

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة سعد دحلب البلدية 1
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences
Département de physique

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

Option: **Physique des matériaux**

Thème:

**Préparation de cibles pures de
 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_4$ pour déposition par PLD**

Présenté par:

BOUTCHICHA Necer eddine

Soutenu le ; 30 / 11 / 2020 devant le jury composé de:

Mr DERBAL Mourad.	Professeur	USDB1	President
Mr REKIK Brahim	MCA	USDB1	Examineur
Mr KHELFAANE Amar	Attaché de recherche.	USDB1-CRTSE	Encadreur
Mr TABLAOUI Meftah	MRA	CRTSE	Co-encadreur

A decorative border with intricate floral and scrollwork patterns surrounds the text. The border is black on a white background, featuring symmetrical designs on all four sides.

Remerciements

Je remercie mes parents, pour leur soutien constant, leurs encouragements et tous les sacrifices qu'ils m'ont consenti depuis toujours.

Je remercie vivement tous les membres de laboratoire **LASICOM** particulièrement monsieur le professeur **M. Derbal** , monsieur le docteur **B. Rekik**, monsieur le docteur **A .Boumadinne** , monsieur le professeur **B. Bellal** , madame **S. Ouir** et madame **F.Bouamra**

Je remercie également les membres du jury monsieur **Mourad Derbal** et **Brahim Rekik** pour leur intérêt à mon travail ainsi qu'à leurs observations et leurs questions qui seront très bénéfiques à la mise en application de mon travail.

Je voudrais dans un premier temps remercier, mon encadreur **Mr KHELFAANE AMAR**, chercheur à l'**USDB1** et **CRTSE**, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire du **CRTSE** et permis d'effectuer mon stage pratique et pour toutes les explications, pour sa patience, sa disponibilité et ses judicieux conseils, qui ont grandement contribué à la rédaction et la réalisation de ce mémoire.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance aux personnes qui m'ont aidé d'une manière ou une autre durant la réalisation de ce travail.

A decorative border with intricate floral and scrollwork patterns surrounds the text.

Dédicace

*Je dédie ce travail en signe de respect et de
reconnaissance:*

❖ *A mon père et ma très chère mère pour leurs
affections et leur amour Que dieu les garde et les
protège.*

❖ *À mes frères et sœurs.*

❖ *A mes très chers amis et Camarades.*

❖ *Sans oublier tous les professeurs que ce soit du
primaire, du moyen, du secondaire ou de
l'enseignement supérieur.*

BOUTCHICA

الملخص:

الكالكوجينيدات الرباعية التابعة للمجموعة I₂-II-IV-VI₄ هي مواد واعدة للتطبيقات الكهروضوئية والتطبيقات الكهروحرارية. في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية؛ شملت نظرة عامة على الخصائص المختلفة لـ CZTSSe، وطرق تصنيعه واستعماله في مجالات الصناعة. تم تحضير عينات من CZTS_xSe_{1-x} (x = 0, 0.25, 0.50 et 0.75) بنسب متكافئة عن طريق تفاعل الحالة الصلبة؛ حيث تم وضعها في أمبولات مفرغة و مسدودة ثم خضعت للمعالجة الحرارية في فرن أنبوبي، بعدها قمنا بتشخيص المركبات النهائية بواسطة: حيود الأشعة السينية DRX و التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية - تحت الحمراء UV-Vis-IR و XRF.

أظهر التوصيف الهيكلي أن جميع المركبات لها بنية كيستريت للمجموعة الفضائية $I\bar{4}2m$ مع اتجاه مفضل (112) و ثوابت الشبكة محصورة كما يلي؛ يتراوح a ما بين 5.46 و 5.70 أنغستروم و c ما بين 10.81 إلى 11.36 أنغستروم قريبة من القيم المتوسطة التي تم الحصول عليها في البحوث السابقة.

أظهرت الفجوة الضوئية التي تم الحصول عليها من الانعكاس المتناثر أن قيم طاقة الشريط الممنوع تتراوح بين 1.264 إلى 1.312 إلكترون فولت.

Résumé :

Les chalcogénures quaternaires du groupe I₂-II-IV-VI₄ sont des matériaux prometteurs pour les applications photovoltaïques et thermoélectriques. Dans ce travail nous avons présenté, une étude bibliographique : un aperçu général des différentes propriétés du CZTSSe, les méthodes de synthèses et de dépôts de ces cibles et les domaines d'application dans l'industrie. Des échantillons de CZTS_xSe_{1-x} (x= 0, 0.25, 0.5 et 0.75) ont été préparés par réaction à l'état solide. La synthèse des composés CZTSSe ; misent dans des ampoules scellées sous vide ; a été faite en proportions stœchiométriques où ils ont subis un traitement thermique dans un four tubulaire. Le produit final a été caractérisé par la diffraction des rayons X et la spectroscopie UV-Vis-IR et Fluorescence des rayons X(XRF).

La caractérisation structurale a montré que tous les composés ont une structure k sterite de groupe d'espace $I\bar{4}2m$ avec une orientation préférée (112) et des paramètres de maille (a varié de 5.46   5.70   et c varie de 10.81   11.36  ) proches des valeurs moyennes obtenues dans la littérature.

Le gap optique obtenu à partir de la réflexion diffus e, a montré que les valeurs de la bande interdite sont comprises entre 1,264 eV Å 1,312 eV.

Abstract:

The Quaternary chalcogenides of the group $I_2-II-IV-VI_4$ are promising materials for photovoltaic and thermoelectric applications. In this work we presented, a bibliographic study: a general overview of the different properties of CZTSSe, the methods of synthesis and deposition of those targets and the fields of their application in industry. The CZTS_xSe_{1-x} samples were ($x = 0, 0.25, 0.5$ and 0.75) were prepared by solid state reaction. The synthesis of CZTSSe compounds; putted in sealed quartz ampoules under vacuum; was made in st chiometric proportions where they annealed in a tubular furnace. The final product was characterized by X-ray diffraction and UV-Vis-IR spectroscopy and XRF.

The structural characterization showed that all the compounds have a k sterite structure of space group $I\bar{4}2m$ with a preferred orientation (112) and lattice parameters (a ranging from 5.46 to 5.70   and c from 10.81 to 11.36  ) close to the average values obtained in the literature.

The optical gap obtained from the scattered reflection showed that the values range from 1.264 eV to 1.312 eV.

Sommaire

Remerciements	i
Dédicace	ii
Résumé	iii
Sommairev
Liste de figure	viii
Liste de tableaux	ix
Introduction générale	1

CHAPITRE I : Généralités sur Les cellules solaires photovoltaïques

I.1.Cellule solaire photovoltaïque :	3
I.1.1. Historique	3
I.1.2. Le photovoltaïque : principe de fonctionnement	3
I.2. Les différentes technologies des cellules photovoltaïques	4
I.2.1. Première génération: Silicium cristallin (mono et poly)	5
I.2.2. Deuxième génération: CdTe, CIS/ CIGS, silicium amorphe et microcristallin	5
I.2.3. .. Troisième génération Technologies photo-électro-chimiques (Dye Sensitised Cell et Organic PV)	6
I.3.Le choix du nouveau matériau	7
I.4.Propriétés physiques des matériaux à base de CZTSSe	7

I.4.1. Structure cristalline	8
I.4.2. Propriétés optiques.....	10
I.4.3. Propriétés électriques	10
I.4.4. Diagramme de phase.....	11

CHAPITRE II: Techniques expérimentales

II.1 Les différentes techniques d'obtention des cristaux.....	16
II.1.1.La croissance en phase solide.....	16
II.1.2.La cristallisation en phase liquide	16
II.2. Préparation et mode d'emploi.....	18
II.2.1. Eléments de départ.....	18
II.2.2. Préparation des compositions	19
II.2.3 Traitement thermique :	22
II.2.4 Profil thermique de synthèse :	23
II.3. Techniques d'analyse et caractérisation	24
II.3.1.Diffracton des rayons X.....	24
II.3.1.1. Appareillage	26
II.3.2. Fluorescence des rayons X (XRF).....	27
II.3.3. Spectroscopie UV-Visible-IR	27

CHAPITRE III:Résultats et discussions

III.1. Protocole de synthèse de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	29
III.2. Analyses des lingots	30
III.2.1. Diffraction des rayons X	31
III.2.2. Fluorescence des rayons X(XRF).....	34
III.2.3. Propriétés optiques	34
Conclusion et perspectives	37
Bibliographies	38

Liste de figure

CHAPITRE I

Figure I. 1. Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.	4
Figure I. 2. Modules verre-verre au Telluride de Cadmium, efficacité de 9 à 11%.	6
Figure I. 3. La structure cristalline de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$	9
Figure I. 4. Diagramme de phases du système $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	12
Figure I. 5. Diagramme de phase dans le système quaternaire Cu-Sn-Zn-Se	13
Figure I. 6. Diagrammes de phase des systèmes quasi-ternaires (a) Cu– (Zn+Sn) –Se et (b) (Cu+Sn)–Zn–Se	13

CHAPITRE II

Figure II. 1. Dispositif de cristallisation par la technique de CZOCHRALSKI.	17
Figure II. 2. Ampoules scellées. Figure II. 3. Four tubulaire de synthèse.	22
Figure II. 4. Profile thermique de synthèse de la phase $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$	23
Figure II. 5. Produit final du CZTSSe. Figure II. 6. Poudre broyée dans un mortier en agate.	24
Figure II. 7. Faisceau de rayons X diffracté par une famille de plans hkl.	25
Figure II. 8. Le diffractomètre BRUKER PHASER D2.	26

CHAPITRE III

Figure III. 1. Four tubulaire utilisé pour nos synthèses.	30
Figure III. 2. Lingots $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_4$ obtenus.	30
Figure III. 3. Diffractogramme des rayons X des composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_4$	32
Figure III. 4. Variations des paramètres de mailles a et c en fonction de x.	33
Figure III. 5. Variation de la réflexion diffuse en fonction de longueur d'onde.	35
Figure III. 6. Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de photon.	35
Figure III. 7. Variation de l'énergie de gap E_g en fonction de la teneur x.	36

Liste de tableaux

CHAPITRE I

Tableau I. 1 Atomes et positions des deux structures stannite et kësterite 10

Tableau I. 2: Les propriétés électriques des composés CZTS 11

CHAPITRE II

Tableau II. 1: Données physiques des différents éléments utilisés..... 19

Tableau II. 2: Récapitulatif des masses pesées pour différentes valeurs de x. 21

CHAPITRE III

Tableau III. 1. Rapport stœchiométrique atomique et massique. 29

Tableau III. 2. Différentes valeurs moyennes des paramètres de maille CZTSSe. 33

Tableau III. 3. Rapports atomiques des éléments constituant nos échantillons donnés par XRF.....34

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Il semble clair que la consommation d'énergie dans le monde à l'heure actuelle va croître en raison de la croissance de la population mondiale et l'explosion du développement industriel. Actuellement, la production d'énergie est principalement basée sur les combustibles fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) qui ne sont pas renouvelables, et qui sont des ressources de disponibilité limitée. Ainsi, il peut être la cause de nombreux problèmes environnementaux tels que la pollution par production de gaz à effet de serre.

En raison de la diminution des coûts d'installation du système et de l'expérience croissante de l'industrie, le photovoltaïque (PV) deviendra une source d'électricité de plus en plus avantageuse sur le plan économique. Environ 200 GW en 2020 et 2 TW en 2050 de capacité photovoltaïque cumulée devraient être installés dans le monde [1]. Ces volumes auront un impact majeur sur les technologies PV en termes de ressources et de production. La technologie PV à couches minces (TFPV) détient plus de 10% de cette part de volume et devrait augmenter dans les dix prochaines années [1]. Malgré les bons résultats du TFPV et la confiance croissante dans cette technologie, certains inconvénients concernant les matériaux employés sont mis en évidence. Certains des matériaux étudiés sont soit chers, soit toxiques: l'arsenic, le cadmium, le gallium, le germanium, l'indium et le tellure. Une évaluation de la littérature n'imagine pas un cadre clair sur ce sujet [2-3]. Néanmoins, malgré les différences dans la conclusion, on pense généralement qu'un risque potentiel pour le développement du TFPV est dû à la rareté de certains éléments.

La technologie photovoltaïques à film mince d'aujourd'hui comprenant CuInGaSe_2 (CIGS) et CdTe , s'appuie sur des éléments qui sont coûteux et rares (par exemple In, Ga, Te) et sont toxiques (par exemple Cd). Par conséquent, il est nécessaire d'explorer de nouveaux matériaux absorbeurs solaires constitués d'éléments respectueux de l'environnement, moins cher et abondants sur la crotte terrestre. Parmi eux, le Cuivre-Zinc-Étain Sulfure/Sélénium $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTSSe) est considéré comme le remplacement le plus approprié du CIGS et CdTe .

Le matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (CZTSSe) est un candidat prometteur pour les cellules solaires à couches minces à faible coût et à haut rendement. Comparé à d'autres technologies, le CZTSSe offre l'avantage

Introduction générale

de ne contenir aucun élément chimique critique. Cet aspect clé joint à ses propriétés optiques permet d'envisager une technologie photovoltaïque en couche mince évolutive à plusieurs GW / an [4].

De nombreux groupes se sont concentrés sur l'élaboration de tels matériaux au cours des dernières années, en utilisant des techniques sous vide [5-6] ou sans vide [7-8], soit en une [6], soit en deux étapes [5-8]. Les meilleures performances des cellules solaires à base de CZTSSe sont obtenues chez IBM Watson (USA) avec un rendement de conversion de puissance de 12,6%. [9].

