Etude structurale de CZTS par DRX et RMN du solide

L. Choubrac,[a] M. Paris, [a] A. Lafond, [a] C. Guillot-Deudon, [a] S. Jobic [a]

[a] *Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes*

La diffraction des rayons X est un outil indispensable pour étudier la structure des matériaux tels que ceux dérivés de Cu_2ZnSnS_4. Cette technique fournit des informations sur la structure moyenne, à large échelle. Cependant, elle ne permet pas de discuter de la structure à l'échelle locale (inhomogénéité, interactions entre défauts). De plus, dans cette famille de composé le cuivre (I) et le zinc (II) sont iso électroniques, donc indifférentiables par des techniques de DRX de laboratoire. Cette difficulté a longtemps mené à un débat sur la structure de ces composés (kesterite ou stannite ?).

La spectroscopie RMN est une méthode de sonde locale sélective, qui fourni une information sur l'environnement d'un seul type d'atome, à 1'échelle de quelques sphères de coordination. Dans CZTS, tous les métaux ont un isotope adapté à une étude RMN : ^{65}Cu, ^{67}Zn et ^{119}Sn. Cependant, les résultats fournis par l'analyse DRX sont indispensables pour interpréter les spectres obtenus.

Les cellules solaires les plus efficaces à base de CZT(S,Se) ont toujours été rapportées comme ayant une composition plus pauvre en cuivre et riche en zinc que la composition dite « stœchiométrique » ($Cu_2ZnSn(S,Se)_4$).[1-4] Des études théorique et expérimentales ont montré que deux types de complexe de défauts peuvent être à l'origine de ce type de composition : les défauts dits de type A [VCu + ZnCu] et ceux dits de type B [2ZnCu + ZnSn].[5,6]

Des matériaux de différentes compositions ont été préparés par voie solide afin d'établir le diagramme de phases. Des échantillons de chaque de type de composition ont ensuite été analysés par DRX et RMN du solide. Les résultats montrent que quelque soit la composition, la structure est de type kesterite. Des signatures spécifiques de la présence de défaut de types A/B sont obtenus sur les spectres RMN ^{119}Sn/^{67}Zn, et une agrégation des défauts de type A est observée. [7,8,9]

[1] Wang et al, Advanced Energy Materials, 2014

[2] Gokmen et al, Applied Physics Letters, 2013

[3] Delbos, EPJ photovoltaics, 2012

[4] Katagiri et al, Thin Solid Films, 2009

[5] Lafond et al, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2012

[6] Chen et al, Applied Physics Letters, 2010

[7] Choubrac et al, Physical chemistry and chemical physics, 2013

[8] Choubrac et al, Physical chemistry and chemical physics, 2015

[9] Paris et al, Inorganic chemistry, 2014