

# Substitution cationique et traitement thermique de $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{ZnSnS}_4$ : vers des absorbeurs à large bande interdite pour le photovoltaïque tandem et indoor.

Messaoud Tamin<sup>\*1,2</sup>, Outman El Khouja<sup>3,4</sup>, Mohamed Guemaz<sup>1</sup>, Charif Tamin<sup>5</sup>, Amelia Elena Bocirnea<sup>6</sup>, Denis Chaumont<sup>2</sup>, Aurelian Catalin Galca<sup>3,7</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Dosage, d'Analyse et de Caractérisation à Haute Résolution (LDAC), Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 19000 Sétif, Algérie.

<sup>2</sup> Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB UMR 6303 CNRS), Université de Bourgogne Europe, BP 47 870, 21078 Dijon, France.

<sup>3</sup> Laboratoire des Hétérostructures Complexes et Matériaux Multifonctionnels (HeCoMat), Institut National de Physique des Matériaux (NIMP), Atomistilor 405A, 077125 Magurele, Ilfov, Roumanie.

<sup>4</sup> Université polytechnique de Catalogne (UPC), 08034 Barcelone, Espagne.

<sup>5</sup> CNRS, Ecole Centrale de Lyon, INSA Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1 CPE Lyon, INL, UMR5270, 69100 Villeurbanne, France.

<sup>6</sup> Laboratoire des Sciences des Surfaces et des Interfaces, Institut National de Physique des Matériaux (NIMP), Atomistilor 405A, 077125 Magurele, Ilfov, Roumanie.

<sup>7</sup> Centre international de formation et de recherche avancées en physique, Atomistilor 409, 077125 Magurele, Ilfov, Roumanie.

\* [Messaoud Tamin@etu.u-bourgogne.fr](mailto:Messaoud.Tamin@etu.u-bourgogne.fr) / [taminmessaoud@gmail.com](mailto:taminmessaoud@gmail.com)

Les semi-conducteurs à large bande interdite ouvrent de nouvelles perspectives pour le photovoltaïque de prochaine génération, en particulier pour les doubles jonctions (tandem) et les applications en environnement intérieur (indoor). Les composés chalcogénures quaternaires, tels que  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (CZTSSe), offrent des propriétés optoélectroniques ajustables, une stabilité chimique et une compatibilité avec des éléments abondants et économiques [1]. Cependant, la bande interdite intrinsèque de CZTSSe (1.1–1.5 eV) reste non optimale pour les applications nécessitant une bande interdite plus large. Pour surmonter cette limite, des stratégies d'alliage, telles que la substitution cationique, sont mises en œuvre pour ajuster leurs propriétés optoélectroniques [2].

Dans ce contexte, cette étude présente la synthèse et la caractérisation de couches absorbantes  $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{ZnSnS}_4$  (ACZTS), substituées par l'argent (Ag) de manière partielle ou complète ( $x=\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Cu})$ ). Les couches minces ont été synthétisées par chimie en solution à partir de précurseurs cationiques et anioniques, déposées par spin coating, puis traitées thermiquement à différentes températures dans un four tubulaire sous atmosphère d'argon et de soufre. Les analyses structurales, morphologiques et chimiques (SEM/EDS, XRD, Raman et XPS) révèlent une amélioration de la taille des grains, une stœchiométrie cationique optimisée, la confirmation de l'état d'oxydation  $\text{Ag}^+$  ainsi qu'une évolution structurale de la kesterite vers la stannite aux fortes teneurs en Ag. Les mesures optiques (spectroscopie de réflectance diffuse UV-Vis) montrent une augmentation de la bande interdite ( $> 1,5$  eV).

Ces résultats montrent que  $(\text{Ag},\text{Cu})_2\text{ZnSnS}_4$  (ACZTS) est un absorbeur à large bande interdite prometteur pour les applications photovoltaïques en tandem et en indoor. La substitution du cuivre par l'argent permet d'ajuster la bande interdite, la position de la bande de valence et la structure cristalline, tout en favorisant la croissance des grains et la pureté de phase. L'optimisation de la température de traitement thermique permet d'améliorer encore la microstructure et la réponse optoélectronique. La fabrication des dispositifs et leur évaluation photovoltaïque sont en cours sur deux types de substrats : standards (verre/Mo) et transparents (verre/FTO), ouvrant la voie à des cellules solaires à large bande interdite semi-transparentes.

**Mots-clés :**  $(\text{Ag},\text{Cu})_2\text{ZnSnS}_4$  ; couches minces ; chimie en solution ; large bande interdite ; traitement thermique ; cellules solaires.

## Acknowledgements

M.T. and M. G. acknowledge the financial support from the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research (MESRS). M.T. acknowledges the receipt of the AF-106\_25\_01 grant financed by Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics, Trieste, Italy, from the Centre International de Formation et de Recherche Avancées en Physique, subsidiary of National Institute of Materials Physics, Magurele, Romania. M.T. acknowledges the Romanian Ministry of Foreign Affairs and the Agence Universitaire de la Francophonie for the Eugen Ionescu research and mobility grant at the National Institute of Materials Physics. Authors acknowledge the COST Action Research and International Networking project “Emerging Inorganic Chalcogenides for Photovoltaics (RENEW-PV),” CA21148, supported by COST (European Cooperation in Science and Technology). NIMP authors acknowledge funding from Autoritatea Națională pentru Cercetare (Romanian National Authority for Research) through the Core Programme PC3-PN23080303 project, and from Unitatea Executivă pentru Finanțarea Învățământului Superior, a Cercetării, Dezvoltării și Inovării (UEFISCDI) through ERANET-M-3-ERANET-Lightcell (Contract No. 19/15.03.2024) project. The XPS measurements were performed using the Romanian National Interest Setup “System of complex XPS/ESCA installations and research using synchrotron radiation”.

## References

- [1]: Karade, V. C.; He, M.; Song, Z.; Abudulimu, A.; Park, Y.; Song, D.; Yan, Y.; Kim, J. H.; Ellingson, R. J.; Yun, J. H.; Hao, X.; Shin, S. W.; Suryawanshi, M. P. Opportunities and Challenges for Emerging Inorganic Chalcogenide-Silicon Tandem Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* 2025, 10.1039/D4EE04526B. <https://doi.org/10.1039/D4EE04526B>.
- [2]: A. Walsh; S. -H. Wei; S. Chen; X. G. Gong. Design of Quaternary Chalcogenide Photovoltaic Absorbers through Cation Mutation. In *2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*; 2009; pp 001875–001878. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2009.5411555>.