Les travaux réalisés sont présentés sous formes de trois chapitres. Le premier chapitre présente l'état de l'art où on expose la technologie des cellules solaire et les différentes propriétés physiques du composé CZTS. Les techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation du composé CZTS sont présentées dans le deuxième chapitre. La principale difficulté est le contrôle de la composition stœchiométrique du composé.

Le troisième chapitre présente le protocole de synthèse et les résultats obtenus ainsi leurs interprétations et discussions. La caractérisation structurale et morphologique du composé est également traitée dans ce chapitre. Enfin, on termine avec une conclusion générale où on trouve toutes les conclusions et les recommandations futures.

CHAPITRE I :

Généralités sur Les cellules solaires photovoltaïques

I.1. Cellule solaire photovoltaïque

I.1.1. Historique

Quelques dates importantes dans l'histoire du photovoltaïque :

1839 : Le physicien français Edmond Becquerel découvre le processus de l'utilisation de l'ensoleillement pour produire du courant électrique dans un matériau solide : c'est l'effet photovoltaïque.

1875 : Werner Von Siemens expose devant l'académie des sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs.

1954 : Des chercheurs américains Chapin, Pearson et Prince mettent au point une cellule photovoltaïque à haut rendement au moment où l'industrie spatiale cherche des solutions pour alimenter ses satellites.

1958 : une cellule avec un rendement de 9% est mise au point, les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace.

1973 : la première maison alimentée par des cellules photovoltaïque était à l'université de Delaware.

1983 : la première voiture alimentée par énergie photovoltaïque, parcourt une distance de 4 000 km en Australie.

En 1995, des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés, au Japon et en Allemagne, et se généralisent depuis 2001.

La photopile était la première cellule photovoltaïque développée aux États-Unis par les chercheurs des laboratoires Bell et qui ont constaté que en ajoutant des impuretés, la photosensibilité du silicium pouvait être augmentée.

I.1.2. Le photovoltaïque : principe de fonctionnement

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière (fig. I.1)

Le principe de l'effet photovoltaïque est le suivant:

1. Les photons heurtent la surface du matériau photovoltaïque disposé en cellules ou en couche mince.
2. Ils transfèrent leur énergie aux électrons présents dans la matière, qui se mettent alors en mouvement dans une direction particulière.
3. Un courant électrique continu créé est alors recueilli par des fils métalliques très fins connectés les uns aux autres et acheminé à la cellule suivante.

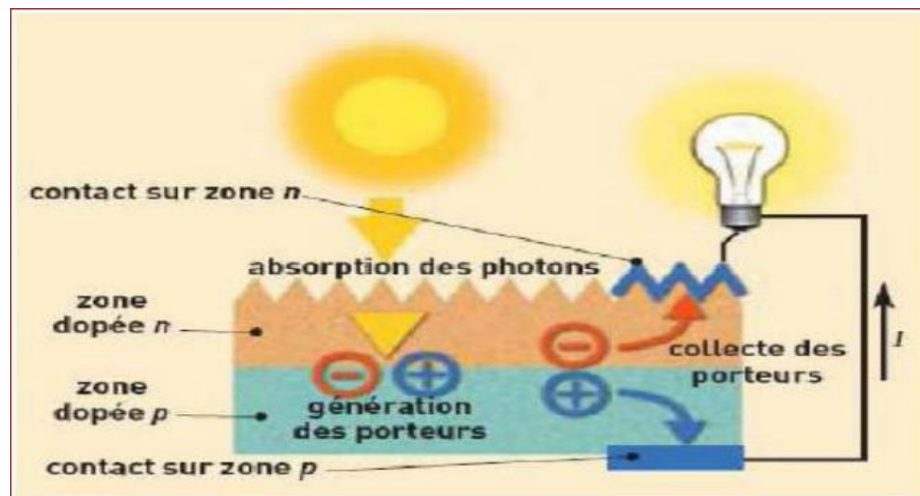


Figure I. 1. Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

Dans ce chapitre nous allons donner un bref aperçu sur les différents types de cellules photovoltaïques commercialisées, pourquoi choisir un nouveau matériau tel que le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) et les différentes propriétés physiques du composé CZTS.

I.2. Les différentes technologies des cellules photovoltaïques

La technologie de cellules photovoltaïques est basée sur le choix du matériau absorbant. Ce dernier résulte de l'optimisation des facteurs suivants :

- Aptitude du matériau à être en grandes surfaces économiquement.
- Optimisation de l'absorption des photons.
- Possibilité de construire une structure collectrice efficace.
- Un matériau non toxique, de grande durée de vie et d'un coût acceptable.

Sur le plan technologique et industriel, il existe trois types de technologies qui peuvent entrer dans la synthèse des cellules solaires :

I.2.1. Première génération: Silicium cristallin (mono et poly)

Le rendement maximum en laboratoire est de 20 % pour le silicium polycristallin et 25% pour le monocristallin [10]. Quant aux rendements des modules industriels, ils atteignent 15 et 22 % respectivement. Les cellules à base de silicium dominent le marché avec près de 90 % des parts. Néanmoins, les nombreuses étapes du procédé de fabrication constituent une limitation potentielle de cette technologie en termes de coûts de production.

I.2.2. Deuxième génération: CdTe, CIS/ CIGS, silicium amorphe et microcristallin

Ce type de cellules permet de s'affranchir de nombreuses étapes de fabrication. Elle est basée sur l'utilisation de couches minces, au pouvoir d'absorption important, qui nécessitent environ 100 fois moins de matériau (quelques μm d'épaisseur) que les cellules au silicium massif (d'environ 0,2 mm d'épaisseur). Leur principal avantage est qu'elles peuvent être déposées directement sur des substrats en verre et même des substrats en polymères souples (ce qui augmente le nombre d'applications possibles). Il en résulte une économie de matière, d'énergie et de main d'œuvre. Ainsi, l'énergie ayant servi à la production des modules en couches minces représente environ un an de leur propre production d'énergie, contre environ deux ans pour les cellules au silicium [11]. Les technologies couches minces sont appelées à prendre une part croissante du marché du photovoltaïque.

On distingue différentes types de couches minces actuellement sur le marché, classées suivant la nature de la couche mince absorbant la lumière, appelée absorbeur :

- Les couches minces au silicium amorphe hydrogéné a-Si:H. C'est une filière industrielle établie mais qui connaît des difficultés actuellement du fait d'un manque de compétitivité. Des panneaux solaires flexibles de large superficie ont même été produits mais le coût de production trop important a entraîné la faillite de l'entreprise emblématique de cette technologie, Unipolaire.
- Les couches minces au tellure de cadmium (CdTe). Les cellules à base de CdTe ont été les premières à présenter un coût de production inférieur à 1 \$/Wc (1 dollar US par watt-crête). Le rendement est autour de 13,0 % en module (First Solar) (records 18,1% en cellule et 16,1 % en

modules en laboratoire [12]). L'inconvénient est que le cadmium est un métal toxique que l'on cherche à éliminer au maximum des produits destinés au public.

- Les couches minces au di séléniure de cuivre, d'indium et de gallium, noté CIGS. Cette filière présente des rendements de conversion élevés (20,4% atteint en 2012 en laboratoire) [13] et des perspectives de coûts faibles identiques à ceux des cellules à base de CdTe. Actuellement, des unités de production allant jusqu'au GW existent (Solar Frontière au Japon). Par ailleurs, cette filière est amenée à se développer.



Figure I. 2. Modules verre-verre au Telluride de Cadmium, efficacité de 9 à 11%.

I.2.3. Troisième génération Technologies photo-électro-chimiques (Dye Sensitised Cell et Organic PV)

Cette génération de cellules solaires émerge dans les laboratoires de recherche, basée sur des concepts différents [14] afin de dépasser la limite théorique de rendement à environ 30% d'une cellule classique à une seule jonction. Ces systèmes utilisent des convertisseurs de photons, des porteurs chauds ou encore de la plasmatique. Les concepts déjà anciens de concentration de la lumière et d'empilement de plusieurs jonctions connaissent actuellement un fort regain d'intérêt, en vue d'applications industrielles. Des rendements de conversion de 44,0% ont été obtenus [15].

I.3. Le choix du nouveau matériau

Une des solutions envisagées par la communauté scientifique consiste à substituer l'indium et le gallium dans les matériaux de type I-III-VI₂ (Cu(InGa)(S,Se)₂) par une paire constituée d'un atome divalent (par exemple Zn) et d'un atome tétravalent (par exemple Sn). Ce type de matériau peut servir d'absorbeur dans des cellules dont l'architecture est la même que celles des cellules CIGS : Mo/absorbeur/couche tampon/ZnO [16].

Il est utile d'explorer un nouveau matériau à base de Cu₂SnZn(S,Se)₄ noté CZTS, qui fait l'objet de plusieurs travaux depuis une quinzaine d'années, et le record de rendement est actuellement 12.6% [17], alors que le rendement théorique a atteint 32% [18]. Il a l'avantage de n'être constitué que d'éléments suffisamment abondants et non toxiques. Les courbes de progression des rendements CIGS (augmentation de 5 à 20% en 30 ans) et CZTS (augmentation de 1 à 11% en 15 ans) montrent la capacité de cette filière à se développer rapidement. Le CZTS semble donc être un matériau prometteur pour les futures cellules solaires.

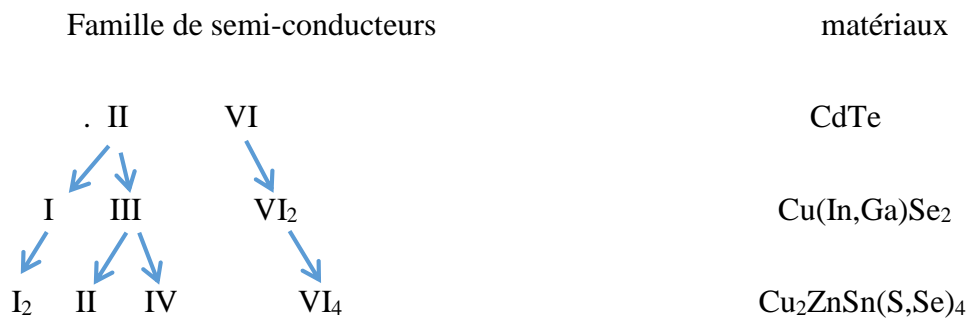
I.4. Propriétés physiques des matériaux à base de CZTSSe

Le matériau CZTSSe apparaît comme un composé très attractif et très potentiel appliqué comme absorbeur de chalcogénures dans les cellules solaires TF, eu égard au fait qu'il est fabriqué à partir de non-toxique (dans le cas de un composé à base de soufre pur, sans sélénium), des matières premières abondantes en terre et à faible coût, et présente un potentiel de rendement élevé dans un avenir proche [19].

Au cours des dix dernières années, de nombreuses recherches au niveau théorique ont été menées afin de prédire le mécanisme de formation et les propriétés physiques des composés CZTSSe. La formation de composés I₂-II-IV-VI₄ comme le CZTSSe peut être obtenue à partir d'un semi-conducteur II-VI par remplacement séquentiel de cations dans lequel la règle de l'octet est respectée et la charge totale reste neutre.

I.4.1. Structure cristalline

Les semi-conducteurs usuels les plus simples sont issus de la 4^e colonne du tableau périodique (colonne du Si). Ces éléments comptent 4 électrons de valence et cristallisent dans la maille diamant. En conservant le nombre d'électrons de valence et en doublant la maille élémentaire, il est possible de former des semi-conducteurs binaires, par exemple en substituant l'élément de la 4^e colonne par un élément de la 2^e colonne et un élément de la 6^e colonne. C'est le cas du CdTe qui cristallise dans la structure sphalérite cubique (ou zinc blende). C'est un semi-conducteur II-VI. Les semi-conducteurs à base de CIGS sont dérivés de la structure du CdTe dans lequel les atomes du groupe II sont remplacés par des atomes du groupe I et III qui donnent une structure du type : I-III-VI₂. Les semi-conducteurs à base de CZTSSe sont quant à eux dérivés du CIGS. L'atome du groupe III est remplacé par deux atomes des groupes II et IV formant une structure du type : I₂-II-IV-VI₄.



Les matériaux CZTS cristallisent dans une structure tétragonale ($a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) qui peut être de type kèsterite (groupe d'espace $I\bar{4}2m$) ou stannite (groupe d'espace $I\bar{4}$) [20], ils sont décrites dans des mailles quadratiques, qui dérivent toutes les deux de la structure ZnS sphalérite et tirent leur nom de minéraux naturels de formule générale $Cu_2(Fe_x, Zn_{1-x})SnS_4$ (la stannite est plus riche en fer que la kèsterite) [20,21]. Ces deux modèles structuraux sont très proches, la principale différence entre ces deux structures réside dans la distribution des cations Cu⁺ et Zn²⁺ dans les plans perpendiculaires à l'axe C : dans la structure kèsterite, les couches de cations s'alternent suivant l'ordre Cu+Sn, Cu+Zn, Cu+Sn et Cu+Zn à $z = 0, 1/4, 1/2$ et $3/4$ respectivement. Par contre, la structure stannite présente un ordre d'empilement des couches cationiques Zn+Sn, Cu+Cu, Zn+Sn, Cu+Cu. Une autre différence structurale est la position des anions. Dans la structure stannite, les anions sont situés sur des miroirs de plan (110), alors que dans la structure kèsterite, cette symétrie est perdue, la structure kèsterite est considérée comme étant plus stable que la stannite [20, 22]. La position des atomes de cuivre et de zinc diffère selon les

structures : pour la structure k esterite, les plans perpendiculaires à l'axe C sont constitués ainsi : Plan Z = 0 : Cu^I & Sn^{IV}, Plan Z = 1/4 : Zn^{II} & Cu^I et pour la structure stannite, les atomes sont répartis de la façon suivante : Plan Z = 0 : Zn^{II} & Sn^{IV}, Plan Z = 1/4 : Cu^I (voir figure I.3 [21]).

