes, Aug 1999.

[Stanbery-02] B. J. Stanbery, *Critical Reviews in Solid State & Materials Science* 27, 73 (2002).

[Szlufcik-02] Szlufcik J., Duerinckx F., Horzl J. et al.: High-efficiency low-cost integral screen printing multicrystalline silicon solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2002; vol.74 , n°1-4, pp. 155-163.

[Tanaka-07] K. Tanaka, N. Moritake and H. Uchiki, "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91, pp. 1199-1201, (2007).

[Todorov-10] T. K. Todorov, K. B. Reuter, and D. B. Mitzi, *Adv. Mater.* 22, E156 (2010).

[UCGS-12] (2012), "Indium Statistics: U.S. Geological Survey," .URL <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/mcs-2012-indium.Pdf>.

[Vardaan-08] Vardaan Chawla, e. a. (2008) "Investigation of Inexpensive, Abundant Materials for Thin Film Solar Cell Applications," in *Global Climate and Energy Project*.

[Wadia-09] Wadia, C., Alivisatos, A. P., & Kammen, D. *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43, 2072-2077.

[Walsh-10] A. Walsh, S. Chen, X.G. Gong, S.H. Wei (CZTS):Theoretical insights, <http://web.mac.com/aronwalsh/publications/10/icps>.

[Zhang-06] J. Zhang, L. Shao, Y. Fu and E. Xie, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sulfurization of ion beam sputtered precursor and their electrical and optical properties", *Rare Met.Eng.*25, pp. 315–319, (2006). 135–143. 2094–2097 $\text{Cu}_2\text{S-ZnS-SnS}_2$ system. In: *Journal of Alloys and Compounds* 368(1-2) (2004), S.electrodeposited precursors, University of Bath, Diss., 2010, Quaternary Semiconductor Thin Films. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988), S.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

2.1. Introduction

Les méthodes de synthèse de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en massif ou en couches minces sont nombreuses. Le choix de la synthèse par réaction à l'état solide est justifié par l'étude du composé CZTS du point de vue matériau.

CZTS est un candidat prometteur pour le photovoltaïque. Les applications visées nécessitent l'utilisation des cristaux haute qualité. L'objectif de cette partie a été d'élaborer des matériaux très purs afin d'étudier leur comportement. L'élaboration de ce matériau a nécessité deux étapes :

Une première étape de synthèse chimique dont le but est de faire réagir à une température donnée les différents éléments pour obtenir des poly-cristaux de composition $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Une seconde étape orientée vers la croissance cristalline dont la finalité est de cristalliser le composé à partir de l'état liquide avec la détermination des différents cheminements de la composition dans le diagramme de phase.

Pour caractériser les matériaux préparés, nous avons utilisé la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman. La microscopie optique et la microscopie électronique à balayage ont été utilisées pour l'observation de la morphologie.

Ce chapitre présente la recette d'élaboration de nos matériaux. La synthèse par réaction à l'état solide, ses principes ainsi que toutes les conditions expérimentales ont été détaillés. Les méthodes de caractérisation utilisées pour étudier les propriétés des composés synthétisés ont été bien décrites.

2.2. Méthode de Synthèse de CZTS par réaction à l'état solide

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 (souvent compactées) 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

et le procédé est spécifique à chaque cas selon les particularités des ingrédients mis en jeu et le composé final voulu. On peut citer les paramètres les plus importants à prendre en considération :

- Le creuset : Il ne doit pas être un facteur de contamination, souvent il est choisi à haute température de fusion ou revêtu. Dans le cas des éléments à bas point de fusion (volatils), on travaille dans des creusets fermés (ampoules comme dans le cas de notre travail).
- Le four de synthèse : Il peut être, vertical, horizontal ou à moufle, à zone de chauffe unique ou multiple.
- Le traitement thermique : C'est une feuille de route qui doit tenir compte des comportements de tous les ingrédients au cours du processus de synthèse et de leurs affinités mutuelles.

Dans un four à moufle, les composés dans la cadre de cette thèse, ont été synthétisés par réaction à l'état solide à partir des éléments Cu, Zn, Sn et S dans des ampoules de quartz scellées, après qu'un vide poussé ait été effectué. Certaines précautions ont été prises en compte notamment quant au choix du profil de traitement thermique pour éviter l'explosion des ampoules sous l'effet de la pression du soufre.

2.2.1. Eléments de départ

Dans le but de limiter la présence de contaminants, la synthèse a été réalisée à partir de réactifs de haute pureté (figure 2.1) :

- Cuivre sous forme de cylindres et poudre de pureté 99.9995 %. On a réduit les cylindres en copeaux à l'aide d'une fraise montée sur un tour.
- Zinc en barreau de 99.999 % de pureté qui a été réduit en petit copeaux à l'aide d'une pince.
- Etain en barreau de 99.9999 de pureté, réduit en copeaux également à l'aide d'une pince.
- Soufre en poudre de pureté 99.999 %.

Les métaux massifs ont été préalablement décapés et nettoyés à l'ultrason pendant une durée d'une heure à 75°C et 375 tr/mn de rotation (figure 2.2).



Figure 2.1 : Métaux de grande pureté utilisés pour la synthèse des échantillons.



Figure 2.2 : Appareil de nettoyage à ultrasons.

Eléments	Densité (g/cm ³)	Température de fusion (T _f) (°)	Température d'ébullition (T _{eb}) (°)	Masse molaire (g)
<i>Cuivre</i> (Cu)	8.92	1083	2500	63.546
<i>Zinc</i> (Zn)	7.15	420	907	65.38
<i>Etain</i> (Sn)	7.29	232	2270	118.71
<i>Soufre</i> (S)	2.05	115	445	32.065
<i>Germanium</i> (Ge)	5.32	938	2833	72.64

Tableau 2.1 : Données physiques des différents éléments utilisés.

Dans le tableau 2.1 figurent les données physiques des métaux qui ont été utilisés. Ces données ont servi pour le calcul des compositions de départ de tous échantillons ainsi qu'à l'élaboration des profils de traitement thermique pour la synthèse de nos composés.

2.2.2. Préparation des compositions

Dans une synthèse par réaction à l'état solide, tous les éléments entrant dans la composition sont portés à fusion. Le cuivre a la plus grande température de fusion (1083°C), cependant le soufre fond à 119°C mais a une faible température d'ébullition (445°C) au-delà de laquelle il est sous forme gazeuse. Dans ce cas de figure, deux obstacles majeurs peuvent hypothéquer l'accomplissement de la synthèse ou du moins atteindre la réaction totale :

- 1/ La réaction du soufre avec les autres éléments n'est pas complète et des pertes en soufre sont inévitables dans le composé final synthétisé, ce qui se traduit par des écarts plus ou moins importants par rapport à la stoechiométrie favorisant ainsi la formation de phases secondaires susceptibles d'être une barrière à la formation de CZTS.
- 2/ Pour des hautes températures la pression dans les ampoules, sous l'effet de la vapeur du soufre, atteignent des valeurs élevées entre 2.2×10^6 et 3.6×10^6 Pa pour des températures entre 800 et 1100°C [Peng-01], ceci même si un vide poussé a été effectué préalablement dans les ampoules.

En général, une ampoule en quartz de 15 mm de diamètre et 15 cm de longueur ne peut supporter une pression supérieure à $3 \times 10^6 \text{ Pa}$ [Moss-87], ce qui implique forcément son explosion entre 800 et 1100°C.

Comme premières précautions, pour pallier aux pertes de soufre suite à sa volatilité, nous avons procédé à de différents excès de soufre. Nous avons préparé une série de compositions stœchiométriques avec des excès en soufre allant de 0 à 20 %.

Pour augmenter la réactivité du soufre avec les autres éléments, les mélanges, pesant environ 5 grammes chacun, ont été pressés en pastilles parallélépipédiques de dimensions $30 \times 8 \times 6 \text{ mm}^3$ (figure 2.3), avec une presse hydraulique (figure 2.4) sous une charge de 15 tonnes, ceci dans le but de faciliter davantage la formation des composés binaires (les sulfures).

Les pastilles ont été mises dans des ampoules de 15 mm de diamètre, 20 cm de longueur et 1.5 mm d'épaisseur. Lesquelles ont été préalablement nettoyées à l'acide nitrique dilué, rincées et étuvées à 200°C pour éviter toutes sources de contamination. On a opté pour des ampoules assez longues pour réduire la pression de vapeur du soufre en augmentant le volume. Un vide secondaire été effectué avant que les ampoules soient scellées (figure 2.5).

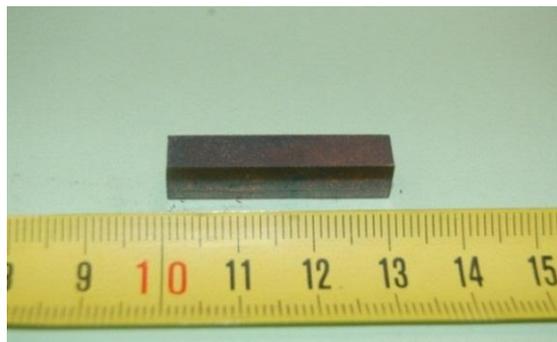


Figure 2.3 : Mélange de Cu, Zn, Sn et S pressé sous forme de pastille.



Figure 2.4 : Presse hydraulique utilisée pour le compactage des mélanges.



Figure 2.5 : Ampoules scellés sous vide contenant des échantillons CZTS

Avant le lancement du chauffage, le four que nous avons utilisé a été étalonné et son profil a été déterminé de façon à ce que les consignes du traitement thermique soient les plus précises possibles, ceci est pour éviter le

décalage qu'on rencontre souvent entre la température lue ou affichée sur le four et celle effective.

2.2.3. Traitement thermique

Avant d'élaborer le profil de traitement qu'on va appliquer, il nous a été indispensable d'étudier les mécanismes de formation de la phase CZTS. Il faut noter que la synthèse du composé CZTS se fait, et selon les techniques adoptées, soit à partir d'éléments purs : Cu, Zn, Sn et S, soit à partir de précurseurs binaires : CuS_2 , SnS et ZnS ou même à partir d'un alliage ternaire Cu-Zn-Sn et du soufre (sulfurisation).

Dans notre cas on part d'éléments purs, avec l'élévation de la température, c'est le soufre qui fond le premier et forme des composés binaires avec le reste des éléments (sulfures). Ces derniers joueront le rôle des précurseurs pour la formation de la phase CZTS finale.

2.2.3.1. Système binaire Cu-S

Dans le cas du système Cu-S, dans les conditions stœchiométriques, c'est la covellite (Cv) CuS qui se forme et qui est stable jusqu'à 507 °C. A cette température la covellite se décompose en soufre et en digénite (Dg- Cu_2S) [Massalski-90].

Cependant d'autres composés peuvent se former mais ne sont stables qu'à basse températures, on peut énumérer :

- La basse-Chalcocite (αCh), stable jusqu'à 103.5°C pour une composition stœchiométrique Cu_2S et jusqu'à 90°C pour une composition à 33,41 at.% S.
- La haute-Chalcocite (βCh), stable jusqu'à 103.5°C à la limite de la stœchiométrie Cu_2S et entre 90 et 435°C pour une composition de 3.34 at.% S.
- La digénite (Dg- Cu_2S) se forme à 435°C pour une composition stœchiométrique mais peut apparaître à des températures plus basses pour des compositions riches en soufre.

La figure 2.6 illustre le diagramme de phase binaire Cu-S où sont mentionnées toutes les phases existantes dans ce système.

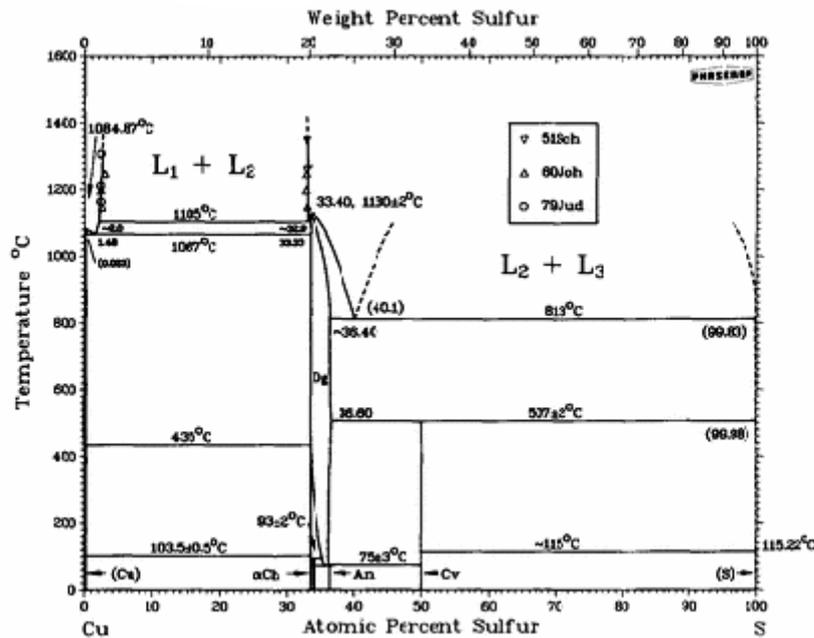


Figure 2.6 : Diagramme de phase Cu-S.[Chakrabarti-83]

2.2.3.2. Système binaire Sn-S

La figure 2.7 montre le diagramme de phase du système Sn-S. Trois composés stœchiométriques sont observés : SnS, SnS₂ et Sn₂S₃. Le composé SnS est stable jusqu'à 602°C. Au-dessus de cette température, une autre forme allotropique est observée. Ce diagramme est aussi caractérisé par différents paliers eutectiques.

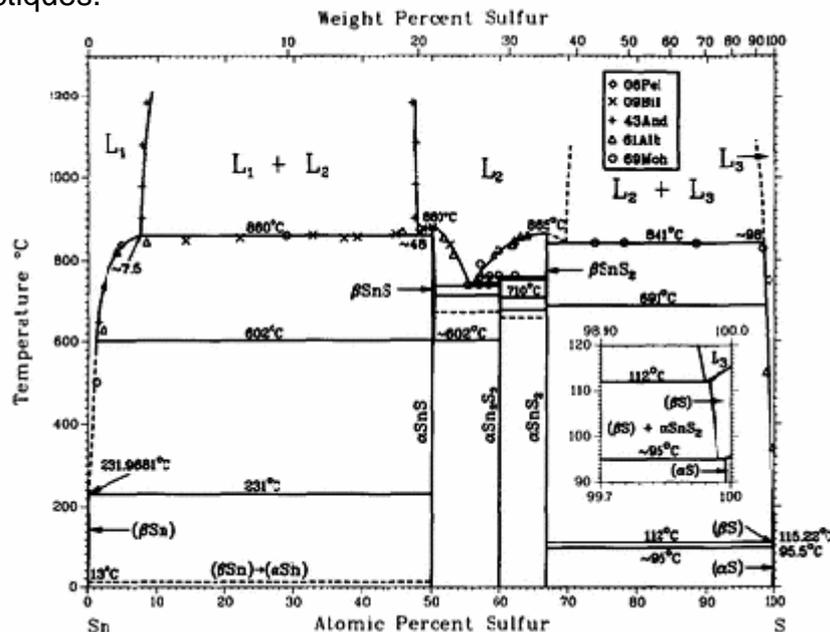


Figure 2.7 : Diagramme de phase Sn-S. [Sharma-86]

2.2.3.3. Système binaire Zn-S

Le diagramme Zn-S (figure 2.8) est caractérisé par la présence d'un seul composé stœchiométrique ZnS stable jusqu'à 1020°C. La phase ZnS présente deux formes allotropiques (α) et (β) qui peuvent être des précurseurs pour la réaction de CZTS.

