La RMN du solide pour caractériser les composés photovoltaïques Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄: Etude du désordre cationique et de la distribution anionique

Michaël Paris¹, Gerardo Larramona², Pierre Bais¹, Stéphane Bourdais², Alain Lafond¹, Christophe Choné², Catherine Guillot-Deudon¹, Bruno Delatouche², Camille Moisan², Gilles Dennler²

¹ Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes cedex 3, France ² IMRA Europe S.A.S., 220 rue Albert Caquot, F-06904 Sophia Antipolis (France)

E-mail: Michael.Paris@cnrs-imn.fr

Le système Cu_2ZnSnS_4 - $Cu_2ZnSnSe_4$ donne lieu à une solution solide sur l'ensemble de la gamme de composition anionique x = S/(S+Se) où tous les composés possèdent la structure kësterite. ^{1,2} Durant ces dernières années, l'étude du désordre cationique Cu/Zn, qui pourrait altérer les performances photovoltaïques, a été l'objet de nombreux travaux. Cependant, ces efforts ont, jusqu'à présent, principalement porté sur les composés sulfure et séléniures purs (CZTS et CZTSe) et peu sur les composés mixtes (CZTSSe). De plus, à notre connaissance, la distribution des anions dans $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ n'a jamais été étudié.

Nous avons récemment démontré que la RMN de l'état solide est une technique particulièrement adaptée à l'étude de la structure locale des cations dans les familles des composés CZTS et CZTSe. En particulier, nous avons montré, grâce à la RMN du ¹¹⁹Sn, que le désordre Cu/Zn est naturellement réduit pour certains composés pauvres en cuivre et riches en zinc. Nous avons également montré qu'un traitement thermique permet de contrôler partiellement le désordre Cu/Zn.

Nous présentons ici une étude par RMN du solide du 119 Sn du désordre cationique et de la distribution anionique dans deux séries d'échantillons $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ pour $0 \le x \le 1$. La première série a été préparée par voie céramique alors que la seconde l'a été par voie colloïdale, voie utilisée pour l'obtention de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques.

Dans ce travail, nous montrons que le désordre Cu/Zn existe quelque soit la composition anionique (x), mais qu'un traitement thermique et la présence de lacunes de Cu dans la structure kësterite permet de le contrôler. De plus, nous montrons que la RMN du ¹¹⁹Sn permet de déterminer la valeur de x, même pour des échantillons non purs et/ou de qualité photovoltaïque. Enfin, nous montrons que les atomes de sélénium et de soufre sont répartis de façon aléatoire sur l'ensemble des sites anioniques de la structure kësterite, indépendamment de la valeur de x.

- (1) He, J.; Sun, L.; Chen, S.; Chen, Y.; Yang, P.; Chu, J. J. Alloys Compd. 2012, 511 (1), 129–132.
- (2) Dimitrievska, M.; Xie, H.; Fairbrother, A.; Fontané, X.; Gurieva, G.; Saucedo, E.; Pérez-Rodríguez, A.; Schorr, S.; Izquierdo-Roca, V. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105* (3), 031913.
- (3) Choubrac, L.; Paris, M.; Lafond, A.; Guillot-Deudon, C.; Rocquefelte, X.; Jobic, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (26), 10722–10725.
- (4) Paris, M.; Choubrac, L.; Lafond, A.; Guillot-Deudon, C.; Jobic, S. *Inorg. Chem.* 2014, 53 (16), 8646–8653.
- (5) Choubrac, L.; Lafond, A.; Paris, M.; Guillot-Deudon, C.; Jobic, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (23), 15088–15092.