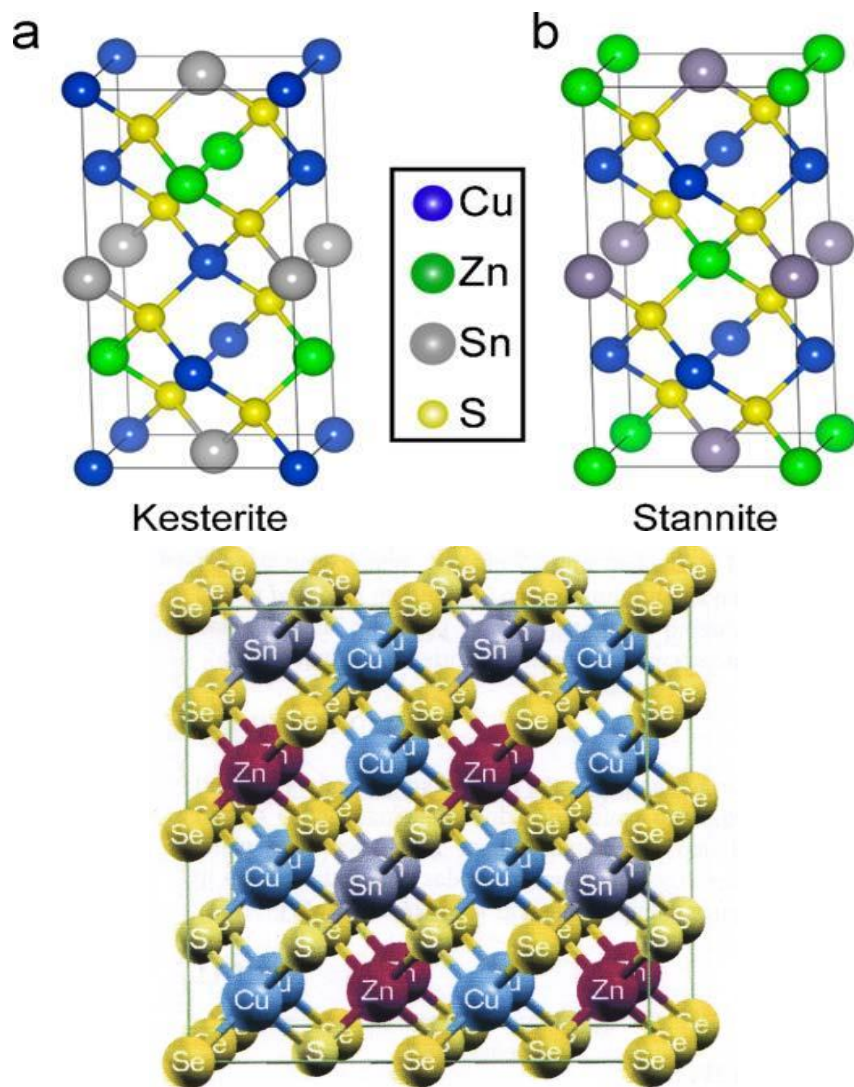


Figure I. 3. La structure cristalline de $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$ [21].

Le tableau I-1 regroupe les atomes et leurs positions pour les deux structures, stannite et k esterite, respectivement. Dont leurs paramètres de la maille conventionnelle sont : $a = 5,44 \text{  }$, $c = 10,75 \text{  }$ pour le stannite et $a = 5,44 \text{  }$, $c = 10,88 \text{  }$ pour la k esterite [21, 22].

Tableau I. 1 Atomes et positions des deux structures stannite et k esterite [21,22]

Stannite ($I\bar{4}$)			K�esterite ($I\bar{4} 2m$)		
Atomes	Sites	Positions	Atomes	Sites	Positions
Zn	2a	(0 0 0)	Zn	2d	(1/2 0 1/4)
Sn	2b	(1/2 1/2 0)	Sn	2b	(1/2 1/2 0)
Cu	4d	(0 1/2 1/4)	Cu	2a	(0 0 0)
			Cu	2c	(0 1/2 1/4)
S (Se)	8i	(x y z)	S (Se)	8g	(x y z)

I.4.2. Propriétés optiques

L'énergie de bande interdite vaut 1,0 eV pour le CZTSe pur tandis que celle du CZTS pur est de 1,5eV [23]. Elle varie entre ces deux valeurs pour le CZTSSe et peut être modul e grâce au taux de soufre et de sélénium dans le matériau [24]. Les valeurs des largeurs de bande interdite qui peuvent être atteintes sont proches de la valeur optimale qui permet une absorption du spectre solaire en atteignant la limite de Shockley-Queisser   32% de rendement pour un absorbeur dont la largeur de bande interdite vaudrait 1,13 eV [15]. Chenet al.[25] montrent que la largeur de bande interdite peut être donnée par l'équation I.1 suivante :

$$E_g(x) = (1-x) E_g(\text{CZTSe}) + x E_g(\text{CZTS}) - b x (1-x) \quad [26]. \quad (\text{I.1})$$

où x représente le taux $[S]/([S]+[Se])$ et b est un paramètre d'ajustement appelé "bowing parameter" où $b = 0,1 - 0,7$ eV [26].

Le CZTSSe possède un coefficient d'absorption supérieur à 10^4 cm^{-1} [27] au maximum d'émission du spectre solaire. Cela lui permet d'absorber au moins 90% de la lumière [28, 29] du spectre solaire sur une épaisseur relativement faible de l'ordre du micromètre.

I.4.3. Propriétés  lectriques

Les principales caractéristiques électriques des matériaux semi-conducteurs résultent des déplacements des porteurs de charge sous l'effet d'un champ électrique, ou magnétique (conductivité

électrique, effet Hall, photoconductivité,...). Pourtant, ces déplacements sont gouvernés par les collisions des porteurs de charge avec les ions, les impuretés ou les défauts du réseau cristallin. Le libre parcours moyen, qui caractérise la distance moyenne parcouru par un électron entre deux chocs successifs, est un paramètre important spécifique de l'état structural du matériau. Le comportement électrique dans les composés ternaires CZTSSe dépend fortement des surfaces délimitant les grains constituant la couche. Car, ces joints de grains sont des zones de grandes densités de défauts et d'impuretés. Ces zones forment des états énergétiques localisés, dans la bande interdite, capables de capturer et d'immobiliser les porteurs de charge. Tanaka et al. [30] ont élaboré des couches minces à partir de poudre CZTS par la méthode d'évaporation, le type de la conductivité a été déterminé par la méthode de la pointe chaude. Ils ont trouvé que tous les films CZTS ont une conductivité de type p. De plus, ils ont montré que pour le rapport de $Zn/Sn = 1.1$ il y a une diminution de la résistivité des films élaborés entre 2.5×10^{-1} et 7.0×10^{-3} ($\Omega \cdot cm$) avec l'augmentation du rapport $Cu/(Zn+Sn)$.

Tableau I. 2: Les propriétés électriques des composés CZTS [28].

Composé	Densité de porteur (cm^3)	Mobilité (cm^2/Vs)	Résistivité ($\Omega \cdot cm$)	Références
CZTS	8.2×10^{18}	6.3	0.16	[31]
CZTS	8.0×10^{18}	6.0	0.13	[32]
CZTS	$> 5 \times 10^{19}$	< 0.1	> 1.3	[33]
CZTS			0.02 – 2	[34]
CZTSe	2.1×10^{17}	39.7	0.74	[35]
CZTSe			0.1 – 0.8	[35]

I.4.4. Diagramme de phase

Le contrôle de la stabilité de la phase est un point central pour le développement des couches absorbantes CZTS de haute qualité. Le CZTS peut être synthétisé par réaction chimique à l'état solide à partir des précurseurs binaires Cu_2S , SnS_2 et ZnS ou à partir d'éléments purs. La représentation du système quaternaire Cu-Zn-Sn-S est très complexe puisque les composés quaternaires exigent un diagramme à quatre dimensions en plus de la température qui est introduite comme variable

supplémentaire. Cependant, en tenant compte du fait qu'au cours de la synthèse, les composés binaires Cu_2S , SnS_2 et ZnS se forment avant la formation complète de la phase CZTS, on peut simplifier le problème en considérant un diagramme de phase pseudo ternaire dans lequel un équilibre parfait est supposé entre les métaux et le soufre. La figure I.4 présente les deux pseudos diagrammes ternaires possibles (en violet et en jaune) qu'on peut trouver dans le diagramme quaternaire Cu-Zn-Sn-S.

Le pseudo diagramme de phase Cu_2S , SnS_2 et ZnS (en violet) est généralement le plus utilisé lors des discussions sur les équilibres de phases dans le CZTS. Les équilibres de phases ont été étudiés par Oleksyuk et al. [13].

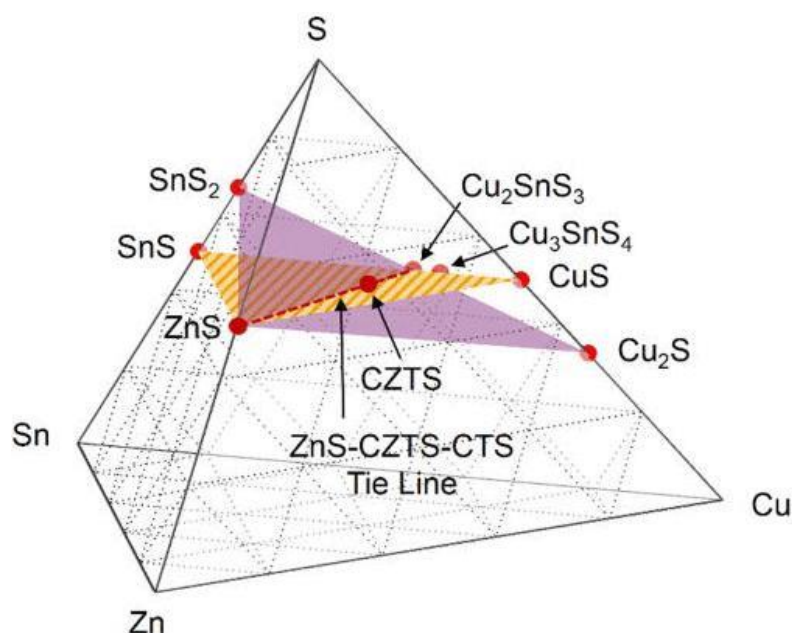


Figure I. 4. Diagramme de phases du système $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [36].

En analysant le diagramme de phase du système quaternaire Cu, Sn, Zn et Se, on remarque que la phase CZTS existe dans une région étroite (fig. I.5).

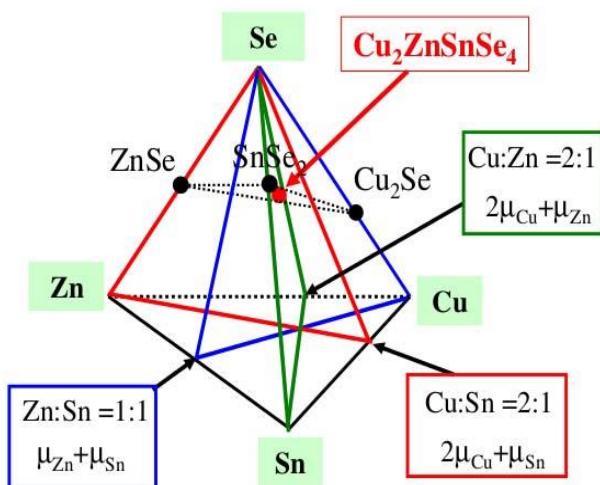


Figure I. 5. Diagramme de phase dans le système quaternaire Cu-Sn-Zn-Se [37].

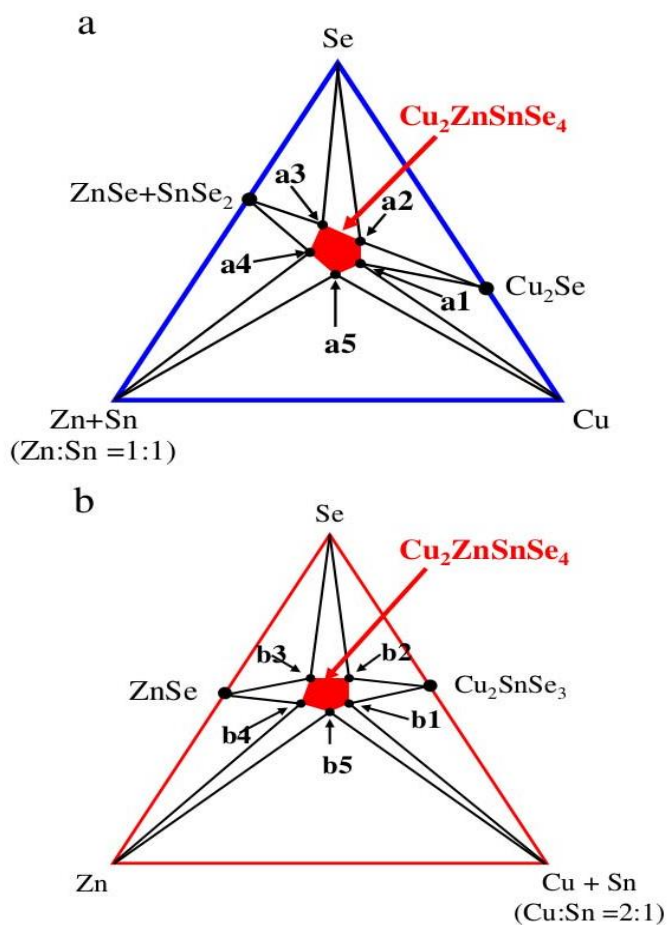


Figure I. 6. Diagrammes de phase des systèmes quasi-ternaires (a) Cu–(Zn+Sn)–Se et (b) (Cu+Sn)–Zn–Se [37]

(Où les points a1, a2 et a5 correspondent à des conditions riches en Cuivre, a3 et a4 aux conditions pauvres en Cuivre, b3 et b4 à la condition pauvre en Cuivre et riche en Zinc).

