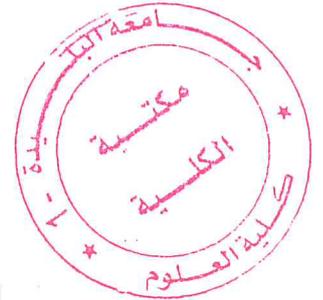


UNIVERSITE SAAD DAHLAD BLIDA1

Faculté des Sciences

Département de Physique

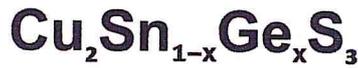


MEMOIRE DE MASTER

En physique

Spécialité : Matériaux et composants

SYNTHESE PAR REACTION A L'ETAT  
SOLIDE ET ETUDE DE COMPOSE



Par :

Rekia Amina

Devant le jury composé de :

MA-530-105-1

DERBAL	Professeur	U. de Blida	Président
BOUTAHRAOUI	M.A.A	U. de Blida	Examineur
TABLAOUI	Maître de recherche B	CRTSE	Rapporteur
HELFAANE	Attaché de Recherche	CRTSE	Invité

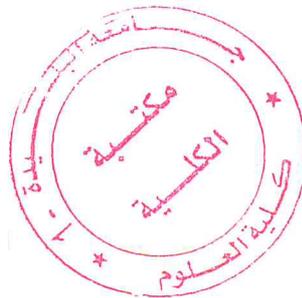
Blida, le 02 juillet 2017

## RESUME

Dans le domaine du photovoltaïque le silicium cristallin domine plus de 80% du marché mondial, les 20% restant sont assurées par les filières couches minces : CdTe, AsGa et  $\text{Cu}_2\text{InGaSe}_2$  (CIGS). Ces dernières années le rendement de conversion de ces trois technologies a connu beaucoup d'améliorations, cependant leur développement reste tributaire à la rareté de la matière première utilisée (Te, In et Ga) ainsi qu'à la toxicité de certains éléments (Cd, As et Se). De ce fait, il est utile de chercher d'autres composés semi-conducteurs alternatifs qui soient compétitifs de points de vue coût et comportement vis-à-vis de l'environnement.

Dans ce contexte, plusieurs composés ont été étudiés, notamment  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) et  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$  (CTGS). Le premier est relativement connu et beaucoup de travaux lui ont été consacrés, bien qu'il n'ait pas encore atteint le stade de la production. Quant au deuxième, il a demeuré assez méconnu comparant aux composés limites  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (CTS) et  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  (CGS). Peu de travaux seulement ont été consacrés à ce matériau (CTGS), il nécessite donc davantage de compréhension, notamment vis-à-vis de la composition du germanium sur ces propriétés structurales. Pour ce faire, la meilleure des manières est de l'étudier sous sa forme massive.

Ce travail sera consacré à la synthèse, par réaction à l'état solide, d'une série de composés massifs CTGS en faisant varier la composition en germanium et par la suite au suivi de l'évolution de ses propriétés structurales ainsi que sa morphologie avec la présence du germanium.



## ABSTRACT

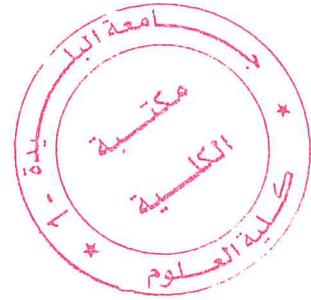
In the photovoltaics field, crystalline silicon dominates more than 80% of the world market, the remaining 20% is ensured by the thin film chains: CdTe, AsGa and  $\text{Cu}_2\text{InGaSe}_2$  (CIGS). In recent years, the conversion efficiency of these three technologies has improved considerably, but their development depends on the rarity of the raw material used (Te, In and Ga) and the toxicity of some elements (Cd, As and Se). Therefore, it is useful to look for other alternative semiconductor compounds that are competitive in cost and environmental behavior.

In this context, several compound have been studied, in particular  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) and  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$  (CTGS). The first is relatively well known and much work has been devoted to it, although it has not yet reached the stage of production. As for the second, it has remained rather unknown compared to the limiting compound  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (CTS) and  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  (CGS). Few studies have been devoted to this material (CTGS), it therefore requires more understanding, especially with regard to the composition of germanium on these structural properties. To do this, the best way is to study it in its massive form.