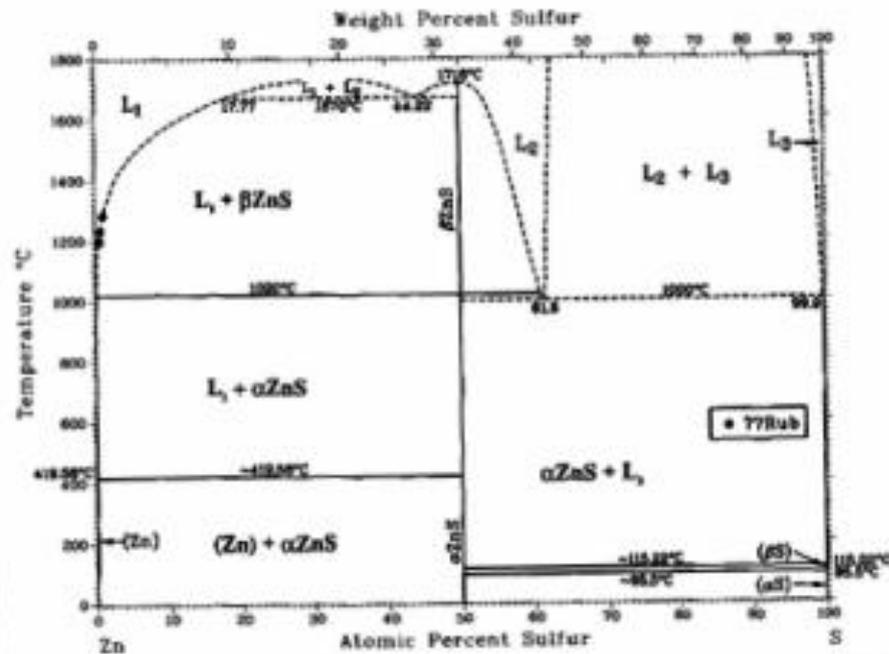


Figure 2.8 : Diagramme de phase Zn-S [Sharma-96]

Sur la base de l'exploration des trois diagrammes de phases (Cu-S), (Sn-S) et (Zn-S), on constate qu'à partir de 435°C les trois composés binaires peuvent servir de précurseurs pour la formation de la phase CZTS entre 580 et 700°C [Duc-14].

Herget et Hock ont proposé un modèle dans lequel deux voies simultanées sont susceptibles pour la formation de la phase CZTS à partir des sulfures binaires [Herget-07]. La première voie est une réaction directe entre les trois phases binaires et la deuxième est une réaction faisant intervenir une phase intermédiaire Cu_2SnS_3 . Les réactions sont résumées comme suit :



Selon la loi de Raoult [Atkins-06], la pression de vapeur des composés $\text{Cu}_2\text{-}_x\text{S}$, ZnS et Cu_xSnS_y est beaucoup plus faible que celle du soufre. D'où la nécessité de garder les ampoules pendant une longue période aux paliers choisis et le recours à des rampes de chauffe très faibles pour que la formation des précurseurs et de la phase intermédiaire soit la plus complète possible.

2.2.3.4. Profil thermique de synthèse

En tenant compte des comportements individuels des éléments de départ, des sulfures intermédiaires formés au cours de la synthèse et des conditions de formation de de la phase CZTS, nous avons établi un profil thermique de synthèse (figure 2.9) caractérisé par :

- Une première rampe de chauffe lente qui permet le début de fixation du soufre par la formation des sulfures binaires.
- Un palier à 400°C pour la fixation complète du soufre.
- Une deuxième rampe de chauffe qui sert à l'accomplissement de la formation des sulfures binaires et l'amorçage de la formation de la phase CZTS.
- 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 CZTS.
- Un dernier recuit d'homogénéisation à 600°C.

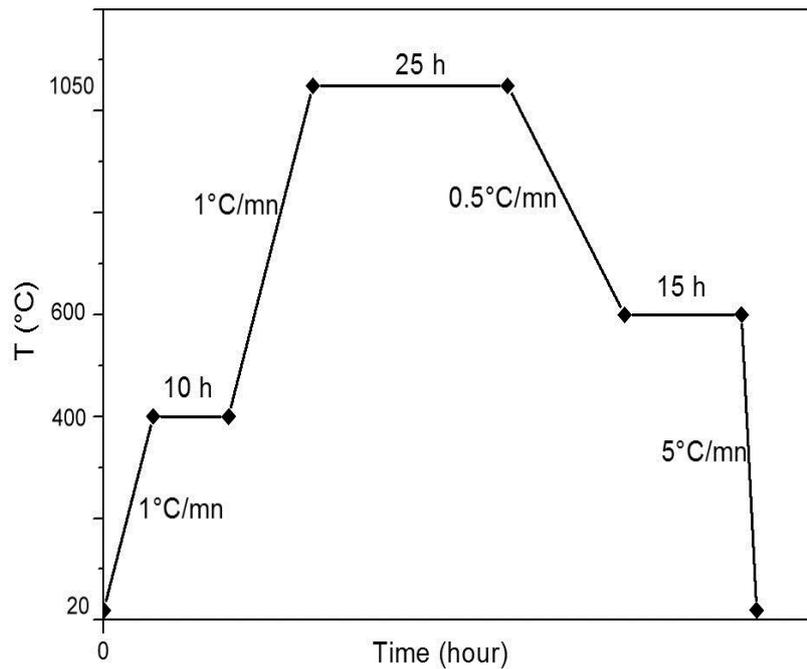


Figure II.9 : Profil thermique de synthèse de la phase CZTS.

2.2. Techniques de caractérisation

2.2.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique courante pour étudier les structures cristallines. Elle est basée sur l'interférence constructive entre un faisceau monochromatique de rayons X de longueur d'onde (λ) et l'échantillon à étudier. Quand on irradie cet échantillon sous un certain angle par rapport à sa surface, la radiation incidente excite les atomes de l'échantillon qui passent à des niveaux d'énergie supérieurs et relaxent en émettant des radiations sous forme d'ondes sphériques. Si l'échantillon présente une régularité dans l'arrangement des atomes (état cristallin), il peut y avoir diffraction quand les ondes associées aux rayons sont en phase, ceci est le cas de l'interférence constructive et arrive lorsque la condition de Bragg est vérifiée (figure 2.10), à savoir :

$$2d_{(h,k,l)} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

où :

- $d_{(h,k,l)}$, la distance entre les plans réticulaires d'une même famille hkl .
- θ , l'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon.
- n , un entier représentant l'ordre du mode de diffraction.
- λ , la longueur d'onde du faisceau X incident.

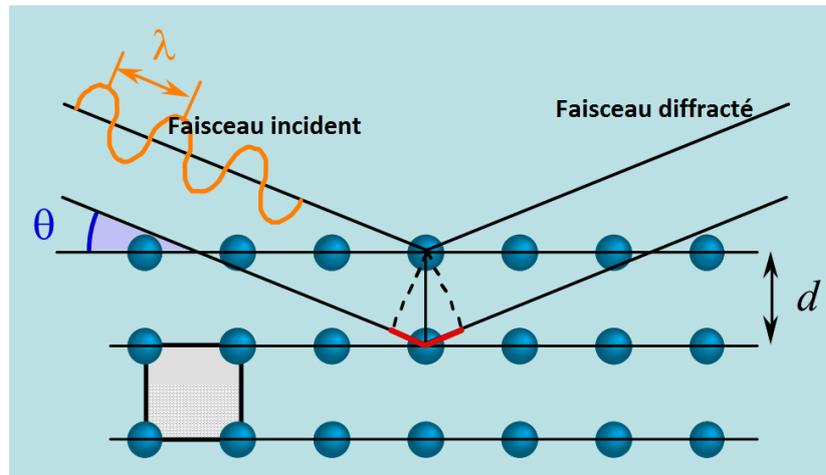


Figure 2.10 : Faisceau de rayons X diffracté par une famille de plans hkl .

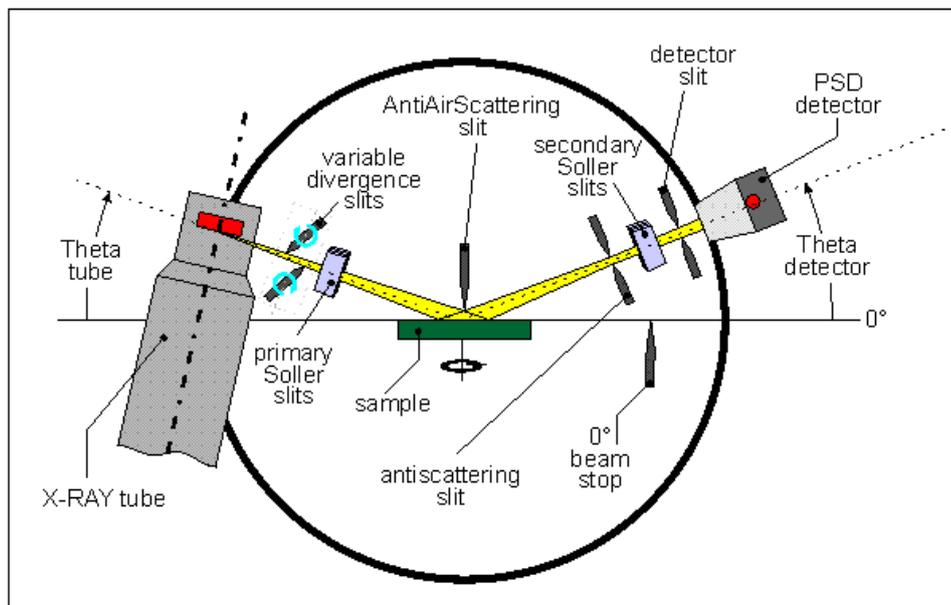


Figure 2.11 : Schéma d'installation d'un diffractomètre Bruker D8 Advance.

A travers cette loi on constate que chaque famille de plans de distance interréticulaire $d_{(h,k,l)}$ est à l'origine de la diffraction d'un faisceau sous un seul et unique angle d'incidence. Les rayons X diffractés sont alors détectés, traités et mesurés par un compteur Geiger disposé symétriquement à la source des rayons X par rapport à la normale à l'échantillon (figure 2.11). Dans le cas d'un échantillon polycristallin (poudre par exemple), toutes les directions de diffractions sont obtenues en raison de l'orientation aléatoire de petites cristallites constituant l'échantillon.

La direction d'une diffraction possible dépend seulement de la taille et de la forme de la maille élémentaire, alors que son intensité dépend plutôt de la nature et de l'arrangement des atomes dans la structure cristalline.

Nous avons effectué nos mesures sur un diffractomètre pour poudres Bruker D8 Advance équipé d'un goniomètre à géométrie BRAGG-BRENTANO et d'un détecteur PSD (Position Sensitive Detector). Le diffractomètre fonctionne dans la configuration (θ - θ) dans laquelle le tube et le détecteur se déplacent de manière symétrique d'un angle θ (l'échantillon reste fixe et horizontal), c'est une configuration adaptée aux poudres et permet de mesurer des grands angles de diffraction.

Les rayons X ont été produits dans un tube céramique à anode en cuivre. Le tube est alimenté d'une tension d'accélération de 33 kV et un courant de 45 mA. En pratique, on fait un balayage par pas de 0.02° sur un large intervalle d'angles (de 0 à 70°) et on collecte les rayons diffractés. A chaque fois qu'un angle vérifie la loi de Bragg le compteur enregistre une augmentation de l'intensité réfléchie. A la fin de la collecte, un spectre de diffraction (diffractogramme) est obtenu sur lequel figurent des pics caractéristiques de la structure étudiée, il est comparé à des spectres de phases connues de composés de référence dans la base de données JCPDS-ICDD. La figure 2.12 représente la photographie d'un diffractomètre Bruker D8 Advance.



Figure 2.12 : Photographie d'un diffractomètre Bruker D8 *Advance*.

Les poudres ont été obtenues après broyage des lingots synthétisés en utilisant un vibro-broyeur à billes de laboratoire (figure 2.13). Il est constitué d'un bâti vibreur et d'un bol avec couvercle et une bille en carbure de silicium. Le but du broyage est d'obtenir des poudres assez fine. Nous avons pris la précaution d'éviter de chauffer les échantillons en les broyant trop longtemps. Nous avons donc opté pour une durée de broyage de 30 secondes qui nous a paru satisfaisante.



Figure 2.13 : Broyeur à bille

2.2.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse largement utilisée dans le domaine de la caractérisation structurale et fonctionnelle de la matière condensée et les matériaux moléculaires. Elle repose sur les propriétés vibrationnelles des molécules ou des atomes dans la matière. Elle est basée sur la diffusion inélastique d'une lumière monochromatique provenant souvent d'une source laser émettant dans le visible, dans le proche infrarouge ou dans le proche ultraviolet.

Elle traite principalement de la diffusion de la lumière. Il existe deux types de diffusion : la diffusion élastique dans laquelle la radiation est diffusée avec la même fréquence par rapport à l'incidente, et la diffusion inélastique où la radiation diffusée est de fréquence différente par rapport à l'incidente. La diffusion élastique est appelée diffusion Rayleigh, le photon et la molécule conservent séparément leurs énergies. Dans la diffusion Raman la somme des énergies de la molécule et du photon est conservée mais l'énergie de vibration change. L'énergie de l'onde incidente est répartie entre l'énergie de vibration de la molécule et de l'onde diffusée. L'écart entre les énergies de radiation incidente et de celle diffusée est appelé « shift Raman », ce dernier est caractéristique du matériau étudié. Cet écart est très faible, d'où le recours à le quantifier en nombre d'ondes (cm^{-1}) au lieu d'électronvolts.

Il existe deux types de diffusion Raman selon que le « shift Raman » est positif ou négatif. Si l'énergie incidente diminue (shift positif) la diffusion est dite Raman en mode Stokes, dans le cas contraire elle est dite Raman en mode anti-Stokes.

Comme illustré sur le diagramme de la figure 2.14, à température ambiante, la plupart des molécules sont à l'état vibrationnel fondamental ($v=0$). Le champ électrique du Laser augmente l'énergie du système pour un moment en créant une polarisation dans les molécules.

Cette situation de polarisation du milieu n'est pas un vrai état d'énergie, il est souvent traité comme un « état virtuel ». La relaxation de l'état virtuel se fait souvent d'une façon instantanée et principalement vers l'état fondamental, c'est la diffusion Rayleigh. La relaxation vers le premier niveau vibrationnel excité est la diffusion Raman-Stokes. En général, la probabilité de trouver des populations sur un niveau vibrationnel excité n'est pas nulle, même si elle est petite, dans un tel cas le processus Raman s'initie à partir d'un niveau excité et la relaxation est possible vers l'état fondamental, il s'agit là de la diffusion Raman-anti-Stokes.

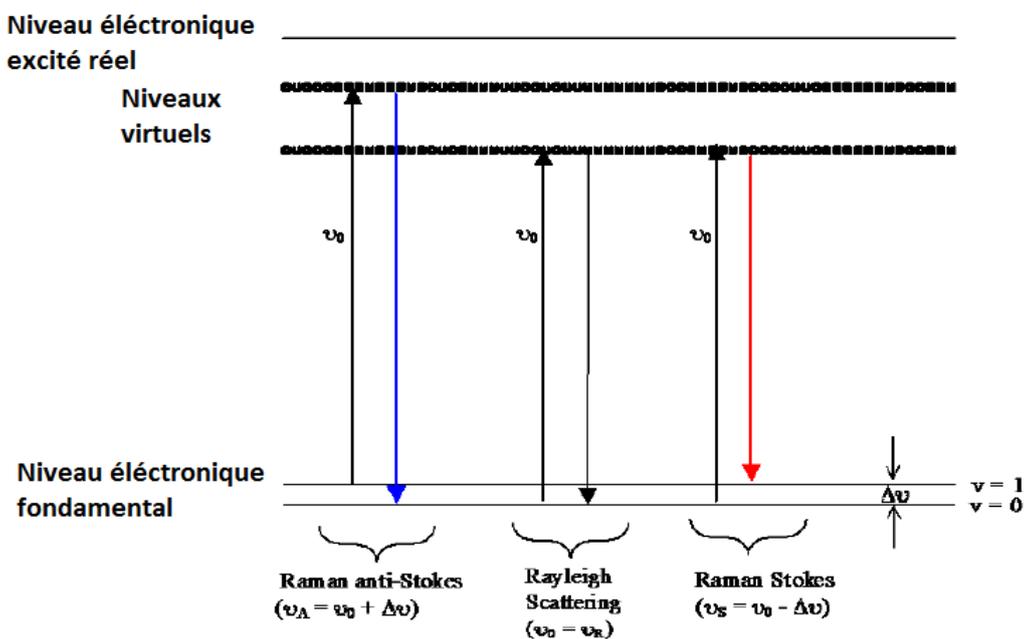


Figure 2.14 : Types de diffusion Raman.