Dans les conditions pauvres en Cu comme le point a1 de la figure I.6, l'énergie de formation de la lacune Cu (V_{Cu}) est plus petite que celles des V_{Zn} , V_{Sn} et V_{Se} , ainsi que le résultat de CZTS. De plus, l'énergie de formation de V_{Zn} est beaucoup plus petite que celles de V_{Cu} dans les conditions pauvres en Zn et riches en Se (S), comme le point a3. L'énergie de formation de V_{Sn} est plus grande que celles des V_{Cu} et V_{Zn} dans les conditions pauvres en Cu, riches en Zn et riches en Se (S).

Selon les règles de limite de dopage, un semi-conducteur est difficile à doper un type n si le niveau de bande de conduction est trop élevé, et il est difficile de doper un type p si la bande de valence est trop faible en énergie [25]. Le dopage de type p, est principalement lié aux états électroniques proches du haut de la bande de valence. Analyse des défauts pour $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$ ont montré que la formation facile de défauts tels que l'antisite de Cu_{zn} et V_{Cu} en font un type p intrinsèquement, mais le niveau d'ionisation de l'anti site de Cu dominant est relativement plus profond que celui de V_{Cu} [14].

CHAPITRE II

Techniques expérimentales

La croissance d'un cristal est un processus uniquement physique. Cela dit, cristallographie et cristallogénie sont des sciences interdisciplinaires qui s'appuient sur les domaines de la physique, de la chimie, des sciences des matériaux, des sciences de la Terre...

La croissance d'un cristal s'observe en réponse à trois principaux procédés physiques :

- ✓ Le refroidissement d'un liquide pur (corps simple à l'état liquide) qui le fait passer de l'état liquide à l'état solide en faisant intervenir un principe de cristallisation observable lorsque le refroidissement est opéré de manière très lente [38].
- ✓ Le refroidissement d'une solution saturée : dans une solution saturée à une relativement haute température par un soluté (en poudre), la solubilité de ce dernier diminue lorsque la température baisse, le refroidissement entraîne l'apparition d'un phénomène de sursaturation qui provoque la formation de cristaux.
- ✓ L'évaporation d'une solution : en laissant s'évaporer le solvant d'une solution, la concentration en soluté augmente jusqu'à atteindre une concentration saturante pour laquelle il n'y a plus assez de solvant pour assurer la présence des espèces en solution. La saturation est alors atteinte et la formation de cristaux débute, processus observable si l'évaporation se fait de manière relativement lente [38].

De manière générale, la croissance d'un cristal se base sur des principes physiques qui permettront la cristallisation et sur des conditions physico-chimiques qui conditionneront cette cristallisation. Ainsi, température et pression sont les deux principaux facteurs qu'il est essentiel de maîtriser lors de la synthèse de cristaux. D'un point de vue plus industriel, il est possible de généraliser la cristallogenèse en classant les techniques de cristallisation selon deux types d'approches : La cristallogenèse physique : qui consiste à effectuer des opérations physicochimiques précises sur un constituant naturel, dont on modifie ainsi l'état initial jusqu'à obtenir un solide cristallin. La cristallogenèse chimique : qui consiste à dissoudre un soluté puis à modifier les conditions de la solution obtenue, jusqu'à atteindre une sursaturation et provoquer ainsi une cristallisation [38]. Différentes techniques sont utilisées pour la croissance des composés à structure chalcopirite sous forme massifs. Ces techniques jouent un rôle important dans l'industrie des semi-conducteurs et de l'énergie solaire.

II.1. Les différentes techniques d'obtention des cristaux

On met en place la croissance d'un cristal à partir d'une technique de la cristallogénèse physique sur la base d'un corps dont l'état initial peut être aussi bien gazeux, que liquide ou solide. Ainsi, on distingue :

- La croissance à partir d'un solide, dite "en phase solide".
- La croissance à partir d'un liquide, dite de "cristallisation à partir du liquide de fusion".
- La croissance à partir d'un gaz, dite "en phase vapeur".

II.1.1. La croissance en phase solide

Dans le domaine de l'industrie, deux techniques de la métallurgie assez anciennes permettent de mettre ce procédé de cristallisation en application.

Tout d'abord, la technique du recuit se base sur le principe de la recristallisation : en chauffant un matériau poly cristallin solide jusqu'à atteindre une température dite "de recristallisation" (qui reste inférieure à la température de fusion) et pour laquelle le matériau se restaure, sa structure se réorganise, et l'on observe un développement très hétérogène des différents cristaux dont la croissance a tendance à se faire indépendamment les uns des autres.

Cette technique métallurgique s'effectue le plus souvent, à relativement haute pression de manière à abaisser la température de recristallisation par rapport à la pression atmosphérique normale.

D'autre part, la technique du frittage consiste à chauffer un matériau en poudre et à lui appliquer d'autres contraintes jusqu'à observer une cristallisation par diffusion atomique : déplacement, sous l'effet de contraintes, et fortement activé par la température, des atomes les uns par rapport aux autres. En ce sens, les grains vont commencer à s'agglomérer formant ainsi des cristaux [39].

II.1.2. La cristallisation en phase liquide

Dans l'industrie, la croissance en "bain fondu" (croissance à partir du liquide de fusion) permet d'obtenir les meilleurs cristaux synthétiques, mais ne s'applique qu'aux matériaux liquides dont la structure cristalline ne varie pas avec la température. Plusieurs techniques de cristallisation à partir d'un

matériau à l'état liquide existent, mais toutes reposent sur le principe de cristallisation à partir d'un germe, appelé cristallite. Ce germe, dont la taille est de l'ordre du micromètre, va permettre de lancer la cristallisation : dans un récipient sans la moindre aspérité, c'est sur la cristallite que commence la croissance par agglomération du nouveau cristal synthétique [39].

En 1891, Verneuil mit au point une technique toujours utilisée aujourd'hui dans l'industrie pour produire 200 tonnes par an de corindon (oxyde d'aluminium, de formule brute Al_2O_3 , formant des cristaux rhomboédriques incolores et transparents qui, associés à du fer, du chrome ou du titane prennent diverses colorations et forment ainsi des pierres précieuses comme le rubis ou le saphir).

Une autre technique de cristallisation en phase liquide à grande échelle fut créée par Bridgman et dérivait de la technique de Czochralski mise en place en 1918. Cette méthode dite "par tirage" est illustrée par le schéma suivant : Placé dans un creuset résistant à de très hautes températures (creuset réfractaire), le matériau que l'on cherche à cristalliser est maintenu à une température à peine supérieure à celle de la fusion. Un germe est suspendu à la surface du creuset liquide. Il provoque un refroidissement local et sert de support à la formation d'un monocristal. Ce support est lentement tiré vers le bas, peu à peu, le liquide cristallise permettant la croissance du monocristal [38].

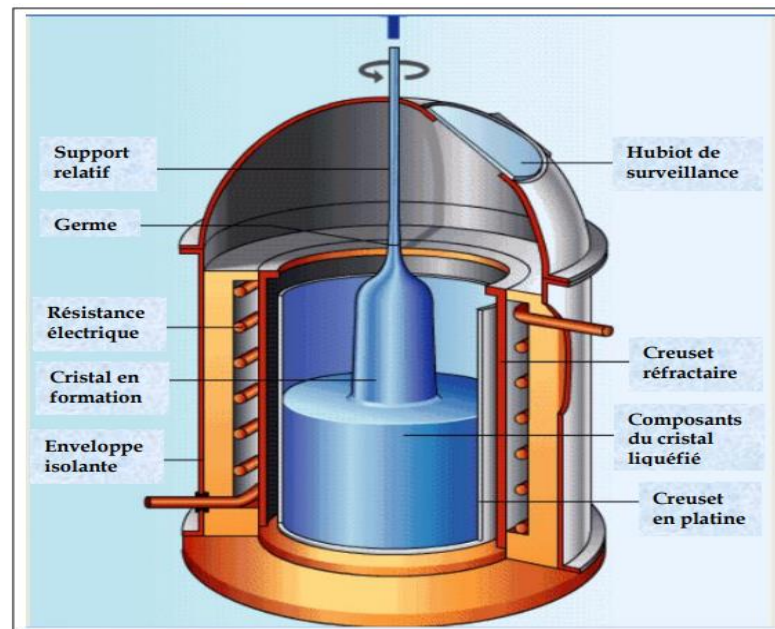


Figure II. 1. Dispositif de cristallisation par la technique de CZOCHRALSKI.

II.2. Préparation et mode d'emploi

Dans l'industrie, la croissance par voie solide est la technique de synthèse la plus utilisée. Cette dernière consiste à mélanger des poudres, des éléments purs, des granulés à une température proche de la fusion ou même à la fusion pendant des longues durées pour permettre l'inter-diffusion atomique et l'obtention d'un composé homogène.

Plusieurs facteurs mis en jeu dans la synthèse par réaction à l'état solide, on peut prendre en considération les facteurs les plus importants :

- Le four : il peut être à moufle, vertical, horizontal, à zone de chauffage unique ou multiple.
- Le creuset : il doit être fermé pour des éléments volatils dont la température de fusion est basse, il doit être revêtu ou ne réagit pas avec les éléments pour éliminer le facteur de contamination.
- Le traitement thermique : il faut tenir compte des comportements de tous les éléments durant le processus de croissance.

II.2.1. Eléments de départ

On a choisi des réactifs de haute pureté durant notre synthèse et ce pour limiter toute présence de contaminants. On a choisi aussi

- Cuivre sous formes de cylindres de pureté 99.9995%.
- Zinc en barreau de pureté de 99.999%.
- Etain en barreau de pureté de 99.999%.
- Soufre en poudre de 99.999% de pureté.
- Sélénium en bille de 99.999 % de pureté.

Cependant, certaines précautions ont été prises en compte pour mener à bien la synthèse. On peut les énumérer comme suit :

- Nous avons choisi le quartz pour son haut point de fusion (vers 1650°C) et sa stabilité à la température de travail.

- Des ampoules de 15 mm de diamètre, de 1.5 mm d'épaisseur et de 20 cm de longueur ont été choisies. On a estimé que ce volume est capable de réduire la très haute pression de vapeur du soufre. Aussi, l'épaisseur choisie serait capable de résister à une telle pression.
- Un vide poussé a été effectué pour éviter toute contamination mais surtout pour éviter l'oxydation de nos échantillons au cours de l'élaboration.

Des données physiques des différents éléments utilisés dans nos synthèses sont données dans le tableau suivant :

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

Elément	Densité (g/cm ³)	Masse molaire (g/mole)	Température de fusion (T _f en °C)	Température d'ébullition (T _{eb} en °C)
Cuivre (Cu)	8.92	63.546	1083	2500
Zinc (Zn)	7.15	65.38	420	907
Etain (Sn)	7.29	118.71	232	2270
Soufre (S)	2.05	32.065	115	445
Sélénium(Se)	4.79	78.96	217	688

II.2.2. Préparation des compositions

Les éléments de départ ont été pesés en proportion stœchiométrique, ces éléments sont tous portés à fusion. Les mélanges pesant 3 grammes, pour chaque x=0, 0.25, 0.5, 0.75, dans le composition Cu₂ZnSn(Se_{1-x}S_x)₄.

Pour calculer les masses de chaque élément dans les 3 grammes pour chaque x=0, 0.25, 0.5 et 0.75, on a procédé comme suit :

La masse molaire de chaque composé à élaborer :

$$M_{CZTS} = 2M_{Cu} + M_{Zn} + M_{Sn} + (4x) M_S + 4(1-x)M_{Se}$$

$$\text{Mélange S1} \longrightarrow \text{Pour } x=0 : M_{CZTS} (M_{Cu_2ZnSnSe_4}) = 626.022 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mélange S2} \longrightarrow \text{Pour } x=0.25 : M_{CZTS} (M_{Cu_2ZnSnS_3Se_3}) = 580.127 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mélange S3} \longrightarrow \text{Pour } x=0.5 : M_{CZTS} (M_{Cu_2ZnSnS_2Se_2}) = 533.232 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mélange S4} \longrightarrow \text{Pour } x=0.75 : M_{CZTS} (M_{Cu_2ZnSnS_3Se_1}) = 486.337 \text{ g/mol}$$

❖ Calcul de la masse pesée pour chaque élément :

La masse pesée m_{cu} :

$$m_{CZTS} \longrightarrow M_{CZTS}$$

$$m_{cu} \longrightarrow 2M_{cu}$$

$$\triangleright m_{cu} = (2M_{cu} \times m_{CZTS}) / (M_{CZTS})$$

La masse pesée m_{zn} :

$$m_{CZTS} \longrightarrow M_{CZTS}$$

$$m_{zn} \longrightarrow M_{zn}$$

$$\triangleright m_{zn} = (M_{zn} \times m_{CZTS}) / (M_{CZTS})$$

La masse pesée m_{sn} :

$$m_{CZTS} \longrightarrow M_{CZTS}$$

$$m_{sn} \longrightarrow M_{sn}$$

$$\triangleright m_{sn} = (M_{sn} \times m_{CZTS}) / (M_{CZTS})$$

La masse pesée m_{Se} :

$$m_{CZTS} \longrightarrow M_{CZTS}$$

$$m_{Se} \longrightarrow 4(1-x)M_{Se}$$

$$\triangleright m_{Se} = (4(1-x)M_{Se} \times m_{CZTS}) / (M_{CZTS})$$

La masse pesée m_S :

$$m_{CZTS} \longrightarrow M_{CZTS}$$

$$m_S \longrightarrow (4x)M_S$$

$$\triangleright m_S = (4xM_S \times m_{CZTS}) / (M_{CZTS})$$

Tableau II. 2: Récapitulatif des masses pesées pour différentes valeurs de x .