This work will be devoted to the synthesis, by solid state reaction, of a series of massive CTGS compounds by varying the composition in germanium and subsequently to the monitoring of the evolution of its structural properties as well as its morphology with the presence of germanium.

## ملخص

في مجال الخلايا الكهروضوئية يسيطر السليكون أكثر من 80% من السوق العالمية، وتقدم 20% المتبقية من قبل تيارات الأغشية الرقيقة: CdTe, AsGa , Cu<sub>2</sub>InGaSe<sub>2</sub> (CIGS) في السنوات الأخيرة شهدت كفاءة التحويل من هذه التقنيات الثلاث العديد من التحسينات، ولكن تطورها ما زال يعتمد على ندرة المواد الخام المستخدمة (Te, In ,Ga) و تسمم بعض العناصر (Cd, As, Se). ولذلك، فإنه من المفيد للبحث عن مركبات أشباه الموصلات أخرى بديلة قادرة على المنافسة من حيث التكلفة وجهات النظر وجها لوجه مع السلوك البيئية. وفي هذا السياق، تم درس العديد من المركبات، بما في ذلك Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) و Cu<sub>2</sub>Sn<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>S<sub>3</sub>(CTGS). الأول هو معروف نسبيا وقد كرس الكثير من العمل لأنه على الرغم من أنها لم تصل بعد إلى مرحلة الإنتاج. أما الثاني، فقد بقيت مجهولة نسبيا بالمقارنة مع حدود مركبات Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> و Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> (CTS) و (CGS) وخصص القليل من العمل فقط لهذه المواد لذلك يتطلب المزيد من التفاهم، خاصة وجها لوجه مع تكوين الجرمانيوم من هذه الخصائص الهيكلية. للقيام بذلك فإن أفضل طريقة هي لدراسته في شكله واسعة النطاق. يركز هذا العمل على تركيب من خلال التفاعل في الحالة الصلبة، سلسلة من CTGS المركبات الضخمة من خلال تغيير التركيبة الجرمانيوم وبعد رصد تطور خصائصه البنيوية والتشكل مع وجود الجرمانيوم.



## REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé en collaboration entre le laboratoire LSICOM (université de Blida) et avec le centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique (CRTSE).*

*Je tiens, en tout premier lieu, à exprimer toute ma gratitude et mes vifs remerciements à mon directeur de mémoire Mr. M. TABLAOUI, de m'avoir proposé ce sujet et d'avoir dirigé ce travail tout le long de la période de stage. Je le remercie également pour ses conseils fructueux, sa patience, sa disponibilité, son soutien continu et pour son aide précieuse.*

*Mes sincères remerciements s'adressent aux personnes qui m'ont fait l'honneur de faire partie du jury :*

- Mr .M. DERBAL, qui a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*
- Mr .B.BOUTAHRAOUI, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*
- Mr. A. KHELFANE, pour avoir accepté de juger ce travail.*

*J'exprime ma sincère reconnaissance à Mr. A. KHELFANE, Mr.M. ZIANE et toutes les personnes de centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique (CRTSE) et les professeurs de l'université BLIDA1 Pour leurs aides, leurs conseils, leurs disponibilités, qui m'ont bien fait éviter des écueils.*