Il faut noter qu'à partir du moment où la probabilité que la molécule occupe l'état fondamental est la plus grande, les raies Stokes sont plus intenses que celles anti-Stokes.

Un spectromètre type est représenté sur la figure 2.15, il est constitué de plusieurs parties :

- Une source d'excitation (Laser).
- Un système optique d'éclairage.

- Un double ou triple monochromateur.
- Un système de détection

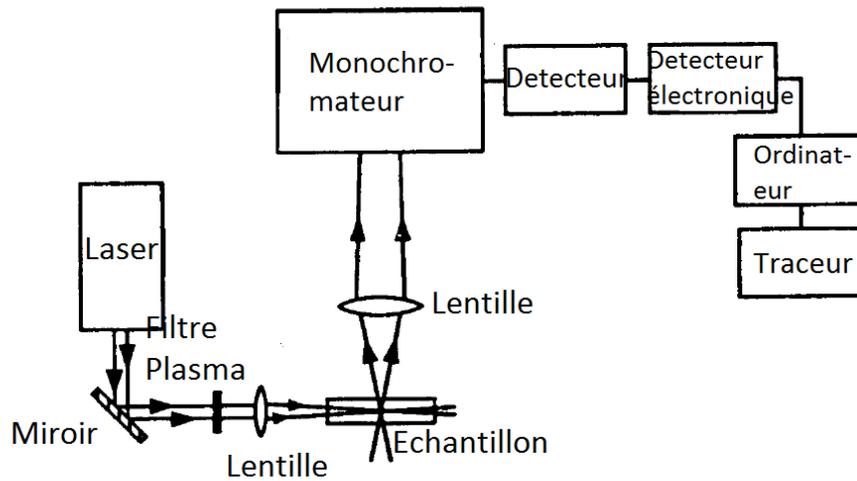


Figure 2.15 : Schéma de principe d'un spectromètre Raman.

Nous avons utilisé un microspectromètre Jobin-Yvon ARAMIS à double monochromateur doté d'un laser 633 nm de 17 mW de puissance de sortie et d'un laser 325 nm de 30 mW de puissance de sortie (figure 2.16), une résolution spectrale de $1\mu\text{m}$. Pour nos analyses, nous avons utilisé un laser He/Ne émettant à 633 nm.



Figure 2.16 : Microspectromètre Jobin-Yvon ARAMIS.

2.2.3. Analyse morphologique

Pour l'observation de la morphologie de nos échantillons, on a utilisé un microscope optique de type Leica (figure 2.17) et un microscope à balayage (MEB) de type G2pro (figure II.18). Les deux sont équipés de caméras CCD et dotés de systèmes d'acquisition sur ordinateur et de logiciels de traitement d'images.



Figure 2.17 : Microscope optique Leica



Figure 2.18 : Microscope électronique à balayage G2pro.

Références

[Atkins-06] P. Atkins, J. de Paula, Phys. Chem. 1 (2006) 144.

[Duc-14] Duc-Luan Mai, Hyeon-Jeong Park, In-Hwan Choi. Journal of Crystal Growth 402 (2014) 104–108.

[Herget-07] F. Hergert, R. Hock. Thin Solid Films 515(15), 5953 (2007).

[Moss-87] S. J. Moss and A. Ledwith, Chemistry of the Semiconductor Industry, 4, 76 (1987).

[Massalski-90] Binary Alloy Phase Diagrams, edited by T.B. Massalski, P.R. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak, ASM international, Materials Park (U.S.A.) (1990) 3 Volumes.

[Peng-01] D. Y. Peng and J. Zhao. Chem. Thermodynamics 33, 1121 (2001).

[Chakrabarti-83] D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, November 1983, Volume 4, Issue 3, pp 254-27.

[Sharma-86] R. C. Sharma, Y. A. Chang, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, June 1986, Volume 7, Issue 3, pp 269-273.

[Sharma-96] K. C. Sharma, Y. A. Chang, Journal of Phase Equilibria, June 1996, Volume 17, Issue 3, pp 261-266.

Chapitre 3

Synthèse et caractérisation de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

3.1. Introduction

A cause de ses propriétés intéressantes, la difficulté de synthétiser le composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ n'a jamais altéré l'intérêt qui lui est porté. Quelle que soit la méthode de synthèse, la formation des phases secondaires est inévitable et le composé CZTS final n'est jamais pur, la volatilité du soufre fait que des écarts à la stœchiométrie sont très souvent enregistrés.

Le but de ce travail de thèse est d'optimiser les paramètres de synthèse afin d'élaborer des composés CZTS assez purs et de bonne qualité structurale. Pour ce faire, notre approche consiste à procéder à des excès de soufre 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 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ avec différent excès de soufre. Et dans une seconde partie nous exposerons tous les résultats des caractérisations obtenus et nous évaluerons la qualité et la pureté de nos produits finaux à travers l'étude de l'influence du soufre et du traitement thermique sur la croissance.

3.2. Protocole de synthèse de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)

Nous avons élaboré une série de composés massifs polycristallins $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ à partir d'éléments purs Cu, Zn, Sn et S par réaction à l'état solide. Des mélanges ont été pesés dans des proportions stœchiométriques et scellés sous vide dans des ampoules en quartz (Figure 3.1).

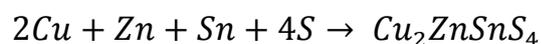
La matière première a été placée dans des ampoules en quartz de très grande pureté (qualité semi-conducteurs). La pureté du quartz utilisé permet de limiter d'éventuelles contaminations qui pourraient provenir des ampoules. Ces ampoules ont été fabriquées sur mesure par la société VLM à Lyon.

Quelques réactifs sont volatils, notamment le soufre. Les tubes ont été scellés afin d'éviter les pertes des éléments par vaporisation au cours de la synthèse. Chaque ampoule a été mise sous vide secondaire et ensuite scellée à l'aide d'un chalumeau composé d'une flamme hydrogène/oxygène.



Figure 3.1 : Ampoule en quartz scellée sous vide contenant une charge CZTS

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



Le composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ est à fusion non congruente à 980°C [Olekseyuk-04]. L'élaboration a été effectuée à 1050°C afin d'assurer la fusion des différents constituants, de promouvoir leur mélange et de favoriser une cinétique rapide.

Les réactifs sont à base d'éléments volatils, notamment le soufre, la pression de vapeur saturante de ce composé est d'environ 180 bars à 1000°C , l'utilisation de tube scellé peut donc entraîner son explosion.

En tout, dix échantillons ont été préparés en variant préalablement le contenu des ampoules en soufre. L'échantillon E1 a été préparé sans excès de soufre, ainsi les éléments Cu, Zn, Sn et S ont été mélangés dans des rapports stœchiométriques, à savoir 2:1:1:4 en atomique correspondant respectivement (tableau 3.1) à 28.92%, 14.88%, 27.01% et 29.19% en masse. Quant aux échantillons E2, E3...jusqu'à E10, ils ont été préparés avec des excès allant de 3 à 20% de soufre. Le tableau 3.2 résume les échantillons synthétisés avec leurs excès en soufre.

Éléments	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Sn</i>	<i>S</i>
Rapport atomique (%)	2	1	1	4
Rapport massique (%)	28.92	14.88	27.01	29.19

Tableau 3.1 : Rapports stœchiométriques atomique et massique.

Echantillon	<i>E1</i>	<i>E2</i>	<i>E3</i>	<i>E4</i>	<i>E5</i>	<i>E6</i>	<i>E7</i>	<i>E8</i>	<i>E9</i>	<i>E10</i>
Excès de soufre (%)	0	3	4	6	8	9	11	12	15	20

Tableau 3.2: Echantillons synthétisés.

La forte pression de vapeur du soufre peut donc provoquer l'explosion du tube de quartz durant la synthèse, ce qui a nécessité de prendre des précautions particulières afin de pouvoir effectuer ces expériences. Dans la première étape de réaction, nous avons travaillé à basse température (400°C). C'est à cette température qu'ont lieu les réactions chimiques hétérogènes entre les différents constituants sous forme solide ou gazeuse. Les composés volatils forment un

nuage dans le tube de quartz et se condensent dans les zones les plus froides, ce qui a pour effet de limiter l'augmentation de la pression (figure 3.2).

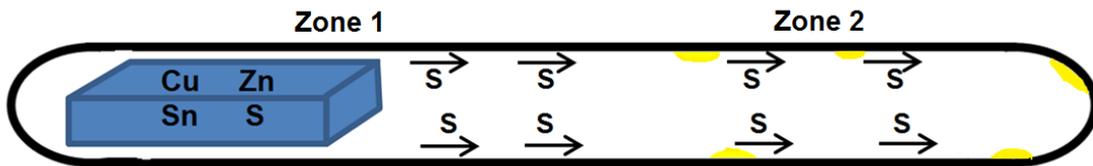


Figure 3.2 : Condensation du soufre dans le réacteur.

Après plusieurs heures de réaction, l'ampoule est refroidie jusqu'à température ambiante et les matériaux sont récupérés en brisant le tube de quartz.

Dans la première étape de synthèse, la température a été augmentée lentement à $1^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ jusqu'à 400°C au voisinage de la température d'ébullition du soufre (445°C). A partir de cette température, la pression de vapeur du soufre augmente rapidement avec la température ce qui risque d'entraîner l'explosion du tube de quartz. Les conditions de synthèses ont été optimisées de manière à obtenir un procédé avec une cinétique rapide. L'augmentation de la température à 1050°C ($1^{\circ}\text{C}/\text{mn}$) semble être un bon compromis qui permet de réaliser une synthèse acceptable tout en limitant les risques d'explosion.

Cette vitesse de chauffe permet une condensation progressive des vapeurs de soufre sur les parois du tube de quartz (figure 3.3) et ainsi de limiter l'augmentation de la pression partielle du soufre et autres composés volatils. La température maximale 1050°C a permis d'assurer la fusion des différents constituants et de promouvoir la réaction du mélange.



Figure 3.3 : Ampoule après synthèse de l'échantillon E8 (12% d'excès de soufre).

2.3. Analyses des lingots obtenus

Les lingots obtenus ont été réalisés à partir des différents éléments introduits en proportions stœchiométriques pour une masse totale de 5 grammes.

A l'issue de la synthèse, les lingots récupérés étaient de couleur noire (figure 3.4) à l'exception de ceux qui étaient riches en soufre où nous avons enregistré la présence d'une couche de couleur jaune sur leurs faces (figure 3.5).

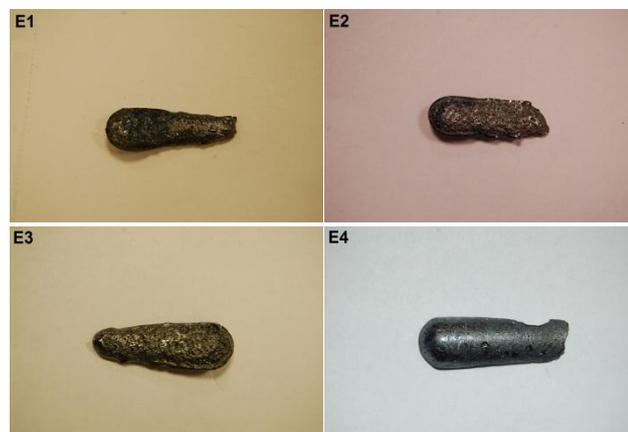


Figure 3.4 : Lingots CTSZ obtenus à partir de faibles excès de soufre



Figure 3.5 : Lingots CTSZ obtenus à partir d'importants excès de soufre

La figure 3.6 montre l'évolution des pertes de masse en fonction de la quantité du soufre initialement ajoutée. Le soufre réactif volatil est condensé sur la partie haute de l'ampoule du quartz.

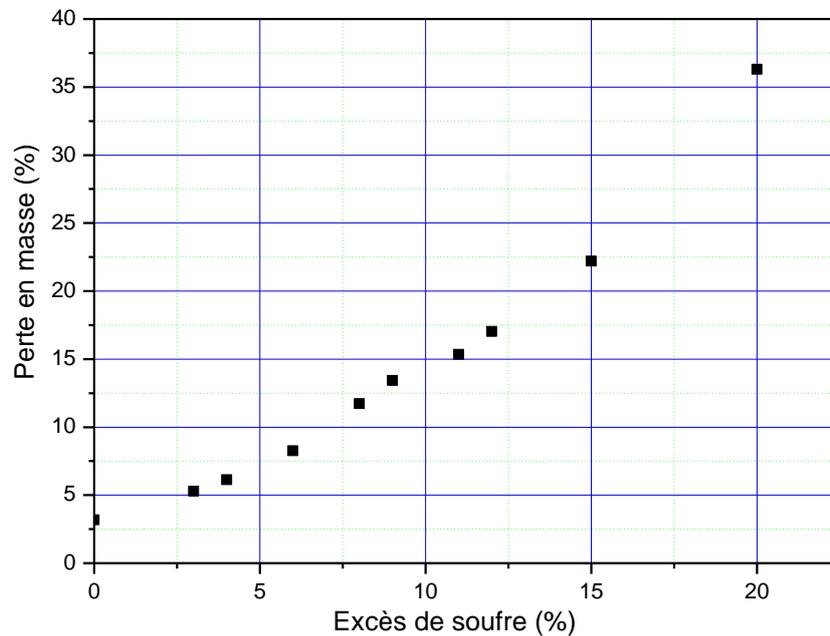


Figure 3.6 : Evolution de la perte en masse en fonction des excès de soufre

3.4. Caractérisation Structurale

La figure 3.7 montre les diffractogrammes obtenus à l'issue de l'analyse des phases en fonction de l'excès du soufre. Quelle que soit la concentration de départ du soufre, nous avons enregistré la phase $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ majoritaire, en bon accord avec la fiche JCPDS n° 04-003-8920. La phase CZTS kesterite est formée dans tous les échantillons préparés. Cependant, la probabilité de formation de phases secondaires (binaires et ternaires) durant la synthèse n'est pas négligeable. Cela s'est traduit effectivement par l'apparition de pics supplémentaires qui n'appartiennent pas à la phase CZTS kesterite qu'on doit attribuer à des phases parasites.

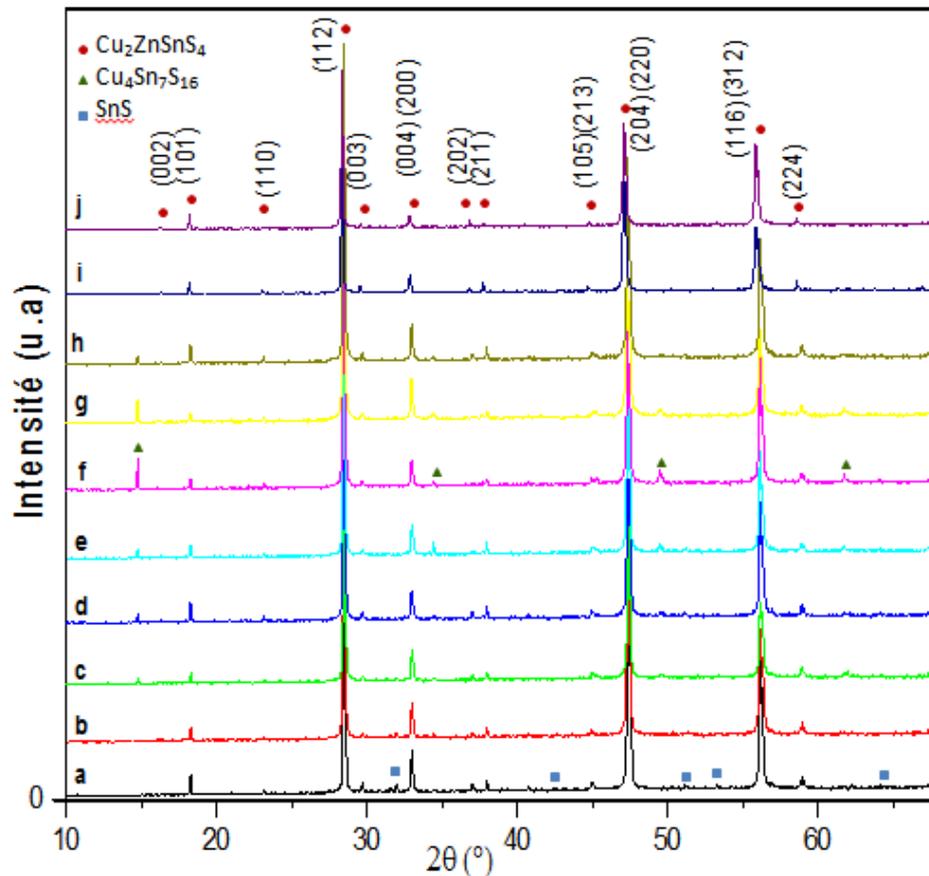


Figure 3.7 : Spectres de diffractions des rayons X de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en fonction du soufre en excès. a : 0% S, b : 3% S, c : 4% S, d : 6% S, e : 8% S, f : 9% S, g : 11% S, h : 12% S, i : 15% S et j : 20% S.