	Masse Cuivre (Cu) (gramme)	Masse Zinc (Zn) (gramme)	Masse Etain (Sn) (gramme)	Masse Soufre (S) (gramme)	Masse sélénium (Se) (gramme)
Mélange S1 (3g) $x = 0$	0.608	0.313	0.567	0	1.512
Mélange S2 (3g) $x=0.25$	0.657	0.338	0.614	0.166	1.225
Mélange S3 (3g) $x=0.5$	0.715	0.368	0.668	0.361	0.888
Mélange S4 (3g) $x=0.75$	0.784	0.403	0.732	0.594	0.487

Les mélanges ont été mis dans des ampoules (Fig.II.2) en quartz de 15 mm de diamètre, 21 cm de longueur et de 1.5 mm de d'épaisseur sont préalablement nettoyées à l'acide nitrique dilué, rincées et étuvées à 100 °C pour éviter toute source de contamination. Après ces ampoules ont été placées dans un four tubulaire (Fig.II.3) pour subir un traitement thermique selon un profil bien étudié. Ce dernier est caractérisé par différents paliers selon les comportements individuels des éléments de départ et des sulfures intermédiaires formés au cours de la synthèse et de formation de la phase CZTS.



Figure II.2. Ampoules scellées.

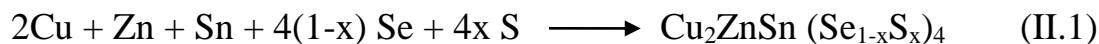


Figure II.3. Four tubulaire de synthèse.

II.2.3. Traitement thermique

Le CZTS a besoin d'une température entre 500 et 600 °C pour se former. Néanmoins, les réactions chimiques ne sont pas encore complètement comprises, même si un chemin de réaction a été proposé [40]. A température ambiante, seuls les composés binaires métalliques peuvent être formés, par exemple Cu_6Sn_5 [40, 41], Cu_5Zn_8 [42], Cu_3Sn et CuZn [43]. L'étude des diagrammes de phases a montré que les phases Cu_6Sn_5 , Cu_5Zn_8 ou CuZn seraient susceptibles de se former. A haute température (entre 200 et 450 °C) les composés binaires métal-chalcogène tels que CuS , Cu_2S , CuSe , Cu_2Se , SnSe et SnS sont formés [44-46] et pour des températures (>450 °C) les composés binaires Cu_xS réagissent ensuite avec Sn pour former le $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}$ [47]. Pour des températures plus importantes (entre 550 et 580 °C) [43,

44, 48, 49] et pour des temps de recuit long ou pour les dépôts en une étape à 500 °C [41, 6], ZnS réagit avec Cu_2SnS_3 pour former le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, d'après l'équation proposée [40] :



II.2.4. Profil thermique de synthèse

Chaque élément à une température de fusion comme Le cuivre a la plus grande température de fusion (1083°C), cependant le soufre fond à 115°C mais a une faible température d'ébullition (445°C) au-delà de laquelle il est sous forme gazeuse.

L'augmentation en température, fait l'objet d'un risque majeur d'explosion des ampoules par effet de la pression du soufre qui peut atteindre 3.6×10^6 Pa pour une température de 1100°C.

- ✓ On commence par élever la température lentement de 22.5°C/h pour permettre la fixation du soufre par la formation des binaires.
- ✓ Des paliers de 5 heures à 120°C, 210°C et de palier de 15 heures à 410°C et formation des binaires CuS , Cu_2S , CuSe , Cu_2Se , SnSe et SnS .
- ✓ Fixation de la température de 30 heures à 1050°C qui permet d'attendre l'équilibre et la réaction complète c-à-dire le ternaire et le quaternaire.
- ✓ Un refroidissement très lent qui a pour but d'éviter la décomposition de la phase CZTS.
- ✓ Enfin un palier de 15 heures à 600°C pour l'homogénéisation.

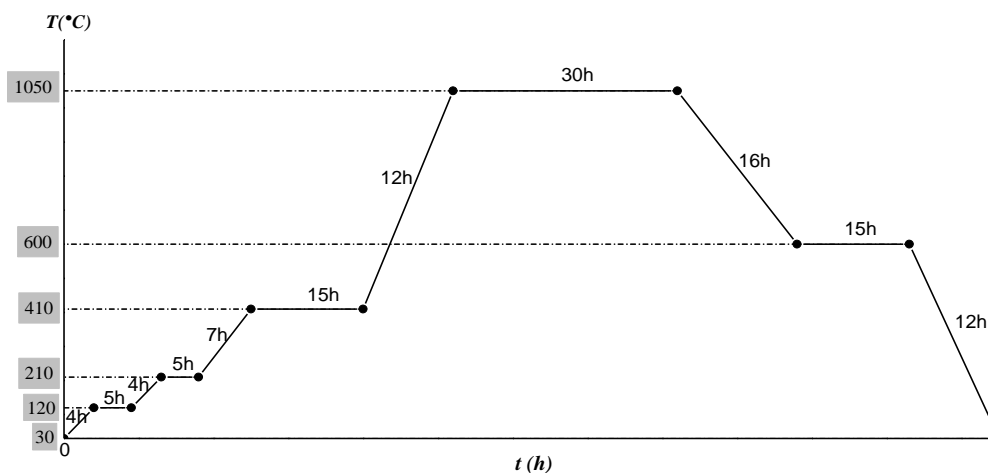


Figure II. 4. Profil thermique de synthèse de la phase $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$.

A la fin du traitement thermique, on obtient un produit final sous forme de petits lingots (voir fig.II.5). Ces derniers seront subit un broyage dans un mortier en agate (fig. II. 6).

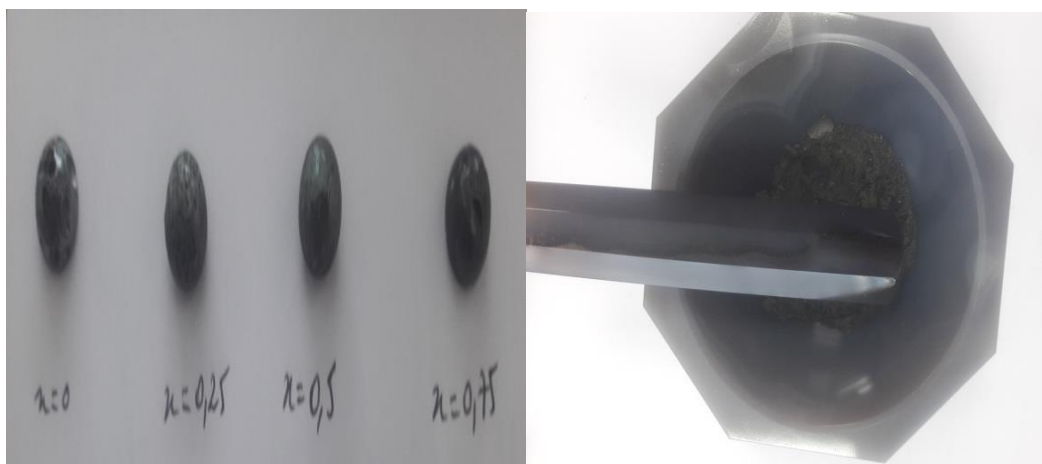


Figure II. 5. Produit final du CZTSSe.

Figure II. 6. Poudre broyée dans un mortier en agate.

II.3. Techniques d'analyse et caractérisation

II.3.1. Diffraction des rayons X

Après avoir synthétisé de nouveaux matériaux. La technique d'analyse de choix dans notre cas est la diffraction des rayons X. Dans un premier temps, celle-ci nous permet de vérifier, dans le cas des poudres, l'état d'avancement de la réaction et la pureté de nos matériaux. L'objectif final étant la détermination structurale de nos composés.

Cette technique de base à toute étude repose sur les deux faits suivants :

- La structure périodique du cristal.
- La nature électromagnétique des rayons X.

Les méthodes de diffraction sur poudres sont aujourd'hui largement utilisées pour étudier les matériaux cristallisés. Ces méthodes permettent notamment de caractériser le matériau étudié, tant d'un point de vue qualitatif que d'un point de vue quantitatif sans nécessiter la synthèse de monocristaux.

Du point de vue qualitatif, les techniques de diffraction par des matériaux pulvérulents permettent:

- de déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données : International Centre of Diffraction Data (ICDD).-de tester la cristallinité du matériau

Du point de vue quantitatif, ces méthodes permettent d'étudier :

- les paramètres de maille cristalline $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$.
- dans les cas simples les positions atomiques et le groupe d'espace, des mélanges de poudres
- la présence d'un éventuel désordre structural.
- l'évolution en température des paramètres de l'échantillon.

La structure cristalline caractérise la répartition des atomes sous forme de réseau. Le réseau cristallin est constitué d'un empilement de plans parallèles et équidistants appelés plans réticulaires. La distance d qui sépare les deux plans cristallins est caractéristique de la structure du matériau. Lorsqu'un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ atteint un matériau cristallisé, il est diffracté dans une direction propre à une famille de plans réticulaires du matériau. L'angle fait entre cette direction et la surface de l'échantillon à analyser est relié à la distance entre plans réticulaires du cristal par la loi de Bragg illustrée en fig.II.7.

$$2. d. \sin(\theta) = n. \lambda \quad (\text{II.2})$$

Où

d : la distance inter réticulaire.

θ : L'angle de diffraction.

n : L'ordre de diffraction pour une famille de plans parallèles.

λ :Lalongueur d'onde du faisceau X incident.

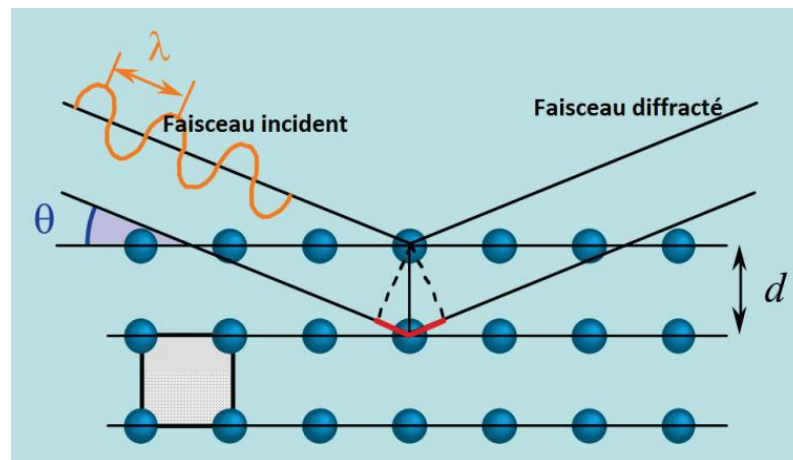


Figure II. 7. Faisceau de rayons X diffracté par une famille de plans hkl .

II.3.1.1.Appareillage

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre de rayons X type **BRUKER PHASER D2** (Fig.II.8). La source de rayons X est généralement une plaque de cuivre (ou chrome ou cobalt) appelée anticathode. Les rayonnements (K_{α} et K_{β}) sont produits par bombardement de l'anticathode par des électrons, eux-mêmes émis et accélérés par l'application d'une tension électrique entre la source d'électrons (filament de tungstène par exemple) et l'anticathode. Ces rayons X, avant d'atteindre l'échantillon, peuvent être traités par un monochromateur, ce qui a pour effet de ne conserver qu'une seule longueur d'onde du faisceau initial, au détriment de l'intensité du signal reçu par le détecteur. Lorsqu'ils arrivent sur l'échantillon, ils sont réfléchis et diffractés vers un détecteur. Cela permet d'obtenir un diffractogramme, qui est une fonction $I = f(2\theta)$, où I est l'intensité, et θ l'angle du faisceau incident avec l'échantillon.

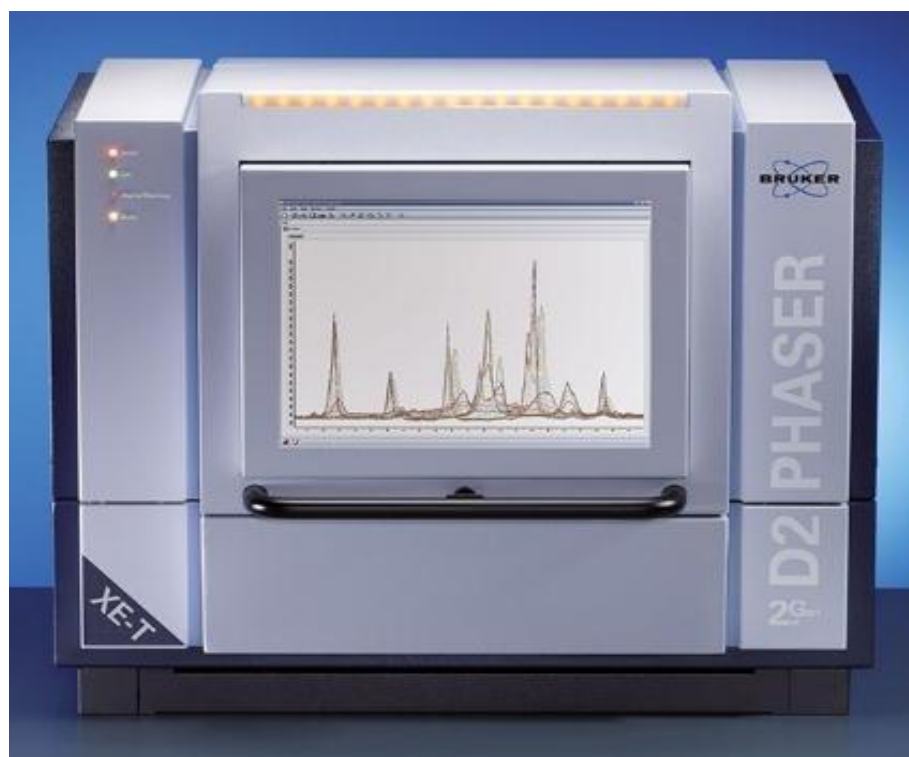


Figure II. 8. Le diffractomètre BRUKER PHASER D2.