## DEDICACES

*Avec un énorme plaisir, je dédie ce modeste travail*

*A mes chers parents pour leur soutien.*

*A mon cher mari,*

*A mes frères,*

*A mes chères amies.*

*A toutes les personnes qui m'ont encouragée ou aidée au long de mes études.*

# TABLE DES MATIERES

## LISTE DES ES FIGURES ET TABLEAUX

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>11</b>
<b>1- CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART</b>	
1-1- Introduction .....	14
1-2- L'énergie renouvelable .....	14
1-3- L'énergie photovoltaïque .....	14
1-4- Principe de fonctionnement.....	15
1-5- Les cellules solaires photovoltaïques.....	16
1-5-1-Cellule de Silicium cristallin.....	17
1-5-2- Cellule d'Arséniure de gallium (GaAs).....	17
1-5-3- Cellule solaire en couche minces.....	17
1-5-3-1-Cellule en Silicium amorphe.....	17
1-5-3-2-Cellule en Tellure de Cadmium (CdTe).....	18
1-5-3-3-Cellule en Cuivre, Indium, Gallium et Sélénium (CIGS).....	18
1-5-3-4-Cellule en Cuivre, Zinc, étain et Soufre (CZTS) .....	18
1-6- Le matériau $Cu_2Sn S_3$ .....	18
1-6-1- Les propriétés structurales de matériau $Cu_2Sn S_3$ .....	18
1-6-2- Les propriétés électroniques et optiques de matériau $Cu_2Sn S_3$ .....	20
1-6-3- Diagramme de phase de matériau $Cu_2Sn S_3$ .....	21
1-7- Le matériau $Cu_2Ge S_3$ .....	21
1-7-1- Les propriétés structurales du matériau $Cu_2Ge S_3$ .....	22
1-7-2- Les propriétés optiques de matériau $Cu_2GeS_3$ .....	22

1-7-3- Diagramme de phase de matériau $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ .....	22
1-8- Le matériau $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_3$ .....	23
1-8-1- Propriétés structurales, optiques et électroniques de matériau .....	23
1-9- Conclusion .....	24
<b>2- CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES</b>	
<b>EXPERIMENTALES</b>	
2-1- Les techniques de synthèse des matériaux en massif .....	26
2-2- Synthèse de CTGS par réaction à l'état solide .....	26
2-2-1- Présentation de la technique de synthèse de CTGS par réaction a l'état solide.....	27
2-2-2- Présentation des éléments .....	28
2-2-3- Préparation des compositions.....	30
2-2-4- Traitement thermique.....	33
2-2-4-1-Système binaire Cu-S .....	33
2-2-4-2-Système binaire Sn-S.....	34
2-2-4-3-Système binaire Ge-S .....	35
2-2-5- Profil thermique de synthèse.....	35
2-3- Techniques de caractérisations.....	36
2-3-1- Diffraction des rayons X .....	36
2-3-1-1-Loi de Brag .....	37
2-3-2- La métallographie optique .....	49
2-3-3- Fluorescence des rayons X (XRF).....	39
2-4- Conclusion.....	40
<b>3- CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	
3-1- Introduction.....	42

3-2- Observation des lingots élaborés.....	42
3-3- La Composition par la Fluorescence des rayons X.....	43
3-3-1-composé : $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ( $x= 0$ ).....	43
3-3-2-composé : $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_3$ ( $x= 0.5$ ).....	43
3-3-3-composé : $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ ( $x= 1$ ).....	44
3-4- Résultats de la diffraction des rayons X.....	45
3-5- Analyse de la morphologie structurale .....	48
3-6- Conclusion.....	49
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>50</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>51</b>

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : schéma de l'anatomie d'une cellule photovoltaïque	16
Figure 1.2 : schéma des différents types de la technologie photovoltaïque	16
Figure 1.3 : Illustration de structure cristalline de CTS par des différents arrangements métalliques ou (a) monoclinique, (b) tetragonal et (c) cubique	20
Figure 1.4 : diagramme de phase du système Cu–Sn–S	21
Figure 1.5 : diagramme de phase de Cu-Ge-S a température 600°C	22
Figure 1.6 : l'énergie de gap optique des nanocristaux $\text{Cu}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_3$ en fonction de X	24
Figure 2.1 : les quatre catégories de la croissance cristalline	26
Figure 2.2 : Four de synthèse tubulaire	27
Figure 2.3 : Four de synthèse à moufle	27
Figure 2.4 : les éléments de la synthèse (Cu), (Sn), (Ge) et (S)	29
Figure 2.5 : Ampoules scellés sous vide contenant des échantillons CTGS	32
Figure 2.6: diagramme de phase Cu-S	34
Figure 2.7: Diagramme de phase Sn-S	34
Figure 2.8: Diagramme de phase Ge-S	35
Figure 2.9 : Profile thermique de synthèse de la phase CTGS	36
Figure 2.10: W.Rontgen et son premier cliché radiographie de rayons X qui montre la main de sa femme avec la bague qu'elle porta	37
Figure 2.11: les interférences constructives produisent la condition de Bragg	38
Figure 2.12: double pic partiellement séparé dans une zone médiane du diffractogramme	39