Dans tous les cas, les phases SnS et $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ sont minoritaires. Il est par ailleurs important de noter que les pics caractéristiques de ces phases sont bien repérés ce qui facilite leurs indexations sur le diagramme des rayons X.

Dans le cas de l'échantillon E1 on note l'existence d'une autre série de pics de diffraction de faibles intensité, les plus remarquables sont situés à $2\theta = 32^\circ$ et $2\theta = 53.3^\circ$, ils correspondent aux pics de diffraction des plans (040) et (122) de la phase SnS (fiche JCPDS n° 00-014-0620) qui apparaît généralement dans les mélanges riches en étain (Sn).

Les pics de diffraction de la phase SnS sont également présents sur les spectres de diffraction des échantillons E2 (3%S) et E3 (4%S) mais avec des intensités inférieures à celles de l'échantillon E1. Il est à noter que l'intensité de ces pics diminue sensiblement de E1 à E3 ce qui signifie que la phase SnS voit sa proportion diminuer avec l'excès du soufre introduit pour disparaître carrément dans l'échantillon E4 (tableau 3.3).

Echantillons	<i>E1</i>	<i>E2</i>	<i>E3</i>	<i>E4</i>	<i>E5</i>	<i>E6</i>	<i>E7</i>	<i>E8</i>	<i>E9</i>	<i>E10</i>
% S	0	3	4	6	8	9	11	12	15	20
% CZTS	88.4	90.7	80.2	88.7	82.9	82.6	81.9	86.4	100	100
%SnS	11.6	9.3	5.3	0	0	0	0	0	0	0
%$\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$	0	0	14.5	11.3	17.1	17.4	18.1	13.6	0	0

Tableau 3.3 : Analyse quantitative des phases existantes en fonction de la concentration initiale du soufre

De par la forte prépondérance de la phase CZTS (90.7%) (tableau 3.3), l'échantillon E2 est quasiment monophasé.

Nous avons noté la formation d'une deuxième phase secondaire à partir de 4% d'excès de soufre (échantillon E3). La phase CZTS est en équilibre avec la phase SnS et une autre phase ternaire $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ (fiche JCPDS n° 04-009-7946) caractérisée principalement par des pics de diffraction à $2\theta = 14.7^\circ$ et $2\theta = 49.5^\circ$.

Au-delà de 3% d'excès de soufre, la fraction de la phase secondaire ($\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$) augmente avec l'excès de soufre jusqu'à 11% pour diminuer au-delà de cet excès et disparaît par la suite pour les échantillons E9 (15%S) et E10 (20%S).

En suivant l'évolution de la synthèse, en fonction de l'excès du soufre, nous proposons trois domaines d'équilibre :

- Domaine D1 entre 0 et 4% d'excès de soufre : La phase CZTS est en équilibre avec la phase SnS.
- Domaine D2 entre 4 et 11% d'excès de soufre : C'est le domaine où une phase ternaire $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ se forme et évolue au détriment de la phase SnS. A partir d'un excès de 6%, la phase SnS disparaît complètement.
- Domaine D3 au-delà de 11% où la phase $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ régresse pour disparaître. Il est important de noter que les échantillons E9 (15%S) et E10 (20%S) sont purs et ne présentent pas de phases secondaires.

Ce résultat est confirmé par l'évolution du volume de la maille CZTS (figure 3.8) qui montre l'existence des trois domaines. Il est important de noter la faible variation du volume qui est probablement liée aux taux d'occupation cristallographique du soufre dans la maille CZTS. Ce même résultat a été confirmé par l'évolution de la masse volumique qui montre l'existence de trois domaines séparés. Sur la figure 3.9 nous avons présenté l'évolution de la masse volumique en fonction de l'excès du soufre introduit dans la charge initiale. Les échantillons purs présentent une densité moyenne de 4.32, légèrement différente de la densité théorique de CZTS (4.56) représentant 5% de différence qui est liée à la présence de quelques pores et des jonctions de joints qui peuvent sensiblement altérer la masse volumique.

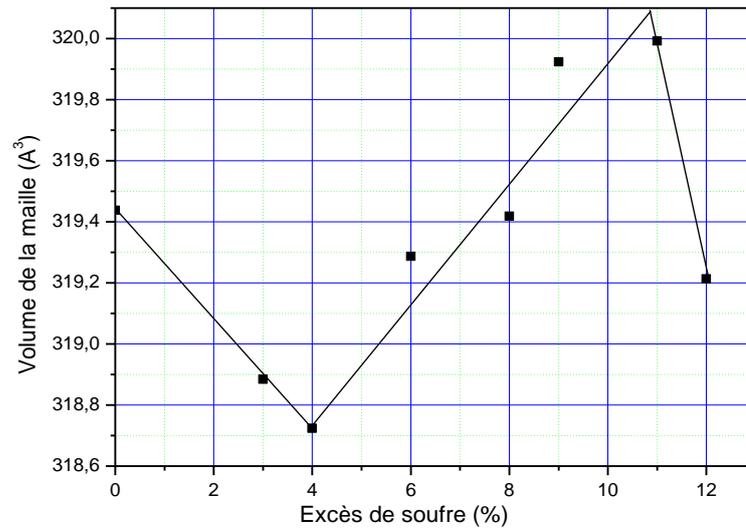


Figure 3.8 : Evolution du volume de la maille en fonction du soufre en excès

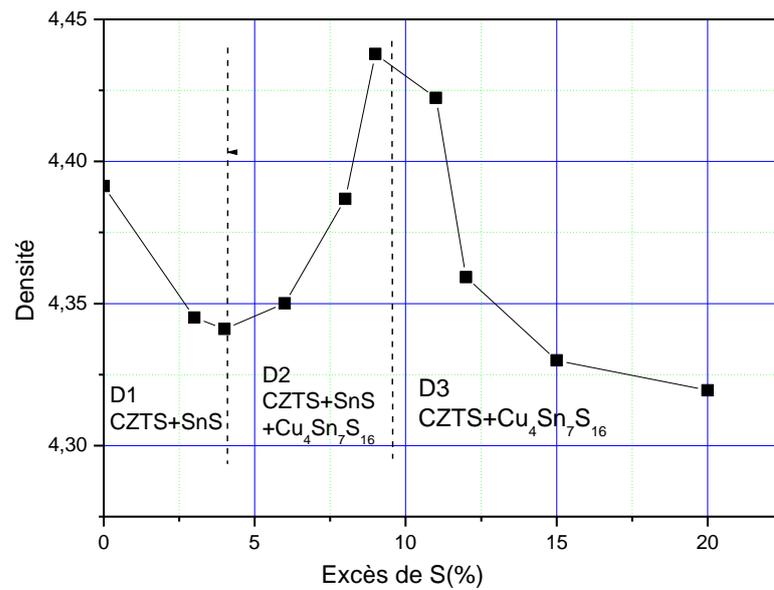


Figure 3.9 : Evolution de la masse volumique en fonction du soufre en excès

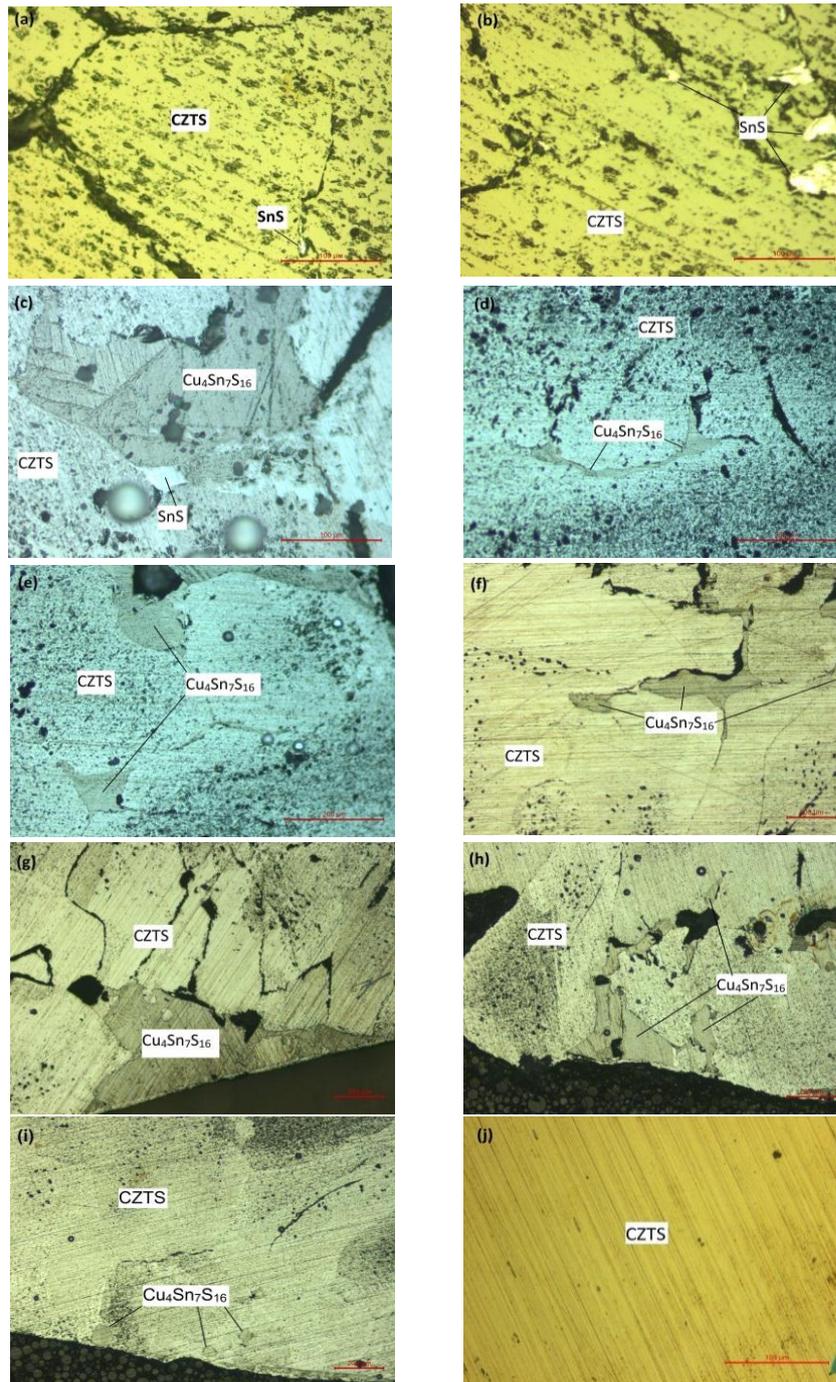


Figure 3.10 : Images prises par microscope optique des lingots de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ polis sans attaque chimique pour différent excès de soufre a : 0%, b : 3%, c : 4%, d : 6%, e : 8%, f : 9%, g : 11%, h : 12%, i : 15%, j : 20%.

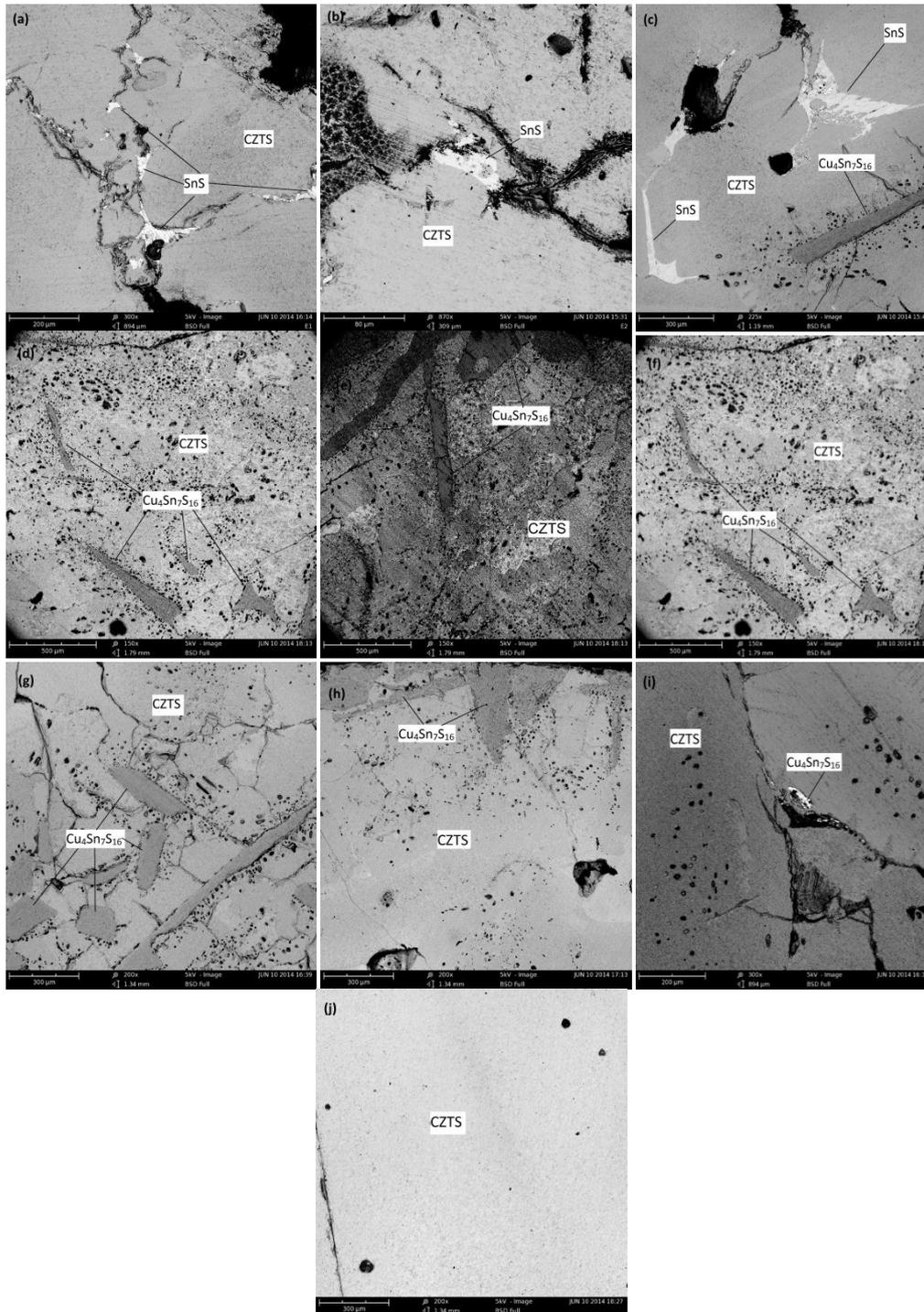


Figure 3.11 : Images prises par MEB des lingots de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ polis sans attaque chimique pour différent excès de soufre a : 0%, b :3%, c : 4%, d : 6%, e : 8%, f : 9%, g : 11%, h : 12%, i : 15%, j : 20%..

Des analyses complémentaires ont été effectuées pour confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Pour cela, des analyses par microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées dans le but d'étudier la morphologie et la microstructure des échantillons et de déterminer les phases en présence.