II.3.2. Fluorescence des rayons X (XRF)

La fluorescence des rayons X (XRF) est une technique non destructrice qui sert à quantifier la composition élémentaire des échantillons solides et liquides. On utilise les rayons X pour exciter les atomes qui sont dans l'échantillon, ce qui leur fait émettre des rayons X à énergie caractéristique de chaque élément présent. L'intensité et l'énergie de ces rayons X sont ensuite mesurées. La XRF est capable de détecter des éléments dans des concentrations de Be-U allant de ppm (parties par million) à 100 %. Comme on se sert de rayons X pour exciter l'échantillon, il est possible d'analyser des profondeurs d'une taille atteignant 10 μ m. Grâce à l'utilisation d'une norme de référence appropriée, l'analyse XRF peut quantifier avec exactitude la composition élémentaire d'échantillons à la fois solides et liquide.

Il existe deux systèmes XRF, un système à dispersion de longueur d'onde (WDXRF) et un système à dispersion d'énergie (EDXRF). La différence est la manière dont les rayons X sont détectés. Les instruments ont une très bonne résolution d'énergie, ce qui entraîne moins de chevauchements de spectre et des intensités d'arrière-plan améliorées. Les instruments EDXRF ont un rendement de signal plus élevé, ce qui peut abréger les temps d'analyse. Le fait d'avoir un rendement de signal plus élevé fait des systèmes EDXRF des systèmes qui conviennent à l'analyse des petits emplacements ou à l'analyse par cartographie.

II.3.3. Spectroscopie UV-Visible-IR

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet (UV), visible (Vis), infrarouge (IR) et micro-onde (MO).

Les spectres de réflexion diffuse UV-Vis-IR des échantillons ont été enregistrés avec un spectromètre Variant CARY 500 dans la gamme de 300-2500 nm.

Le facteur de réflexion mesuré a été normalisé. Les données d'absorption (K/S) ont été calculées à partir des spectres de réflectance en utilisant la fonction $K/S = [(1-R)^2/(2R)]$ de Kubelka-Munk [50].

L'intensité de la lumière I qui est réfléchiée par l'échantillon est comparée à l'intensité de la lumière incidente I_0 et donne un rapport I/I_0 appelé le facteur de réflectance et se mesure généralement en pourcentage. La théorie de Kubelka Munk ci-dessous, permet de relier la réflectance R par la grandeur K/S.

CHAPITRE III

Résultats et discussions

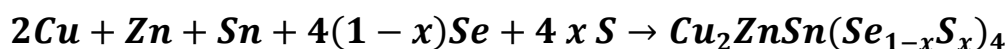
III.1. Protocole de synthèse de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Nous avons élaboré une série de composés massifs polycristallins $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ à partir des éléments purs : cuivre (Cu), zinc (Zn), étain (Sn) et soufre (S) par réaction à l'état solide. La série est composée de quatre (04) échantillons avec différentes compositions de soufre ajouté en substitution le sélénium. Les mélanges Cu, Zn, Sn et Se (S) ont été pesés dans des proportions stœchiométriques, à savoir 25% (2atomes) :12.5% (1 atome) : 12.5% (1 atome):50% (4 atomes) en atomique correspondant respectivement (Tableau III.1.) et scellés sous vide dans des ampoules en quartz afin d'éviter des pertes des éléments volatiles comme le soufre et l'étain.

Tableau III.1. Rapport stœchiométrique atomique et massique.

Elément		Cu	Zn	Sn	S	Se
Rapport atomique (%)	x=0	25	12.5	12.5	0	50
	x=0.25	25	12.5	12.5	12.5	37.5
	x=0.5	25	12.5	12.5	25	25
	x=0.75	25	12.5	12.5	37.5	12.5
Rapport massique (%)	x=0	20.27	10.43	18.93	0	50.37
	x=0.25	21.91	11.27	20.46	05.53	40.83
	x=0.5	23.83	12.27	22.26	12.03	29.61
	x=0.75	26.13	13.45	24.41	19.78	16.23

La réaction de synthèse est basée sur le principe de mélange comme suit :



Pour assurer la fusion de tous les éléments du composé et leur mélange, on a effectué une élaboration à 1070 °C. A haute température, une forte pression de vapeur du soufre peut provoquer une explosion des ampoules de quartz durant la synthèse. Pour cela, on a pris des précautions particulières afin d'effectuer nos synthèses ou on a effectué un profil de traitement thermique correspondant dans un four tubulaire, ce dernier est mis horizontalement (Fig.III.1).



Figure III.1. Four tubulaire utilisé pour nos synthèses.

III.2. Analyses des lingots

Après quatre jours de synthèse, les composés sont récupérés sous forme de lingots de couleur noire (Fig.III.2) en brisant les ampoules.



Figure III.2. Lingots $Cu_2ZnSn(Se_{1-x}S_x)_4$ obtenus.

Le but de ce travail est l'étude des propriétés structurales, morphologiques et optiques des composés CZTS. Ces caractérisations permettent d'observer et d'optimiser l'influence de l'incorporation du soufre sur des composés $Cu_2ZnSnSe_4$.

Dans ce contexte là que ces composés finaux (CZTSSe) ont été analysés par les différentes caractérisations, tels que la diffraction des rayons X (DRX), fluorescence des rayons X (XRF) et spectroscopie UV-Vis-IR.

III.2.1. Diffraction des rayons X

La figure ci-dessus illustre le diffractogramme des rayons X (Fig.III.3) effectués sur des poudres du composé $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_4$ synthétisé avec différents valeurs de x ($x = 0 ; 0.25 ; 0,50$ et $0,75$). Ils donnent des informations sur la nature et la cristallinité des phases présentes dans nos échantillons. Les analyses DRX ont indiqué que ces échantillons se caractérisent dans une structure de type kèsterite tétragonale de groupe d'espace $I\bar{4}_{2m}$ (N°121), avec tous échantillons présentant des pics majeurs caractéristiques. Pour $x = 0$ et 0.25 , nous avons observé la présence de tous les pics correspondant à la phase kèsterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe), ce qui est en bon accord avec la fiche **JCPDS n° 98-062-9097**. On citera les pics le plus intense : (112) à $2\theta = 27.74^\circ$ (204) et (220) se situe à $2\theta = 45.66^\circ$, (312) et (116) à $2\theta = 54.06^\circ$, (040) à $2\theta = 66.24^\circ$, (631) à $2\theta = 72.16^\circ$. Tandis que pour $x = 0.5$ et 0.75 , la présence de tous les pics correspondant à la phase kèsterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), ce qui est en bon accord avec la fiche **JCPDS n° 98-062-8893**. On citera les pics le plus intense: (112) à $2\theta = 28.16^\circ$, (200) à $2\theta = 32.64^\circ$, (220) et (204) à $2\theta = 47.06^\circ$, (312) à $2\theta = 55.74^\circ$, (040) à $2\theta = 68.76^\circ$ et (332) à $2\theta = 75.90^\circ$, les mêmes pics caractéristiques ont été approuvé dans les travaux de Timmo et al [51, 52].

Néanmoins, nous avons relevé certaines phases secondaires telles que : $\text{Zn}(\text{S},\text{Se})$, $\text{Sn}(\text{S},\text{Se})$ et $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_3$ [53, 54]. Notons que les phases $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$ et $\text{Zn}(\text{Se},\text{S})$ ont les mêmes positions de pics caractéristiques, c'est difficile de les distinguer [55]. Pour cela, on devrait faire une étude approfondie avec la spectroscopie Raman ou autres techniques.

Tous les échantillons ont suivi la loi de Vegard, qui indique la formation d'une solution solide entre $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

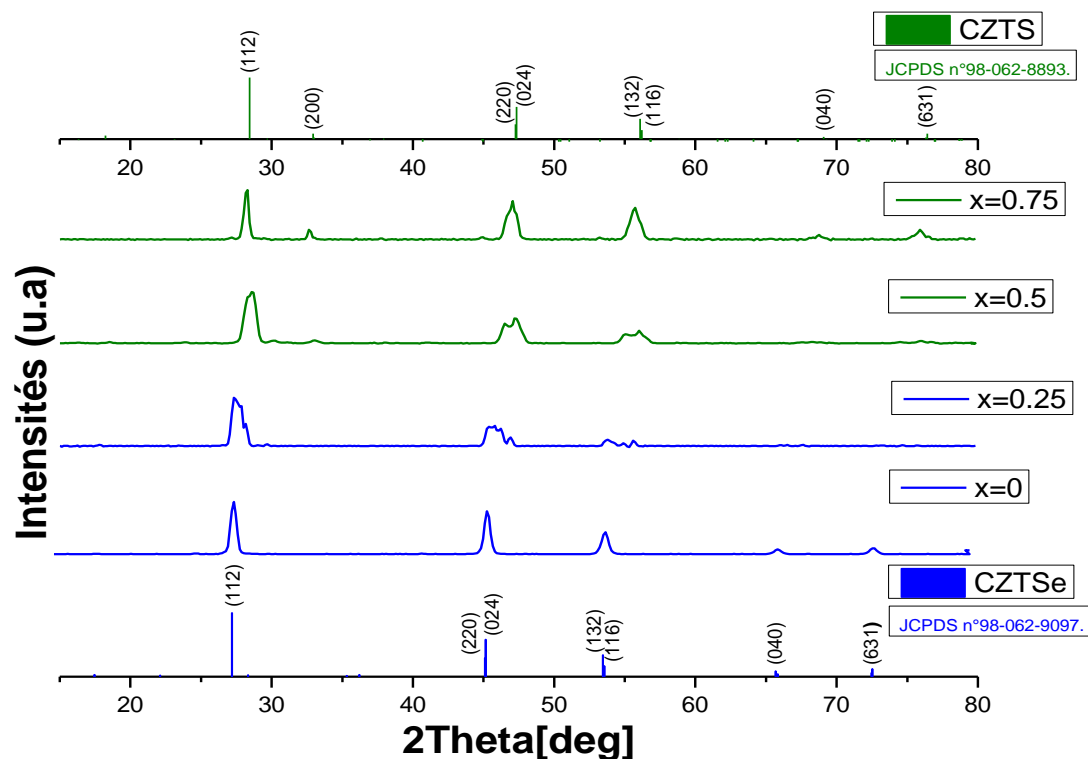


Figure III.3. Diffractogrammes des rayons X des composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_4$.

Le calcul des paramètres de maille de la structure **a** et **c** de la phase CZTSSe sont déterminés à partir des diffractogrammes des rayons X obtenus en utilisant les positions des pics intenses lui correspondants (Tableau.III.3). A partir de la relation de Bragg, on calcul les paramètres de maille qui sont reliés ; dans le système tétragonale ; à la distance inter réticulaire d_{hkl} pour une famille de plans d'indice de Miller (hkl).

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad (\text{III.1})$$

Avec : $\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$ (relation de Bragg).

Ou λ est la longueur d'onde, d_{hkl} est la distance interréticulaire et θ l'angle de diffraction.

Les valeurs moyennes des paramètres de maille sont données dans le tableau suivant :

Tableau III.2. Différentes valeurs moyennes des paramètres de maille CZTSSe.