La composition des phases a été aussi déterminée par analyse ICP. Quatre éléments ont été identifiés : cuivre, zinc, étain et soufre. Les figures microscope optiques (figure 3.10) et MEB (figure 3.11) montrent l'analyse des phases présentes. Il est important de noter qu'à l'exception de l'échantillon E10, nous avons noté dans tous les cas la présence de joints de grains et quelques bulles. Seul l'échantillon E10 avec un excès de soufre de 20% présente une texture monocristalline avec l'absence de joints de grains, bulles et fissures.

Les autres mélanges préparés présentent des microstructures granulaires de manière homogène. Les échantillons contenant des faibles excès en soufre contiennent des bulles et des phases SnS et $\text{Cu}_2\text{Sn}_7\text{S}_{16}$.

La figure 3.12 montre la microscopie optique de deux échantillons cristallisés à partir d'un liquide chauffé jusqu'à 1050°C avec un excès en soufre de 3% et 12% et une cristallisation assez lente.

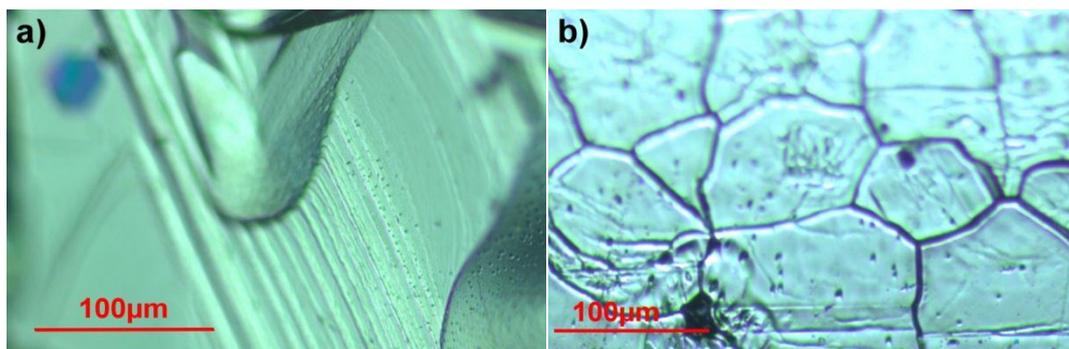


Figure 3.12 : Morphologie de deux lingots CZTS, (a) : 3% d'excès de soufre, (b) : 12% d'excès de soufre.

L'échantillon avec un excès en soufre de 3% contient des bulles de diamètre 2 µm. Quelques précipités appartenant à la phase SnS ont été observés, en bon

accord avec les rayons X. En revanche, l'échantillon à 12% d'excès en soufre présente une texture granulaire avec des grains de taille moyenne de 100 μm .

Le tableau (tableau 3.4) résume les résultats par dosage chimique ICP. Dans les deux cas le rapport $(\text{Cu}/\text{Sn}+\text{Zn})=1$, à l'exception de l'échantillon contenant un excès de 3% de soufre qui est légèrement déficitaire en soufre. Ce résultat confirme l'effet de la concentration du soufre qui est introduite au cours de la synthèse d'un monphasé et particulièrement au cours de la croissance cristalline [Tablaoui-14].

Echantillon	Cu (at)	Zn(at)	Sn (at)	S (at)
Avec 3% d'excès	2.01	0.98	0.96	3.94
Avec 12% d'excès	1.98	1.02	0.98	4.02

Tableau 3.4 : Analyse chimique ICP de deux échantillons solidifiés à partir de 3% et 12% d'excès de soufre.

3.5. Analyse de la structure par spectroscopie Raman

Afin de corréler structure-propriétés dans le composé CZTS, en complément aux rayons X, nous avons utilisé la spectroscopie Raman. Cette technique permet la recherche d'impuretés en très faibles proportions.

Il est difficile voire impossible de révéler les problèmes structuraux de ce composé par la diffraction des rayons X, cela est dû à la grande similitude entre les facteurs de diffusion des ions Cu^+ et Zn^{2+} , d'où la nécessité de faire appel à une autre technique complémentaire en l'occurrence la spectroscopie Raman.

Il est bien connu que le composé stœchiométrique $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ est de structure kesterite ordonnée (groupe d'espace $I\bar{4}$). Il y a 8 atomes dans la maille primitive et de ce fait on compte 24 modes vibrationnels dont 15 modes actifs en Raman. La représentation des modes optiquement actifs peut être décrite dans la

symétrie des déplacements atomiques exprimés dans la notation de la théorie des groupes au centre de la zone de Brillouin (point Γ) [Himmrich-9, Gürel-11] :

$$\Gamma = 3A \oplus 6B \oplus 6E$$

où le mode A résulte des vibrations des anions en l'occurrence le soufre et est responsable des bandes les plus intenses dans les spectres Raman de CZTS [Khare-12, Altosaar-08]. Par contre le mode B présente le mouvement des cations dans la direction z. Le mode E, lui, concerne les déplacements des cations plutôt dans le plan xy.

Gürel et al. [Gürel-11] ont décrit 27 modes Raman optiquement actifs dans le CZTS mais d'importants efforts de recherche ont été réalisés dans le but d'identifier les pics correspondants à ces modes Raman. Dimitrievska et al. [Dimitrievska-14] ont déterminé 18 pics Raman avec leurs symétries (tableau 3.5).

Position du pic (cm^{-1})	67.8	81.5	96.9	139.8	150.7	164.1	255.1	262.7	271.1
Symétrie	<i>E</i>	<i>B</i>	<i>E/B</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>B</i>	<i>E/B</i>	<i>B</i>	<i>E</i>
Position du pic (cm^{-1})	287.1	302.1	315.9	331.9	337.5	347.3	353.3	366.6	374.4
Symétrie	<i>A</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>B</i>	<i>E</i>	<i>B</i>

Tableau 3.5 : Pics Raman et symétrie de CZTS

Il est important de mentionner l'existence d'une relation entre l'intensité de certaines bandes et la composition ou la structure cristallographique (ordre-désordre) du matériau.

Nous avons cherché à utiliser le Raman pour étudier l'effet du soufre et surtout son impact sur la transition ordre-désordre. Différents échantillons préalablement caractérisés par diffraction des rayons X ont été sélectionnés.

L'objectif principal est de trouver des différences entre ces composés. La longueur d'onde du Laser utilisé est de 633 nm.

Il a été montré par une étude de Caballero et al. [Caballero-14] que les écarts à la stœchiométrie ou le désordre Cuivre/Zinc augmentent la largeur des pics et plus particulièrement le pic caractéristique vers 332 cm^{-1} . Le pic à 332 cm^{-1} serait caractéristique de la structure kesterite désordonnée alors que le pic à 338 cm^{-1} caractérise la structure kesterite ordonnée.

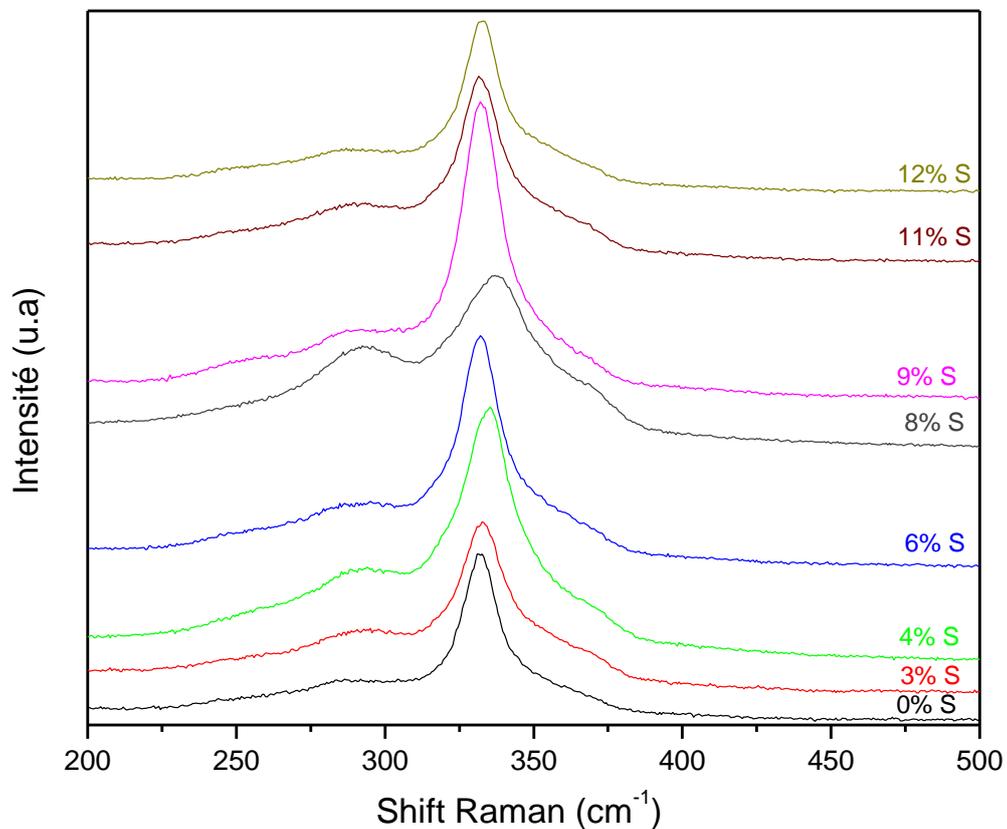


Figure 3.13 : Spectres Raman en fonction de l'excès du soufre

La figure 3.13 présente les spectres Raman en fonction de l'excès du soufre. On observe un élargissement systématique des pics et une modification de la

largeur à mi-hauteur des pics 286, 335 et 366 cm^{-1} . En revanche le pic vers 335 cm^{-1} reste clairement le plus intense et ne semble pas évoluer significativement.

Les bandes à 286, 335 et 366 cm^{-1} ont une intensité suffisante pour être observées dans tous les échantillons et quelle que soit la concentration de départ du soufre. Les bandes à 286, 335 cm^{-1} s'élargissent avec la concentration du soufre, cette évolution est caractéristique du désordre.

La bande intense autour de 335 cm^{-1} est liée au mode optiquement actif de la symétrie A. En raison du désordre cationique dans le réseau de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, cette bande est décalée de 331 cm^{-1} à 335 cm^{-1} (échantillon préparé avec un excès de 11%). Il est originaire de la vibration des atomes du soufre autour des premiers proches voisins [Tablaoui-14]. La deuxième bande est décalée de 286 cm^{-1} à 292 cm^{-1} (8% d'excès de soufre).

Dans tous les échantillons préparés le rapport $[\text{Cu}]/([\text{Zn}]+[\text{Sn}])=1$. Nous n'avons pas enregistré une décomposition de la phase au cours de la synthèse ni la présence d'impuretés avec des proportions élevées d'où l'absence de bandes supplémentaires appartenant à des phases d'impuretés. Or les rayons X ont montré la présence des phases SnS et $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ en très faibles proportions. Ceci est lié à quelques hétérogénéités.

3.5.1. Effet du Laser sur la transition phase kesterite ordonnée vers kesterite désordonnée

A travers l'analyse bibliographique, il a été montré qu'une transition de la phase kesterite ordonnée vers kesterite désordonnée peut se produire sous faisceau Laser lorsque celui-ci émet une puissance importante [Valakh-13-1].

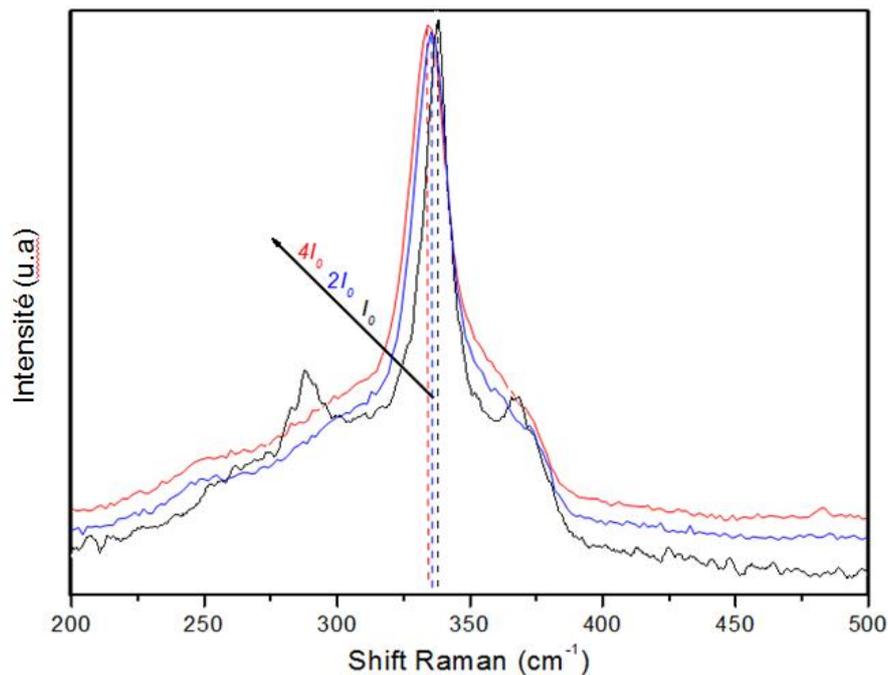


Figure 3.14 : Spectres Raman d'un échantillon CZTS ordonné pour différentes puissances d'excitation, $I_0=5$ mW.

La figure 3.14 présente les spectres enregistrés sur un composé CZTS monophasé ordonné (E10) préparé à partir d'un excès de soufre de 20%. Nous avons augmenté la puissance du Laser très lentement de 5 mW à 20 mW.

Nous avons observé un élargissement et un décalage du pic le plus intense (335 cm^{-1}) vers la gauche lorsque la puissance du Laser augmente.

La modification de la structure peut modifier les spectres Raman. Mais aussi une élévation de la température du matériau peut provoquer une variation du Raman en raison des effets thermiques. Afin d'éliminer l'hypothèse des effets thermiques après l'enregistrement du spectre à 20 mW, le faisceau est coupé quelques minutes puis un nouveau spectre est enregistré pour une puissance d'excitation de 1 mW. Dans ce cas, on remarque que le décalage des pics disparaît à faible puissance et que l'élargissement est moins important.

Le LASER a un effet sur l'ordre dans la structure à travers l'augmentation de la concentration des anti-sites dans le cristal. Les mécanismes de l'effet du

LASER ne sont pas totalement compris mais on pourrait proposer un mécanisme photo-induit qui s'explique de la manière suivante : dans le cas d'un excès d'ions Cu^+ , la création d'interstitiels Cu et de lacunes Zn^{2-} est de forte probabilité [Valakh-13-2]. Cependant, la formation des anti-sites Cu^+_{Zn} est peu probable du fait de l'importante différence entre les rayons ioniques des ions Cu^+ et Zn^{2+} qui sont respectivement 95 pm et 74 pm.

L'ionisation de Cu^+ en Cu^{2+} , sous l'effet LASER réduit la différence entre ions de 21 pm dans le cas de Cu^+ et Zn^{2+} à 2 pm dans le cas de Cu^{2+} et Zn^{2+} , et la probabilité de formation des anti-sites $\text{Cu}^{2+}_{\text{Zn}}$ devient plus importante.

Conclusion

Il est difficile de synthétiser des phases stœchiométriques multiconstituées contenant des éléments volatils tels que le soufre et l'étain. Des synthèses ciblant le composé stœchiométrique CZTS ont toutefois été tentées et ont mené à des échantillons non monophasés avec la présence d'impuretés binaire (SnS) et ternaire ($\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$).

Au cours de la synthèse de CZTS à partir de l'état solide, on a montré la nécessité de maîtriser la concentration du soufre, élément très volatil. Dans les conditions de synthèse choisies, nous n'avons pas enregistré un écart par rapport à la stœchiométrie CZTS.

Certains de nos échantillons n'étaient pas monophasés et le soufre s'évapore et se condense sur les parois du réacteur (tube de quartz). Bien que la synthèse ait été réalisée dans un système fermé, le volume n'est pas nul, par conséquent une partie de soufre ou même d'étain pourrait se vaporiser jusqu'à atteindre la pression de vapeur saturante. Tout le soufre ne serait pas disponible pour former le composé CZTS. Ce qui résulte en défauts ou apparition de phases secondaires.

La préparation d'une série d'échantillons et le soin apporté aux caractérisations ont permis de confirmer l'existence de la phase stœchiométrique CZTS. Nous avons optimisé la synthèse de ce composé avec une bonne reproductibilité.

Les conditions de synthèse ont permis d'obtenir la phase CZTS kesterite ordonnée. Les analyses par diffraction des rayons X ont permis de confirmer la structure et l'effet de la concentration du soufre sur le domaine d'homogénéité du composé CZTS.

Références :

- [Altosaar-08] M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, J. Krustok, E. Mellikov, *Phys. Stat. Sol. (a)* 205 (2008) 167.
- [Caballero-14] R. Caballero, E. Garcia-Llamas, J.M. Merino, M. Leo'n, I. Babichuk, V. Dzhagan, V. Strelchuk, M. Valakh, *Acta Materialia* 65 (2014) 412–417.
- [Gürel-11] T. Gürel, C. Sevik, T. Cagin, *Physic. Review B* 84 (2011) 205201.
- [Himmrich-91] M. Himmrich, H. Haeuseler, *Spectro. Chimica Acta* 47A (1991) 933.
- [Khare-12] A. Khare, B. Himmetoglu, M. Johnson, D.J. Norris, M. Cococcioni, E.S. Aydil, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 083707. 9pp.
- [Tablaoui-14] M. Tablaoui, M. Derbal, O. Benamara, Y. Guillin, J.-F. Sivignon, E. Romeo, L. Grosvalet, K. Lebbou, *Materials science in Semiconductor Processing* 26 (2014) 583–587.
- [Valakh-13-1] M.Ya. Valakh, O. F. Kolomys, S. S. Ponomaryov et al., *Phys. Stat. Sol. RRL*. 7, 258 (2013).
- [Valakh-13-2] M.Ya. Valakh, V. M. Dzhagan, I. S. Babichuk, X. Fontane, A. Perez-Rodriquez, S. Schorr.
- [Dimitrievska-14] Dimitrievska, M.; Fairbrother, A.; Fontané, X.; Jawhari, T.; Izquierdo-Roca, V.; Saucedo, E.; Pérez-Rodríguez, A. *Appl. Phys. Lett.* 2014, 104, 021901.

Chapitre 4

**Synthèse et
caractérisation de
 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{GeSn})\text{S}_4$**

4.1. Introduction

De nombreuses études ont été développées ces dernières années dans le but de trouver de nouveaux composés de formule générale $A_2^I B^{II} C^{IV} X_4^{VI}$. Parmi les éléments formant ce composé, ceux du groupe IV offrent un grand choix de compositions par le truchement judicieux du taux de substitution ouvrant ainsi des nouveaux horizons à des applications photovoltaïques et/ou optoélectroniques. Cet intérêt est motivé par leur structure anisotropique [Gorgut-11] et leurs propriétés optiques non-linéaires [Lekse-09, Lekse-08].

Nous citerons, parmi ces matériaux, le composé Cu_2ZnGeS_4 qui a connu un intérêt particulier au vu de ses applications dans : l'optoélectronique [Oike-08], le magnétoélectrique [Shapira-88], la photo catalyse [Tsuji-10] ainsi que la thermoélectricité [Heinrich-14]. Dans le domaine du photovoltaïque, en substituant partiellement le germanium à l'étain, un rendement de 6.8% a été atteint avec des cellules à base de $Cu_2ZnSn_{0.3}Ge_{0.7}S_4$ [Ford-11]. Pour améliorer les performances de la cellule photovoltaïque $CuInGaSe_2$, la stratégie adoptée dans l'absorbeur consiste en l'application d'un gradient de concentration en gallium dans la couche [Chirila-11, Caballero-13], ce qui a été appliqué également dans le cas de l'absorbeur $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ en lui alliant du germanium [Siebentritt-12].

Au vu des considérations précédentes, nous nous sommes proposés dans ce chapitre d'apporter une contribution à la compréhension de certaines propriétés physiques de ce composé. Le travail que nous avons effectué a consisté à synthétiser les composés $Cu_2ZnGe_xSn_{(1-x)}S_4$ en procédant par substitution du germanium à l'étain. Les matériaux synthétisés ont fait l'objet d'une étude sur les propriétés structurales et vibrationnelles du système.

4.2. Propriétés de $Cu_2ZnGe_xSn_{(1-x)}S_4$

Le composé Cu_2ZnGeS_4 (CZGS) peut cristalliser selon deux formes allotropiques : soit il présente une structure tétragonale dite structure stannite (groupe d'espace $I\bar{4}2m$) [Parasyuk-05, Doverspike-90], soit il présente une structure orthorhombique dite structure wurtzite-stannite (groupe d'espace $Pmn2_1$) [Doverspike-90]. Etant donné leurs énergies libres de formation qui sont très

proches, la présence de ces deux structures sont aussi probables l'une que l'autre [Schäfer-74]. Le coefficient d'absorption de CZGS est comparable à celui de CZTS (10^4 cm^{-1}) mais la largeur de sa bande interdite (gap) est plus importante, elle se situe à 2.10 eV [Matsushita-05]. Par conséquent, il serait intéressant de faire varier le gap de ce composé en fonction du taux de substitution x entre les valeurs extrêmes de 1.5 eV pour $x=0$, et 2.10 eV pour $x=1$ afin d'étudier le domaine d'application de ce matériau.

4.2.1. Diagramme de phase

Les travaux de Parasyuk et al. [Parasyuk-05] montrent que le composé CZGS monophasé se forme pour une stœchiométrie assez exacte. Mais, dans le cas d'un écart à la stœchiométrie, une à deux phases secondaires peuvent être présentes en plus de la phase mère. Sur la figure 4.1 on a représenté une coupe isotherme à 400°C du système pseudo-ternaire $\text{Cu}_2\text{S-ZnS-GeS}_2$. Nous pouvons constater que le barycentre du triangle représente le point monophasé, alors que les bissectrices sont plutôt situées sur les domaines biphasés où la phase CZGS se forme en présence d'une phase secondaire ZnS, Cu_2S ou GeS_2 . Les domaines triphasés, eux, suivent des lignes parallèles à la base $\text{Cu}_2\text{S-ZnS}$ joignant les points de coordonnées $1/3$ et $2/3$ du sommet du triangle.

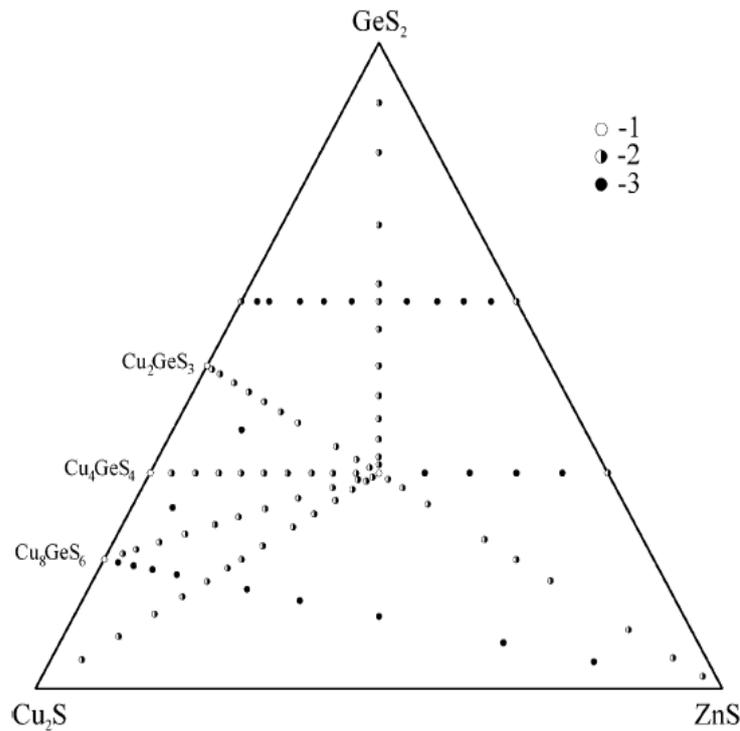


Figure 4.1 : Coupe à 400°C du système $\text{Cu}_2\text{S-ZnS-GeS}_2$: (1) domaine monophasé, (2) domaine biphasé et (3) domaine triphasé [Parasyuk-05].

4.3. Synthèse de $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$

Le protocole utilisé dans le cas de la synthèse du composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ s'est montré concluant. Nous avons alors élaboré nos échantillons selon ce même protocole pour l'étude du système $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$.

Nous avons synthétisé cinq échantillons avec différentes fractions en germanium $x = [\text{Ge}]/([\text{Ge}]+[\text{Sn}])$ (figure 4.2.a). Des mélanges stœchiométriques d'éléments de Cu, Zn, Ge, Sn et S ont été préparés pour réaliser la synthèse, mais avec la précaution d'ajouter 3% de soufre pour chaque charge. Le choix de 3% d'excès de soufre est justifié par les résultats obtenus dans le cas de CZTS où l'échantillon à 3% d'excès (E2) était assez pur (tableau 3.3).

Les lingots récupérés après la synthèse, à partir des charges initiales de 5 grammes de masse totale chacune, étaient de couleur marron foncée (figure IV.2.c). Nous n'avons pas observé de dépôts de soufre sur les surfaces des échantillons. Cependant, nous avons noté la présence de petites gouttelettes de soufre qui se sont déposées sur les parois des tubes de quartz (figure 4.2.b et d).

Tous les lingots ont été pesés et les pertes en masse par rapport à la masse initiale de la charge mise en ampoule calculées. Les cinq échantillons ont présenté une perte en masse proche de 5%, valeur comparable à celle obtenue pour l'échantillon E2 de CZTS (figure 3.5).

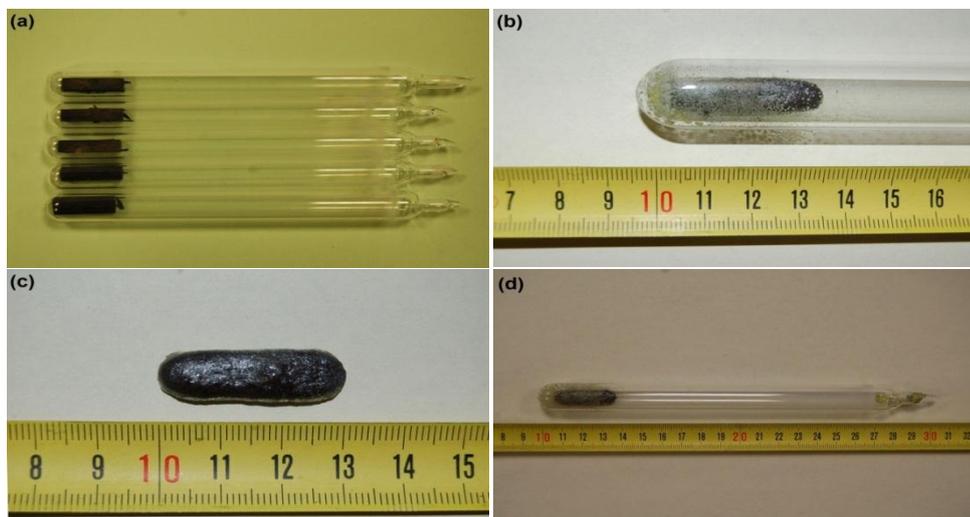


Figure 4. 2: Ampoules avec charges (a). Ampoule après synthèse (b et d). Lingot final obtenu (c).

4.4. Etude de la structure

Nous avons étudié la structure cristalline des composés synthétisés par diffraction des rayons X et analysé les phases présentes dans le système $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge},\text{Sn})\text{S}_4$ en fonction de la concentration en germanium. La figure 4.3 montre les spectres de diffractions X enregistrés pour chacun des taux de substitution $[\text{Ge}]/[\text{Ge}]+[\text{Sn}]$.

Tous les composés $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$, et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ont été élaborés en suivant le même protocole avec les mêmes conditions d'expérimentation, et ce dans le but de vérifier la reproductibilité des résultats.

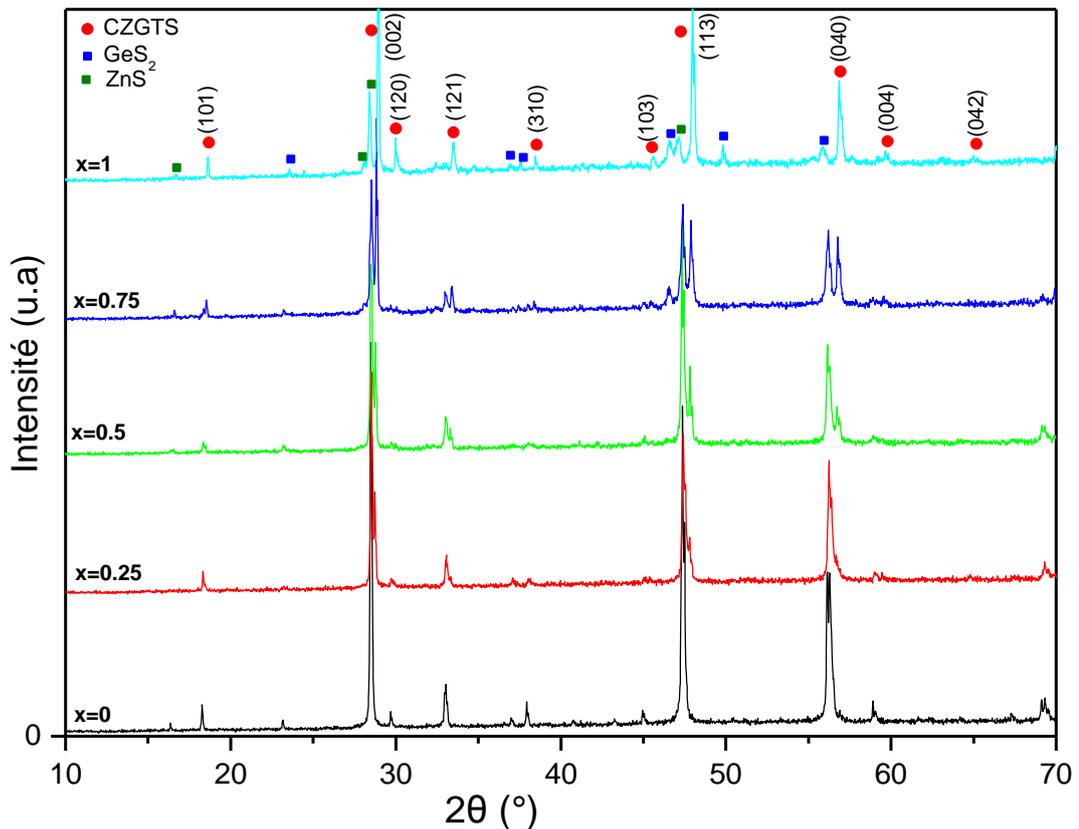


Figure 4.3 : Spectres de diffraction des rayons X de $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$ pour différentes compositions en germanium.

Pour le composé sans germanium ($x=0$) le diffractogramme des rayons X montre que c'est la phase CZTS kesterite (tétragonale) qui est formée. Ce résultat, déjà obtenu dans le chapitre précédent, concorde avec la fiche JCPDS n° 04-003-8920. Par ailleurs, on doit noter que pour ce matériau la phase présente est celle du composé CZTS pur sans aucune phase secondaire présente.

Cependant, quand le germanium se substitue à l'étain, la phase wurtzite-stannite (orthorhombique) est formée dans les quatre autres échantillons. Ce qui est en bon accord avec la fiche JCPDS n° 04-003-8813.