Composé	Structure	a (Å)	c (Å)	c/a	Réf.
x=0	KS	5.70	11.36	1.99	Nos travaux
	CZTSe	5.68	11.38	2.00	[56]
x=0.25	KS	5.68	11.31	1.98	Nos travaux
	CZTSe				
x=0.5	KS	5.45	10.81	1.98	Nos travaux
	CZTS	5.578	11.183	2.005	[57]
x=0.75	KS	5.46	10.87	1.99	Nos travaux
	CZTS				

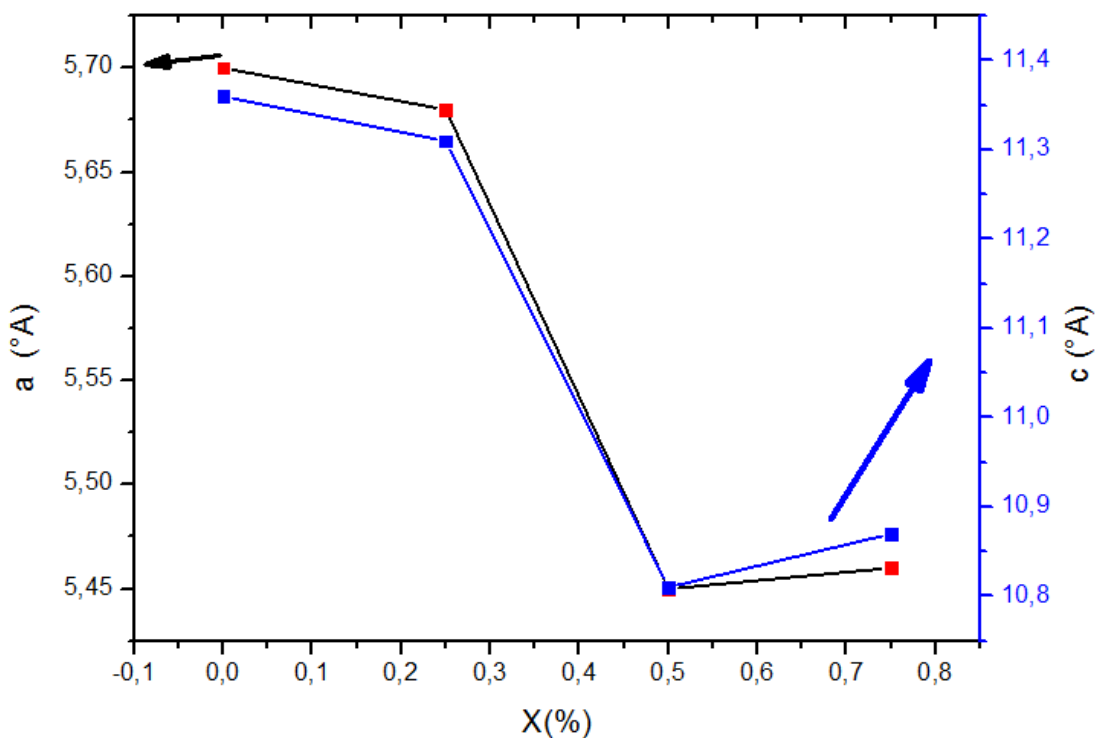


Figure III.4. Variations des paramètres de mailles a et c en fonction de x.

Les valeurs moyennes des paramètres de maille a et c en fonction de la teneur de soufre S sont représentés dans la figure.III.4, ont la même allure dans les composés CZTSe_{1-x}S_x et ces résultats ne sont pas en accord avec celles rapporté dans les travaux de Nagaoka et al [57]. On constate que tous les échantillons n'ont pas suivis la loi de Vegard.

III.2.2. Fluorescence des rayons X (XRF)

La composition atomique des éléments constitutifs détectés dans les composés synthétisés ainsi que le rapport $[Cu] / ([Zn] + [Sn])$ et $[Zn] / [Sn]$ sont donnés dans le Tableau suivant :

Tableau.III.3. Rapports atomiques des éléments constituant nos échantillons donnés par XRF.

Les échantillons.	Cu (at.%)	Zn (at.%)	Sn (at.%)	Se (at.%)	S (at.%)	$[Cu] / ([Zn]+[Sn])$	$[Zn] / [Sn]$
X=0	26,50	10,87	11,30	51,33	0	1,20	0,96
X=0,25	24,40	11,61	10,51	35,42	18,06	1,10	1,11
X=0,5	25,17	12,71	23,19	26,71	12,22	0,70	0,55
X=0,75	24,83	15,17	12,52	13,13	34,35	0,90	1,21

Comme on peut le voir dans le tableau, on a trouvé que les composés synthétisés étaient riches en Zn et pauvre en Cu dans le dernier échantillon. Cependant, il est intéressant de noter que le matériau riche en Zn et pauvre en Cu peut présenter des propriétés supérieures en tant que couche d'absorption dans les cellules à base du composé CZTS, Katagiri et al. ont montré que les bonnes cellules solaires sont celles qui ont les rapports [58] : $[Cu] / ([Zn] + [Sn]) < 1$ et $[Zn] / [Sn] > 1$.

III.2.3. Propriétés optiques

Pour étudier les propriétés optiques de tous les échantillons, on a mesuré expérimentalement la réflexion diffuse (fig5). Le coefficient d'absorption α a été calculé en utilisant l'approximation de Kubelka Munk [50] suivante :

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

Ou R est la réflexion diffuse.

La figure III.5.représente la Variation de la réflexion diffuse R(%) en fonction de longueur d'onde λ (nm).

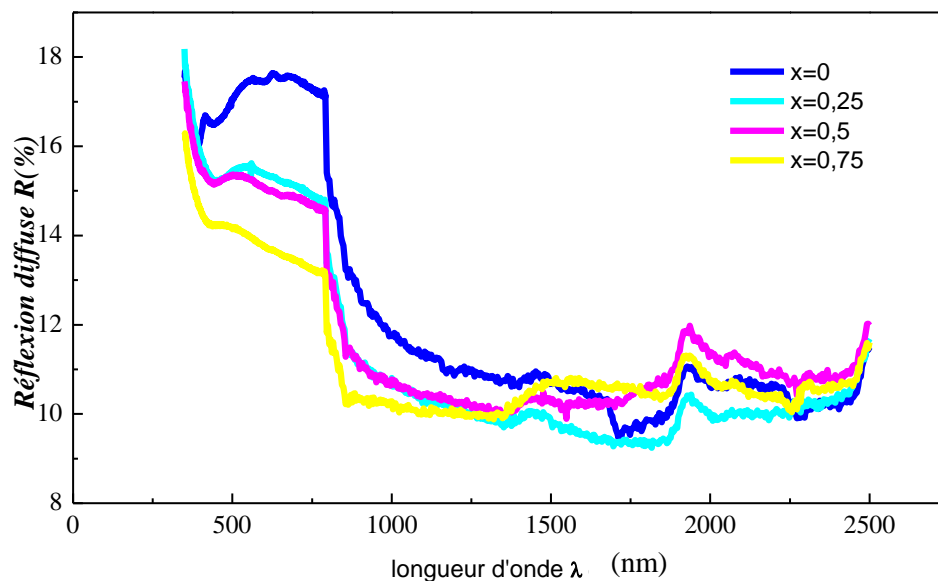


Figure III.5. Variation de la réflexion diffuse en fonction de longueur d'onde.

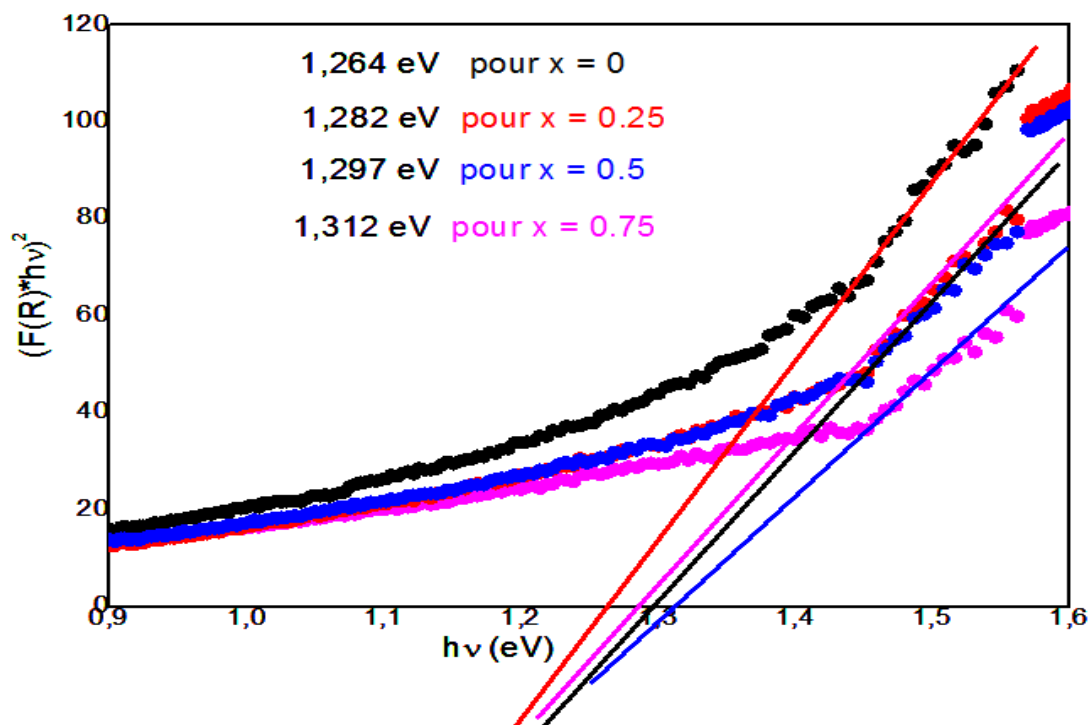


Figure III.6. Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de photon.

Le bord d'absorption se déplace vers les énergies plus élevées avec l'augmentation de la teneur en soufre (S). Les gaps de la solution solide CZTSeS sont déterminés à partir du graphe en extrapolant la partie linéaire. Les valeurs de E_g du CZTSeS varient entre 1,26 – 1,31 eV, ces valeurs sont proches à celles ont été rapportées dans la littérature [25, 58, 59].

La figure III.7 représente la variation de l'énergie de gap en fonction de la teneur en soufre, on constate que la valeur du gap E_g varie linéairement en augmentant la teneur de soufre dans la solution solide CZTSeS et ce résultat est en bonne concordance avec les travaux de F. Gao et al [60-62].

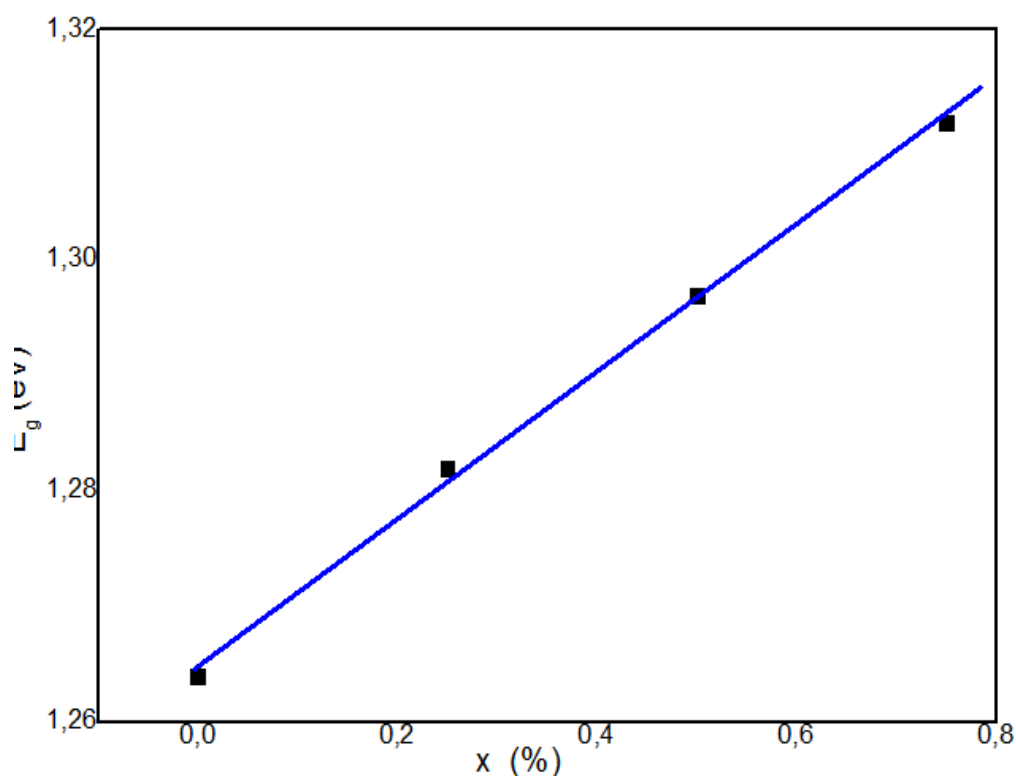


Figure III.7. Variation de l'énergie de gap E_g en fonction de la teneur x .

Conclusion générale

Conclusion et perspective :

Les matériaux absorbants photovoltaïques tels que les chalcogénures complexes de CZTS, le CZTSSe étant l'alliage qui a été la pièce maîtresse de la discussion, possède des propriétés supérieures par rapport à ses proches cousins. C'est la seule raison pour laquelle l'efficacité obtenue à partir des dispositifs à base de CZTSSe a atténué l'efficacité obtenue à partir des processus de dépôt sous vide. Cependant, la chimie complexe impliquée dans la formation et l'atteinte simultanée de la pureté de phase sont les plus grands défis auxquels sont confrontés lors de la fabrication de dispositifs à couches minces. Malgré toutes ces limitations, le CZTSSe est devenu un candidat prometteur en tant que matériau absorbant photovoltaïque. Effectivement, nous visions la synthèse et la cratérisation de quatre composés : $x = 0, 0.25, 0.5$ et 0.75 qui seront considérés comme cibles pour un dépôt de couches minces par la technique PLD.

Les composés CZTSSe ont été synthétisés par réaction à l'état solide où on a fait appel un protocole thermique étudié pour mener à bien la synthèse et surtout pour empêcher l'explosion des tubes en quartz sous l'effet de la pression du soufre dans les réacteurs. Les résultats ont montré que tous les composés ont une structure kèsterite de groupe d'espace $I\bar{4}2m$ avec une orientation préférée (112) et des paramètres de maille ($a = 5.45 - 5.70 \text{ \AA}$ et $c = 10.81 - 11.36 \text{ \AA}$) proches des valeurs moyennes obtenues dans la littérature. Bien qu'on a enregistré la formation de quelques phases secondaires ($\text{ZnS}(\text{Se})$, $\text{SnS}(\text{Se})$ et $\text{Cu}_2\text{SnS}_3(\text{Se}_3)$), certaines de ces phases ont des positions identiques à celle de la phase CZTSSe ce qui rend l'identification des phases avec la DRX très difficile et insuffisante.