A partir des éléments de départ purs : Cu, Zn, Ge et S, les sulfures binaires peuvent se former facilement à basse température pour former par la suite des phases ternaires intermédiaires Cu_2GeS_3 , Cu_4GeS_4 et Cu_8GeS_6

Selon Parasyuket et al. la formation de la phase CZGS se fait suivant le cheminement suivant [Parasyuk-05]:



Par conséquent, la formation de phases secondaires binaires ou ternaires au cours de la synthèse est possible. En effet, nous avons enregistré la formation de deux phases secondaires dans le reste des échantillons. Il s'agit des phases ZnS et GeS_2 . Nous avons noté la présence dans le spectre de trois importants pics $2\theta = 28.4^\circ$, 47° et 56.3° qui correspondent aux pics de diffraction des plans (0,1,23), (0,1,95) et (1,1,72) de la phase ZnS (fiche JCPDS n° 01-074-5012). Bien que cette phase soit prédite par le diagramme de phase en cas d'écart à la stœchiométrie, elle est toutefois assez intense pour l'échantillon $x=0.25$. Néanmoins, ses pics diminuent en intensité avec la concentration du germanium au profit de la phase orthorhombique qui devient de plus en plus majoritaire, notamment pour 100% de germanium.

La phase GeS_2 , apparait aux concentrations élevées en germanium. A partir de 50% de germanium, la phase orthorhombique CZGTS est en équilibre avec la phase ZnS et la phase GeS_2 (fiche JCPDS n° 04-001-9402). Cette dernière est caractérisée par des pics de faibles intensités situés principalement à $2\theta = 46.5^\circ$ et $2\theta = 46.6^\circ$. Même si elle est plus visible pour 100% de germanium, elle est restée très minoritaire.

Le déplacement des pics de diffractions vers les grands angles de la phase orthorhombique (figure 4.4), en fonction du taux de substitution du germanium a été observé. Un tel déplacement est dû à une contraction de la maille provoquée par la substitution des atomes d'étain de diamètre atomique 1.72 Å par des atomes de germanium de diamètre plus petit (1.52 Å).

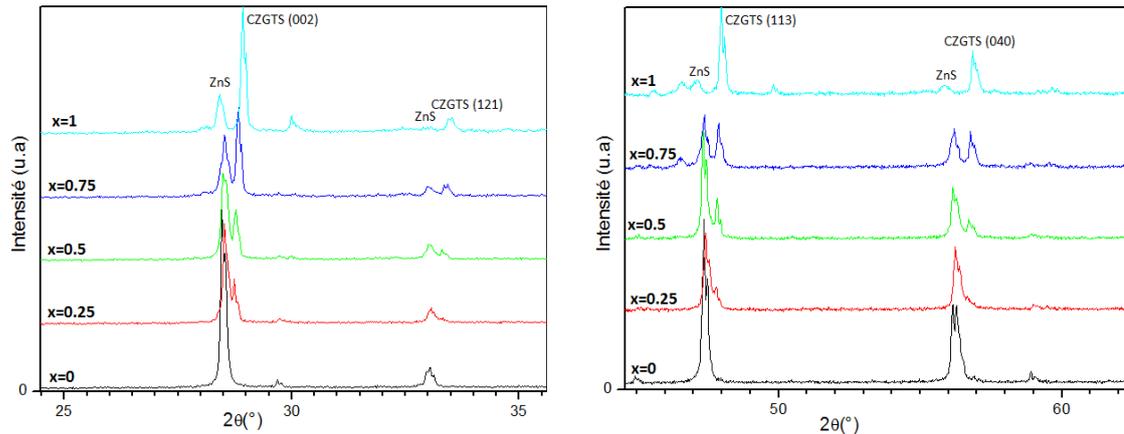


Figure 4.4 : Spectres de diffraction des rayons X de $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$ pour différentes compositions en germanium au voisinage des pics (002), (113) et (040).

Le composé $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ cristallise dans la structure orthorhombique, dont les paramètres de mailles sont $a=7.504 \text{ \AA}$, $b=6.474 \text{ \AA}$ et $c= 6.185 \text{ \AA}$ [Schleich-77], nous avons donc représenté sur la figure 4.5 l'évolution des paramètres de maille de nos échantillons en fonction de la composition en germanium. Il apparaît que les paramètres varient linéairement en accord avec la loi de Vegard. Cela signifie que le système $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{GeSn})\text{S}_4$ est une solution solide pour des compositions en germanium comprise entre 25% et 100%. Notons que les valeurs des paramètres de mailles que nous avons obtenues dans le cas de $x=1$ (cas CZGS) concordent bien avec celles rapportées dans la littérature.

Le système $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$ cristallise dans la structure kesterite pour $x=0$ et une structure orthorhombique pour $x \geq 0.25$, il y a donc conversion de structure entre les deux compositions. On s'attend par conséquent à la présence d'un gap de miscibilité entre 0 et 25% de germanium.

Dans le cas du système $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{SnGe})\text{S}_4$, qui fait partie de la même famille, un gap de miscibilité apparaît plutôt vers 40% de germanium changeant ainsi la structure tétragonale à une orthorhombique [Thomas-06]. On estime, de ce fait,

que le comportement du germanium vis-à-vis de l'étain serait le même quant à la miscibilité et la substitution.

Pour déterminer avec précision la position du gap de miscibilité dans le cas de notre système $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{SnGe})\text{S}_4$, des travaux sont en cours et feront l'objet d'une étude ultérieure.

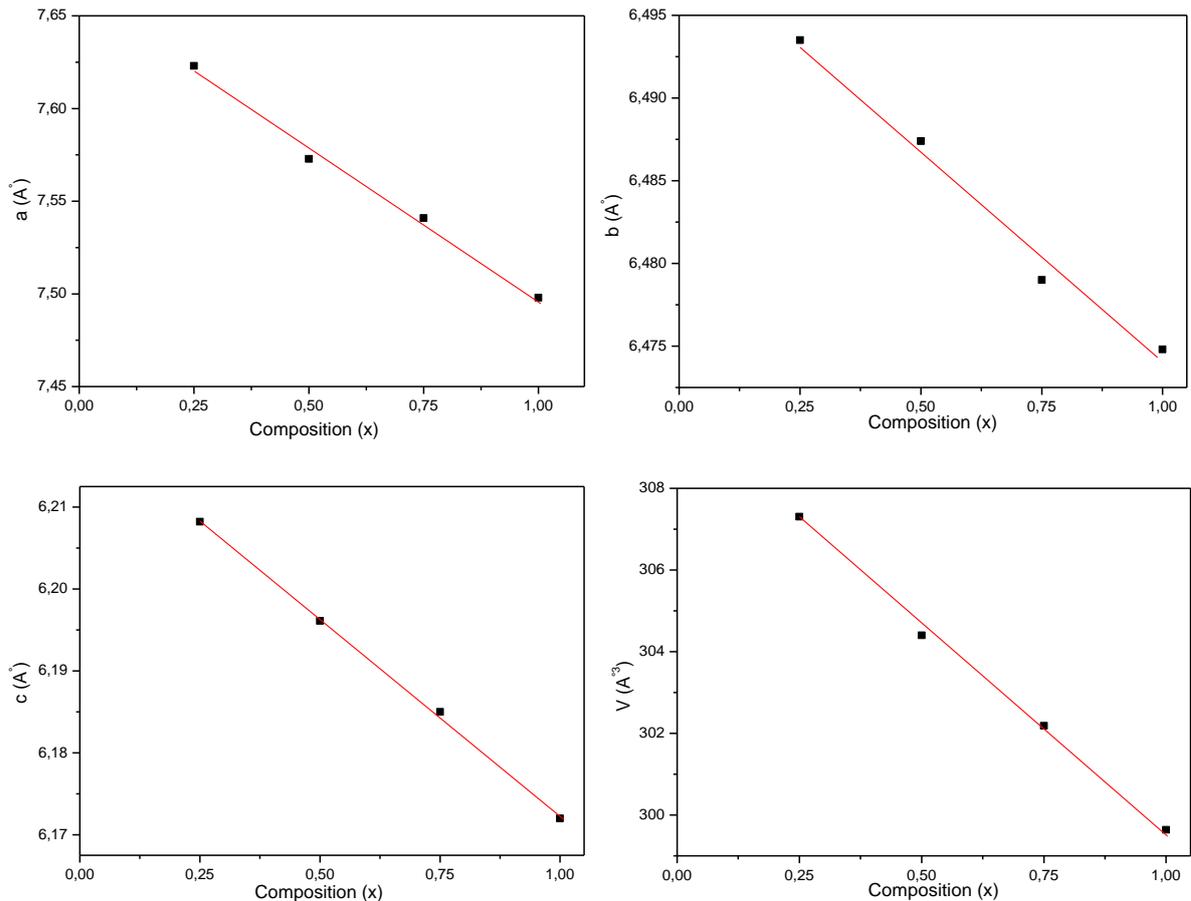


Figure 4.5 : Les paramètres maille a, b, c et le volume V de la maille de $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$ en fonction de la composition en germanium.

Afin de conforter les résultats obtenus par diffraction des rayons X, nous avons analysé la morphologie de nos polycristaux et les phases présentes par microscopie optique et microscopie électronique à balayage. Pour ce faire, nous avons observé quatre échantillons ($x=0.25$ à 1). Les résultats obtenus pour $x=0$ (CZTS) ont été traités dans le chapitre précédent.

L'observation des micrographies sur la figures 4.6 indique que, pour le taux de substitution $x=0.25$, les phases ZnS et $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{S}_4$ sont toutes deux présentes et dans des proportions comparables. Toutefois, lorsqu'on augmente ce taux, la phase ZnS devient de plus en plus minoritaire. Cette évolution apparait clairement pour les taux de germanium $x=0.75$ et $x=1$. L'apparition de la phase GeS_2 se fait plutôt dans les joints de grains.

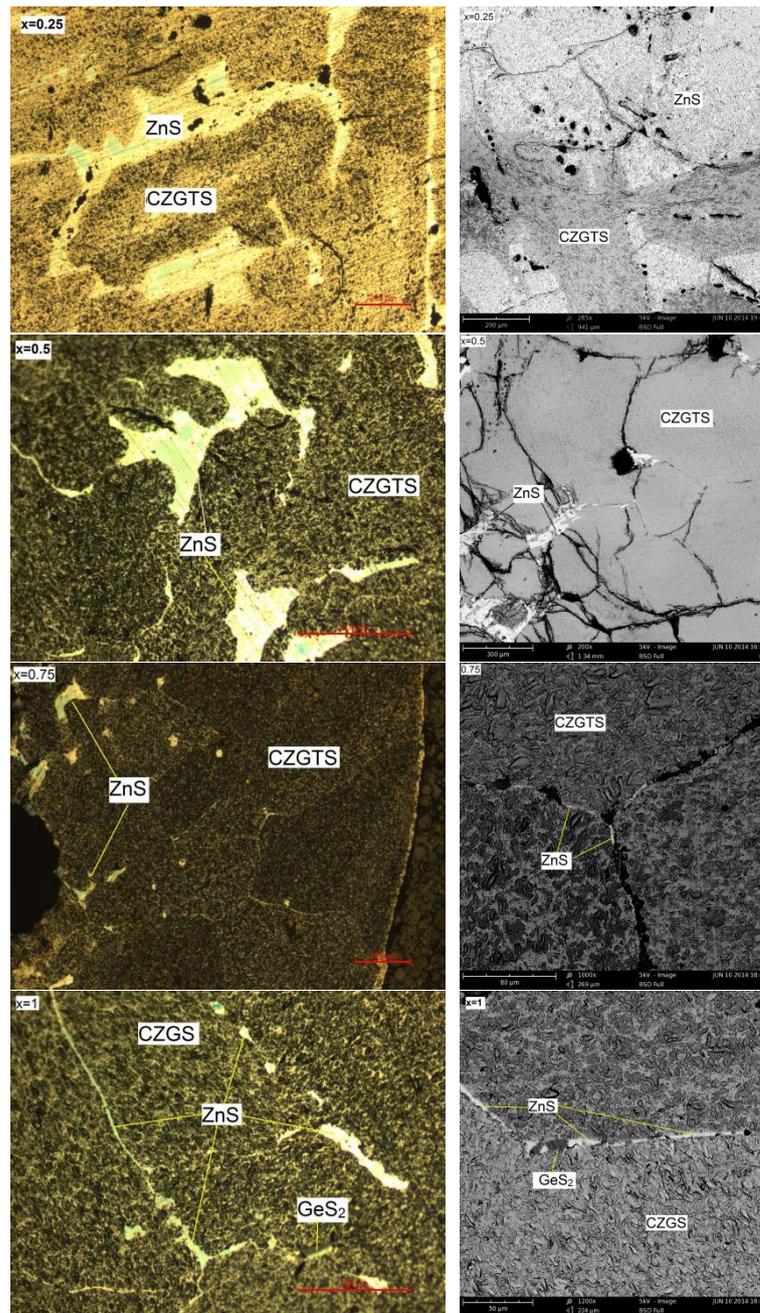


Figure 4.6 : Images prises par microscope optique (colonne de gauche) et par MEB (colonne de droite) des lingots de $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$ polis sans attaque chimique pour différentes composition de germanium..

Finalement, il est à noter que la microstructure granulaire de ces deux derniers échantillons ($x=0.75$ et $x=1$) est très visible. Nous avons observé des grains de 0.5 à 1 mm de taille.

4.5. Analyse de la structure par spectroscopie Raman

L'analyse par spectroscopie Raman a été utilisée dans le but de caractériser les modes de vibrations de nos matériaux afin de disposer de plus d'informations sur la structure des composés synthétisés.

Dans la notation de la théorie des groupes au centre de la zone de Brillouin (point Γ), on représente les modes de vibration de la structure wurtzite-stannite par [Himmrich-91]:

$$\Gamma = 13A_1 \oplus 10A_2 \oplus 9B_1 \oplus 13B_2$$

Tous ces modes sont actifs en Raman alors que les modes A_1 , B_1 et B_2 sont également actifs en infrarouge [Himmrich-91]. Guc et al. [Guc-13] ont rapporté 17 pics Raman optiquement actifs dans $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ que nous avons représentés dans le tableau 4.1. Le mode A_1 résulte des vibrations du soufre autour des atomes voisins dans le site tétraédrique et correspond au pic le plus intense (en gras dans le tableau).

Positions des pics (cm^{-1})	91	99	113	158	176	186	255	272	291
	307	318	329	335	360	385	407	415	-

Tableau 4.1 : Positions des pics Raman du composé $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$.

De par la différence de taille entre les atomes d'étain et du germanium, la substitution effectuée aurait à changer le voisinage du soufre et par conséquent aurait un effet sur les modes de vibrations du soufre en particulier et dans la maille

du point de vue général. Ce qui se traduirait par des déplacements des pics dans le spectre Raman.

Dans cette optique, nous avons utilisé un Laser de longueur d'onde 633 nm pour analyser nos échantillons. Les spectres ainsi collectés en fonction de la composition en germanium sont représentés sur la figure 4.7.

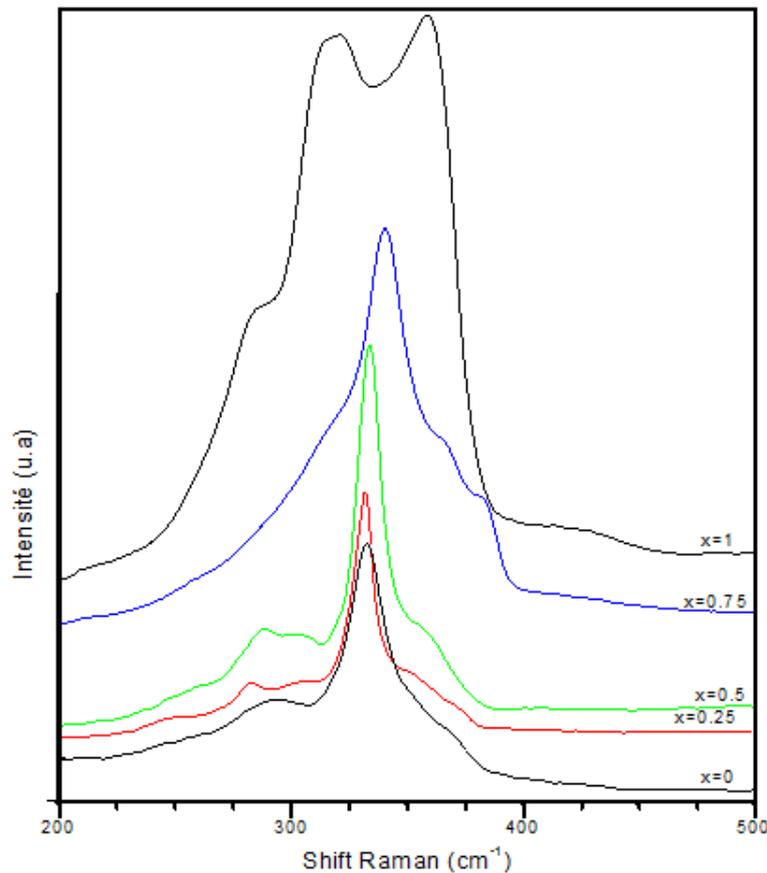


Figure 4.7 : Spectres Raman du système $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$ en fonction de la composition en germanium.

Pour le cas de l'échantillon $x=0$ (cas CZTS). Nous avons observé un pic intense à 332 cm^{-1} , un autre de faible intensité à 289 cm^{-1} et un épaulement à 368 cm^{-1} , ces trois pics sont tous caractéristiques de la phase kesterite CZTS, comme il a été déjà mentionné dans le chapitre précédent.

Jusqu'à une composition en germanium de 50%, le pic principal (noté P_1) à 332 cm^{-1} est globalement à la même position, cependant pour $x=0.75$ et $x=1$, nous avons noté un déplacement significatif de ce pic vers 340 cm^{-1} et 359 cm^{-1} respectivement. Cette dernière fréquence 359 cm^{-1} est caractéristique du mode de vibration A_1 de la phase orthorhombique CZGS [Levcenko-13] et qui correspond à la vibration des atomes du soufre autour de ses voisins.

On pourrait expliquer un tel déplacement par le model de Keating. En effet, la fréquence de vibration du mode A_1 selon ce model peut s'écrire comme suit [He-12]:

$$\nu = \frac{\sqrt{2\alpha_{Cu-S} + 2\alpha_{Zn-S} + 2\alpha_{B-S}}}{M_S}$$

où α_{B-S} est la force de liaison qui représente l'interaction entre l'atome du soufre et l'atome B, ici B représente les atomes Cu, Zn, Ge et Sn. M_S est la masse atomique du soufre.

On a vu qu'en substituant le germanium à l'étain, les paramètres de maille diminuent. Et comme la force de liaison est inversement proportionnelle à la longueur de liaison entre les atomes de soufre et ses proches voisins [Kumar-99], les forces de liaison deviennent plus importantes ce qui induit une augmentation de la fréquence de vibration du mode A_1 .

Il faut noter toutefois que les teneurs en germanium inférieures à 50% ont été insuffisantes pour rendre perceptible le déplacement du pic principal. Par ailleurs, d'autres pics supplémentaires apparaissent, notamment un pic à 303 cm^{-1} (qu'on note P_2) qui apparait dès 25 % de composition en germanium et qui a tendance à se déplacer vers les fréquences plus élevées tout en gagnant en intensité pour se situer, dans le cas de l'échantillon CZGS, à la fréquence 317 cm^{-1} . Ce pic est également typique à la phase orthorhombique CZGS. Le tableau 4.2 résume les déplacements des pics P_1 et P_2 en fonction de la composition en germanium.

Composition	<i>0</i>	<i>0.25</i>	<i>0.5</i>	<i>0.75</i>	<i>1</i>
Pic P₁ (cm⁻¹)	332	332	333	340	359
Pic P₂ (cm⁻¹)	290	303	305	313	317

Tableau 4.2 : Positions des pics principaux dans le système Raman du composé $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$ en fonction de la concentration du germanium.

Les rayons X ont révélé la présence des deux phases secondaires GeS_2 et ZnS dans les échantillons que nous avons synthétisés. Il était visible que la phase GeS_2 était minoritaire et nous n'avons pas observé sur les spectres Raman de pics lui correspondant. Néanmoins, la phase ZnS n'est pas négligeable et on lui attribue le pic à 284 cm^{-1} [Zhongjie-14] qui est visible pour tous les composés contenant du germanium.

4.6. Discussion

Dans ce chapitre nous avons étudié le composé $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$. Cette étape est nécessaire pour comprendre les différents phénomènes qui interviennent au cours de l'élaboration de phase pures appartenant à un domaine de solution solide relativement complexe. Aussi, nous avons un objectif de faire croître des monocristaux de grande taille d'où la nécessité de maîtriser la synthèse de composés monophasés pour bien contrôler la cristallisation. Compte tenu de la volatilité et du comportement non congruent à la fusion du système $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$, le cheminement de l'évolution des phases dans le diagramme de phase est indispensable pour contrôler ce système.

Les lingots récupérés à l'issue de la synthèse étaient visiblement homogènes et bien cristallisés. Par ailleurs comme dans le cas du composé CZTS, nous avons constaté une perte de masse d'environ 5% lors de la synthèse. Celle-ci étant due à la condensation de composés jaunâtre sur les périphéries de l'ampoule de quartz. Suite à l'analyse des différentes phases par diffraction des rayons X, nous avons noté la présence des phases ZnS et GeS_2 . L'analyse du

produit de décomposition condensé sur la périphérie du quartz a permis d'identifier la phase GeS_2 .

La volatilité du composé GeS_2 a entraîné une déviation de la composition par rapport à la stœchiométrie dans le mélange de départ. Cette déviation a déplacé la composition vers la zone de formation des mélanges CZGTS + GeS_2 + ZnS. A travers les analyses de diffraction des rayons X, la volatilité de GeS_2 déplace l'équilibre et affecte sensiblement la stœchiométrie du mélange et conduit à l'obtention de lingot polyphasés. Au cours de la synthèse de phase pure appartenant au système $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$, la volatilité du GeS_2 est donc un paramètre capital à maîtriser pour obtenir des composés monophasés. Nous avons remarqué que la variation de la composition liée à la condensation de GeS_2 au cours de la synthèse est principalement liée à la température dans le tube de quartz. Nous n'avons pas pu limiter la présence de points froids dans la partie inférieure du tube de quartz pour réduire la condensation de GeS_2 sur la périphérie du quartz.

Aussi, nous avons remarqué que le rapport entre la quantité initiale de matière première et le volume de l'ampoule est un facteur important qui peut être étudié et même maîtrisé pour réduire la quantité de la vapeur de GeS_2 . Mais nous aurons pour un volume inférieur au volume critique du quartz, une explosion inévitable qui peut engendrer la perte totale de la charge d'où la nécessité de prendre les précautions nécessaires pour contrôler la synthèse et surmonter les problèmes d'explosion.

Nous pensons aussi limiter la vaporisation par l'introduction dans le tube de quartz d'un composé de densité inférieure à celle de $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{GeSn})\text{S}_4$, non miscible et non réactif vis-à-vis de ce composé. Ceci aurait à isoler le mélange liquide et limiter la vaporisation du soufre et GeS_2 . Cette méthode est largement utilisée dans la croissance cristalline Czochralski avec encapsulation du bain.

Nous avons étudié l'influence de la substitution ionique de l'étain par le germanium sur le domaine monophasé du composé $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$ qui s'avère difficile à maîtriser. En effet, nous avons pu obtenir des composés monophasés mais des raies de faibles intensités appartenant à des phases secondaires constituent une barrière à la cristallisation et l'obtention de monophasé.

4.7. Conclusion

L'étude du composé $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}_4$ nous a amené à trouver le meilleur protocole pour synthétiser une série d'échantillons en faisant varier x de 0.25 à 1. Cette étude nous a permis de confirmer que ce composé peut cristalliser dans le système orthorhombique plutôt que dans le système tétragonal. Nous avons trouvé également que tous les paramètres de maille, dans l'intervalle de composition étudié ($0.25 \leq x \leq 1$), vérifient la loi de Vegard confirmant ainsi que le système étudié forme une solution solide homogène. Nous n'avons toutefois pas pu déterminer avec précision le taux de substitution de germanium correspondant au point de transition entre les deux structures cristallines, bien que situé dans l'intervalle compris entre $x = 0$ et $x = 0.25$.

La formation des phases parasites était inévitable, comme prévue, mais nous avons noté une nette amélioration des échantillons pour des taux élevés en germanium.

Références

- [Caballero-13] Caballero R, Kaufmann CA, Efimova V, Rissom T, Hoffmann V,
- [Chirila-11] Chirila A, Buecheler S, Pianezzi F, Bloesch P, Gretener Ch, Uhl AR,
- [Doverspike-90] K. Doverspike, K. Dwight, and A. Wold, *Chem. Mater.* 2, 194–1990.
- [Ford-11] G.M. Ford, Q. Guo, R. Agrawal, H.W. Hillhouse, *Chem. Mater.* 23 (2011) 2626–2629.
- [Gorgut-11] G.P. Gorgut, A.O. Fedorchuk, I.V. Kityk, V.P. Sachanyuk, I.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk, *J. Cryst. Growth* 324 (2011) 212–216.
- [Guc-13] Maxim Guc, Victor Izquierdo-Roca, Alejandro Pérez Rodríguez, Galina Gurieva, Serghei Levchenko, Susan Schorr, and Ernest Arushanov, *Phys. Status Solidi C* 10, No. 7–8, 1075–1078 (2013) / DOI 10.1002/pssc.201200831.
- [He-12] J. He, L. Sun, S. Chen, Y. Chen, P. Yang, J. Chu, *J. Alloys Comp.* 511 (2012) 129–132.
- [Heinrich-14] Christophe P. Heinrich, Tristan W. Day, Wolfgang G. Zeier, G. Jeffrey Snyder, and Wolfgang Tremel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136 (1), pp 442–448
- [Kumar-99] V. Kumar, D. Chandra, *Phys. Status Solidi B* 212 (1999) 37–45.
- [Lekse-08] J.W. Lekse, B.M. Leverett, C.H. Lake, J.A. Aitken, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 3217–3222.
- [Lekse-09] J.W. Lekse, M.A. Moreau, K.L. McNerny, J. Yeon, P.S. Halasyamani, J.A. Aitken, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 7516–7518.
- [Levchenko-13] S. Levchenko, M. Guc, C. Merschjann, G. Gurieva, S. Schorr, M. Lux-Steiner, and E. Arushanov, *Phys. Status Solidi C* 10, No. 7–8, 1079–1081 (2013) / DOI 10.1002/pssc.201200843. O.V. Parasyuk, L.V. Piskach, Y.E. Romanyuk, I.D. Olekseyuk, V.I. Zarembo, V.I. Pekhnyo, *Journal of Alloys and Compounds* 397 (2005) 85–94.

- [Matsushita-05] H. Matsushita, T. Ichikawa, A. Katsui, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 40 (2005) 2003 – 2005.
- [Oike-08] T. Oike, T. Iwasaki, AH01L2915FI, <<http://www.faqs.org/patents/app/>
- [Parasyuk-05] O. V. Parasyuk, L. V. Piskach, Y. E. Romanyuk, I. D. Olekseyuk, V. I. Zaremba, and V. I. Pekhnyo, J. Alloys Compd. 397, 85 _2005_.
- [Schäfer-74] Schäfer, W.; Nitsche, R. *Mater. Res. Bull.* 1974, 9, 645.
- [Schleich-77] D.M. Schleich, A. Wold, *Mater. Res. Bull.* 12 (1977) 111–114.
- [Shapira-88] Y. Shapira, J. McNiff, J. Oliveira, D. Hanig, K. Dwight, and Wold, *Phys. Rev. B* 37, 411 (1988).
- [Siebentritt-12] Siebentritt S, Schorr S. *Prog Photovoltaics Res Appl* 2012;20:512.
- [Thomas-06] Thomas Bernert, Manfred Zabel, Arno Pfitzner, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 849–854.
- [Tsuji-10] I. Tsuji, Y. Shimodaira, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1402–1409.
- [Zhongjie-14] Zhongjie Guan, Wenjun Luo, Zhigang Zou, *CrystEngComm*, 2014, 16, 2929-2936.

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse s'est orientée à l'élaboration et la caractérisation de matériaux prometteurs susceptibles de permettre la réalisation des cellules solaires.

Le premier volet de ce travail concerne la synthèse du composé CZTS et sa caractérisation. L'objectif principal est d'améliorer sa pureté à travers les conditions de synthèse et l'excès de départ du soufre. Quelle que soit l'excès du soufre, la phase obtenue est de structure kesterite ordonnée. Un décalage de la stœchiométrie provoque l'apparition de phases secondaires. A la température de synthèse, le passage par le domaine liquide permet d'accélérer la cinétique de précipitation de la phase CZTS. Une forte décomposition due aux pertes du soufre provoque une dégradation de la morphologie avec un dépôt jaune lié au soufre qui se condense sur le lingot du CZTS.

Nous nous sommes limités à l'étude du soufre car c'est l'élément essentiel dans la maîtrise de la composition. Toute fluctuation de la composition engendra une déviation de la stœchiométrie et le changement du domaine monophasé provoquant une dégradation des performances de ce matériau.

La caractérisation de ce matériau et l'interprétation des résultats sont relativement complexes. La synthèse en fonction du soufre a abouti, quel que soit la concentration du soufre et les paramètres de synthèse, à des phases très pures. La diffraction des rayons X a défini trois domaines de pureté.

D'autres facteurs, tels que la présence ou non du désordre dans le CZTS, évoluent probablement en fonction de la composition et jouent un rôle important dans la maîtrise de la structure cristallographique de ce matériau qui affecte sensiblement les performances des dispositifs. On peut faire la parallèle avec d'autres matériaux tel que le CIGS pour lequel la supériorité des matériaux à base de sélénium n'est pas due à un seul paramètre mais à une combinaison de plusieurs phénomènes pas totalement compris et mal maîtrisé du point de vue synthèse par réaction à l'état solide et cristallisation à partir de l'état liquide.

Le deuxième volet de ce travail est consacré à la synthèse et la caractérisation de $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{GeSn})\text{S}_4$ qui a été découvert récemment et a été

principalement étudié de par ses excellentes performances avec un large domaine d'applications. Comme dans le cas de CZTS, sa fusion non congruente nécessite des précautions particulières pour obtenir des phases pures. La synthèse chimique a consisté à faire réagir à haute température des éléments (Cu, Zn, Ge, Sn et S) pour former des polycristaux monophasés de composition $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{GeSn})\text{S}_4$.

Comme dans le cas de CZTS, cette synthèse est particulièrement délicate car la volatilité du soufre entraîne une montée en pression au sein du tube de quartz qui peut conduire à son explosion. Lors de la synthèse, la forte influence des composés volatils sur la composition du mélange, notamment celle de GeS_2 qui a été mise en évidence. Les facteurs clés permettant de limiter la déviation par rapport à la stœchiométrie et d'obtenir la phase $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{GeSn})\text{S}_4$ pure ont été identifiés, à savoir les conditions thermiques et le rapport Ge/Sn.

Les paramètres clés à maîtriser pour l'élaboration de phases pures s'avèrent être liés au contrôle de la volatilité des constituants notamment celle de GeS_2 , l'optimisation des paramètres influençant la synthèse ainsi que la mise au point d'ampoule. Les caractérisations par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage ont démontré la présence d'inhomogénéités dans les phases synthétisées due à la formation de précipités lors de l'étape de synthèse.

D'une manière générale, nous avons tout d'abord cherché à améliorer le procédé de synthèse chimique de ces matériaux qui présentent plusieurs inconvénients, avec entre autres :

- Un mécanisme de la cinétique de réaction chimique mis en jeu entre les différents réactifs.
- Des variations de pression entraînant des risques d'explosion. Nous avons cherché à limiter ces inconvénients en montrant les conditions de synthèse chimique ainsi que la composition de départ.

Cette thèse a permis de définir une feuille de route qui a permis de synthétiser ces composés stratégiques dans le domaine du photovoltaïque. La maturation de ces matériaux tels que CZTS et CZGS nécessite encore certains progrès pour accéder à l'échelle industrielle.

D'autre part, l'amélioration ou la recherche de nouveaux matériaux est indispensable. D'où l'intérêt de poursuivre l'amélioration des procédés de synthèse qui sont la clé pour pouvoir synthétiser un jour le matériau le plus performant et le plus stable.