L'estimation de la bande interdite pourrait expliquer que la bande interdite optique des composés CZTSSe peut être réglée de 1,26 eV à 1,31 eV avec l'augmentation du rapport S/(S+Se) ; une tendance linéaire croissante a été observée lorsque l'on dévie de Se à S. Cependant, pour la plage de l'ensemble de chalcogénures tel que discuté, la valeur de la bande interdite déterminée se situe dans la plage $\approx 0.9 - 1,5$ eV qui se rapproche de la valeur optimale pour la conversion photoélectrique solaire.

En perspectives nous prévoyons de faire des dépôts de CZTSSe en couche minces par la technique PLD en jouant sur les différents paramètres de dépôt (temps, puissance du laser, épaisseur, et rugosité de la couche à déposer).

Bibliographies

- [1] **A. Jäger-Waldau**, Publication Office of the European Union, ISSN: 1018-5593.
- [2] **A. Feltrin, A. Freundlich**, *Renewable Energy*, 33 (2008), pp. 180-185.
- [3] **V.M. Fthenakis**, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 8 (2004), pp. 303-334.
- [4] **H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T. Fukano, T. Ito, T. Motohiro**, Solar cell without environmental pollution by using CZTS thin films, *Proceedings of Photovoltaic Energy Conversion Conference Vol. 3* (2003).
- [5] **L. Grenet, S. Bernardi, D. Kohen, C. Lepoittevin, S. Noel, N. Karst, A. Brioude, S. Perraud, H. Mariette**, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 101 (2012) 11-14.
- [6] **I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. De Hart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W. C. Hsu, A. Goodrich, R. Noufi**, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 101 (2012) 154-159.
- [7] **K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S. J. Chey, N. A. Bojarczuk, D. Mitzi, S. Guha**, *Applied Physics Letters*, 97 (2010), 143508.
- [8] **T. Todorov, O. Gunawan, S.J. Chey, T.G. De Monsabert, A. Prabhakar, D.B. Mitzi**, *Thin Solid Films* 519(2011) 7378-7381.
- [9] **W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, D. B. Mitzi**, *Adv. Mater.*, doi: 10.1002/aenm.201301465
- [10] **Y. Wang, H. Gong**, “Cu₂ZnSnS₄ synthesized through a green and economic process ” *Journal of Alloys and Compounds* 509, 9627– 9630, (2011).
- [11] **H. Katigari**, « Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells », *Thin Solid Films*, 480 426, (2005).
- [12] **F. Liu, Y. Li, K. Zhang, B. Wang, C. Yan, Y. Lai**, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 2431, (2010).
- [13] **I. D. Olekseyuk, I. V. Dudchak and L. V. Piskach**. Phase equilibria in the Cu₂S-ZnS-SnS₂ system. *Journal of Alloys and Compounds*, 368(1-2), 135–143, (2004).
- [14] **S. Chen., J-H. Yang, XG. Gong, A. Walsh & S-H. Wei**, Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor Cu₂ZnSnS₄. *Physics Review B.*, 81, 245204 - (1-7), (2010).
- [15] **W. Shockley, H. J. Queisser**, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n junction solar cells, *J. Appl. Physic.* 32, 510-519, (1961).
- [16] **M. Tablaoui, M. Derbal, O. Benamara, Y. Guillin, J. F. Sivignon, E. Romeo, L. Grosvalet, K. Lebbou**, The effect of the sulfur on the purity and the crystallization of Cu₂ZnSnS₄ compound, *Materials Science in Semiconductor Processing* 26, 583–587, (2014).

Références

- [17] **ErayS Aydil, Steven Campbell, Chris Leighton**; “Solar Cells from Abundant Nontoxic Materials: Copper Zinc Tin Sulfide Photovoltaics”, Department of Chemical Engineering and Materials Science.
- [18] **M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, et E. D. Dunlop**, « Solar cell efficiency tables (version 39) », Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol. 20, p. 12, (2012).
- [19] **W. Ki, H. W. Hillhouse**, Adv. Energy Mater, 1(2011), pp. 732–735.
- [20] **S. Degrave, M. Burgelman and P. Nollet**, "Modelling of polycrystalline thin film solar cells: new features in SCAPS version 2.3," 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2003. Proceedings of, Osaka, (2003), pp. 487-490 Vol.1.
- [21] **A. Lafond, L. Choubrac, C. Guillot-Deudon, P. Deniard, S. Jobic**, Crystal structures of photovoltaic chalcogenides, an intricate puzzle to solve: the cases of CIGSe and CZTS materials, Zeit. für Anorg. und Allg. Chem. (2012), 638 (15), 2571-2577
- [22] **Mohamed Hamdi**, « Caractérisations cristallographiques et études des propriétés électriques des composés $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}, \text{Si})\text{S}_4$ pour des applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Université de Sfax, 2015.
- [23] **S. Siebentritt and S. Schorr**, Kesterite a challenging material for solar cells. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 20(5):512–519, 2012.
- [24] **P. M. P. Salomé, J. Malaquias, P. A. Fernandes, M. S. Ferreira, A. F. Da Cunha, J. P. Leitao, J. C. González, and F.M. Matinaga**, Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ thin films for solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 101:147–153, 2012.
- [25] **S. Chen, A. Walsh, J. H. Yang, X. G. Gong, L. Sun, P. X. Yang, J. H. Chu, and S.-H. Wei**. Compositional dependence of structural and electronic properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ alloys for thin film solar cells. Physical Review B, 83(12):125201, 2011.
- [26] **P.M.P. Salome, J. Malaquias, P.A. Fernandes, M.S. Ferreira, J.P. Leitao, A.F.d. Cunha, J.C. Gonzalez, F.N. Matinaga, G.M. Ribeiro, E.R. Viana**, The influence of hydrogen in the incorporation of Zn during the growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ thin films, Solar Energy Materials & Solar Cells, 95 (2011) 3482 - 3489.
- [27] **H. Katagiri, K. Jimbo, W.-S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, and A. Takeuchi**. Development of CZTS-based thin film solar cells. Thin Solid Films, 517(7):2455–2460, (2009).

Références

- [28] **S. Bourdais, C. Choné, B. Delatouche, A. Jacob, G. Larramona, C. Moisan, A. Lafond, F. Donatini, G. Rey, S. Siebentritt, A. Walsh, and G. Dennler**, Is the Cu/Zn disorder the main culprit for the voltage deficit in kesterite solar cells?, *Advanced Energy Materials*, 2016.
- [29] **T. K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, and D.B. Mitzi**, Beyond 11% efficiency: characteristics of state-of-the-art $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells. *Advanced Energy Materials*, 3(1): 34–38, 2013.
- [30] **T. Tanaka, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo and H. Ogawa**, "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by co-evaporation", *Phys. Status Solidi (C)* 3, pp. 2844–2847, (2006).
- [31] **Zhang, Shao**, « $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sulfurization of ion beam sputtered precursor and their electrical and optical properties », *Rare Met. Eng.* 25, pp. 315–319, 2006.
- [32] **Tanaka, Nagatomo, Kawasaki**, « Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by hybrid sputtering », *J. Phys.Chem, Solids* 66, pp, 1978– 1981, 2005.
- [33] **Ito, Nakazawa**, « Electrical and optical properties of stannite-type quaternary Semiconductor thin films ». *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, pp. 2094-2097, 1988
- [34] **Kamoun, Bouzouita**, « 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.
- [35] **Babu, Kumar**, « Growth and characterization of co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films for photovoltaic applications », *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, pp. 7, 2008.
- [36] **E. A. Lund, H. Du, W. M. Hlaing OO, G. Teeter and M. A. Scarpulla**, "Investigation of combinatorial co-evaporated thin film $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (II): Beneficial cation arrangement in Cu-rich growth," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 17, p. 173503 (2014).
- [37] **T. Maeda, S. Nakamura, T. Wada**, *Jpn J. Appl. Phys.* 50, 04DP07 (2011).
- [38] **D.J.T. Hurle**, « Structure microscopique des cristaux », Springer Verlag (1993).
- [39] **Frederic Prima**, Thèse de doctorat, institut national des sciences Appliquées de Rennes, « étude métallurgique d'un nouvel alliage de titane β -métastable », Rennes 2000.
- [40] **F. Hergert et R. Hock**, « Predicted formation reactions for the solid-state syntheses of the semiconductor materials Cu_2SnX_3 and $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X= S, Se) starting from binary chalcogenides », *Thin solid films*, vol. 515, p. 5953, (2007).
- [41] **A. J. Cheng, M. Manno, A. Khare, C. Leighton, S. Campbell, et E. Aydil**, « Imaging and phase identification of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films using confocal Raman spectroscopy », *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 29, p. 1203, (2011).

Références

- [42] O. Volobujeva, J. Raudoja, E. Mellikov, M. Grossberg, S. Bereznev, et R. Traksmaa, « Cu₂ZnSnSe₄ films by selenization of Sn-Zn-Cu sequential films », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 70, p. 567, (2009).
- [43] R. Schurr, A. Hölzing, S. Jost, R. Hock, T. Voß, J. Schulze, A. Kirbs, A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, I. Kötschau and H.W. Schock, The crystallisation of Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cell absorbers from co-electroplated CuZn-Sn precursors. *Thin Solid Films*, 517(7), 2465–2468, (2009).
- [44] M. Ganchev, J. Iljina, L. Kaupmees, T. Raadik, O. Volobujeva, A. Mere, M. Altosaar, J. Raudoja, et E. Mellikov, « Phase Composition of selenized Cu₂ZnSnSe₄ thin films determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy », *Thin Solid Films*, vol. 519, p. 7394, (2011).
- [45] K. Maeda, K. Tanaka, Y. Nakano, et H. Uchiki, « Annealing Temperature Dependence of Properties of Cu₂ZnSnS₄ Thin Films Prepared by Sol–Gel Sulfurization Method », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50, p. 05FB08, (2011).
- [46] A. Redinger et S. Siebentritt, « Coevaporation of Cu₂ZnSnSe₄ thin films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, p. 2111, (2010).
- [47] M. Valentini, C. Malerba, F. Biccari, R. Chierchia, P. Mangiapane, E. Salza, et A. Mittiga, «Growth and characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by sulfurization of evaporated precursors », *26ème EUPVSEC*, Hamburg, (2011).
- [48] S. Ahmed, K. B. Reuter, O. Gunawan, L. Guo, L. T. Romankiw, et H. Deligianni, « A High Efficiency Electrodeposited Cu₂ZnSnS₄ Solar Cell », *Advanced Energy Materials*, vol. 2, p. 253, (2012).
- [49] H. Yoo et J. Kim, « Growth of Cu₂ZnSnS₄ thin films using sulfurization of stacked metallic films », *Thin Solid Films*, vol. 518, p. 6567, (2010).
- [50] M. Mohammadi & R. S. Berns, Verification of the Kubelka-Munk turbid media theory for artist acrylic paint. Technical Report, (2004).
- [51] K. Timmon, M. Altosaar, J. Raudoja, K. Muska, M. Pilvet, M. Kauk, T. Varema, M. Danilson, O. Volobujeva, E. Melliko, “Sulfur-containing Cu₂ZnSnSe₄ monograin powders for solar cells”, *Sol. Ene. Mat. & Sol. Cells* 94 (2010) 1889–1892.
- [52] Y. Ren, M. Richter, J. Keller, A. Redinger, T. Unold, O. Gargand, J. Scragg, and C. Bjorkman, *ACS Energy Lett.* 2, 976 (2017).
- [53] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé and A. F. da Cunha, Growth and Raman scattering characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films. *Thin Solid Films*, 517(7), 2519–2523, (2009).

Références

- [54] **PA Fernandes, PMP Salomé, AF da Cunha**, $\text{Cu}_x\text{SnS}_{x+1}$ ($x=2, 3$) thin films grown by sulfurization of metallic precursors deposited by dc magnetron sputtering, *physica status solidi (c)* 7 (3-4), 901-904, (2010).
- [55] **A. Redinger, D. M. Berg, P. J. Dale, S. Siebentritt**, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 3320.
- [56] **A.V. Stanchik, M.S. Tivanov, I.I. Tyukhov, R. Juskenas, O.V. Korolik, A.M. Saad, A. Naujokaitis, V.F. Gremenok**, “Temperature dependence of Raman scattering in the $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films on a Ta foil substrate, *Solar Energy* 201 (2020) 480–488.
- [57] **A.Nagaoka, T. Masuda, S.Yasui, T.Taniyama, and Y. Nose**, Effects of chalcogen composition on the thermoelectric properties in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ single crystals, *Jap. Jour. of App. Phy.* 57, 101201 (2018).
- [58] **J. Tauc and R. Grigorovici**: *Phys. Status Solidi* 15 (1966) 627.
- [59] **M.V. Yakushev, I. Forbes, A.V. Mudryi, M. Grossberg, J. Krustok, N.S. Beattie, A. Rockett, R.W. Martin, M. Moynihan**, Optical spectroscopy studies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films, *Thin Solid Films* 582 (2015) 154–157.
- [60] **F.Gao, S.Yamazoe, T. Maeda, and T. Wada**, *Jap. Jour. of App. Phy.* 51, (2012)10NC28.
- [61] **S.Y. Li, S. Zamulko, C. Persson, N. Ross, J.K. Larsen, C. Platzer-Bjorkman**, Optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ solar absorbers: spectroscopic ellipsometry and ab initio calculations, *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017), 021905/1-5.
- [62] **Z.-Y. Zhao, Q.-L. Liu, X. Zhao**, DFT calculations study of structural, electronic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ alloys, *J. Alloys Compd.* 618 (2015), 248-253.