Figure 3.1 : Ampoules après synthèse	42
Figure 3.2 : Lingots obtenus après la synthèse	42
Figure 3.3 : le diagramme de diffraction des rayons X effectué pour X=0 (Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> )	45
Figure 3.4 : le diagramme de diffraction des rayons X effectué pour X=0.5 (Cu <sub>0.5</sub> Sn <sub>0.5</sub> Ge <sub>0.5</sub> S <sub>3</sub> )	45
Figure 3.5 : le diagramme de diffraction des rayons X effectué pour X=1 (Cu <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub> )	46
Figure 3.6 : Métallographie des échantillons polis :(a) Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> , (b) Cu <sub>2</sub> Sn <sub>0.5</sub> Ge <sub>0.5</sub> S <sub>3</sub> et (c) Cu <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	48

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : propriétés structurales (Structures cristallines, la Symétrie, les paramètres de maille a,b et c en Å) et l'énergie de gap E <sub>g</sub> en eV de CTS	19
Tableau 2.1 : Données physiques des différents éléments utilisés	29
Tableau 2.2 : les masses pesées de chaque élément pour x = 0, 0.5 ,1	31
Tableau 2.3 : les masses réelles de chaque élément pour x = 0, 0.5 ,1	32
Tableau 3.1 : Composition du composé Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub>	43
Tableau 3.2 : Composition du composé Cu <sub>2</sub> Sn <sub>0.5</sub> Ge <sub>0.5</sub> S <sub>3</sub>	43
Tableau 3.3 : Composition du composé Cu <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	44
Tableau 3.4 : Composition du soufre rapportée à celle des métaux	44
Tableau 3.5 : Positions des pics expérimentaux obtenus	48

## INTRODUCTION GENERALE

L'énergie a été depuis l'antiquité le moteur de l'activité humaine, elle joue un rôle très important dans la vie quotidienne et dans le développement des nations.

Selon les besoins, plusieurs formes d'énergies sont apparues au fur et à mesure du développement de la civilisation humaine. Généralement ces formes proviennent des sources d'énergie fossiles telles que le charbon, le pétrole, le gaz naturel et l'uranium.

L'épuisement continu de ces sources, la pollution qu'elles provoquent ainsi que la crise énergétique des années soixante-dix, ont amené les pays les plus consommateurs d'énergie à se tourner vers des sources d'énergies renouvelables telles que le soleil, le vent, l'eau, et la biomasse.

Parmi ces sources d'énergie on trouve le soleil, qui est contrairement aux autres sources d'énergies renouvelables, abondante propre, durable, et relativement efficace.

Le photovoltaïque est l'une des formes non polluantes et silencieuses de conversion de l'énergie solaire, elle se produit au moyen d'un dispositif de conversion appelée « Cellule solaire » basé sur un effet dit «Effet photovoltaïque».

Les énergies renouvelables ne représentent que 20% du marché mondial, cela dit, elles n'ont pas encore atteint ce qu'on appelle "la parité réseau". En effet, l'énergie produite par les cellules solaires demeure plus chère que celles obtenues à partir des sources conventionnelles. En conséquence, il est indispensable de réduire le coût des cellules mais aussi d'améliorer leur rendement de conversion afin de rendre cette source d'énergie plus compétitive.

Les matériaux photovoltaïques sont choisis de façon à satisfaire un compromis entre prix et performance, mais aussi la préservation de l'environnement et de l'être humain est prise en considération.

Dans ce contexte on s'intéresse à un nouveau matériau photovoltaïque  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$  qui pourrait trouver une place dans les matériaux photovoltaïques du

futur de par ses propriétés intéressantes. De plus, il est constitué d'éléments bon-marché et surtout non-toxiques, un avantage supplémentaire pour une application future.

Le mémoire est divisé en trois chapitres : Dans le premier, nous présenterons des généralités sur les énergies renouvelables et l'énergie photovoltaïque en particulier. Nous donnerons un bref aperçu sur les technologies photovoltaïques existantes sur le marché, et nous citerons les propriétés les plus intéressantes des matériaux à étudier  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ . Le second chapitre est consacré à la présentation de quelques méthodes de synthèse du cristal massif, notamment celle par réaction à l'état solide, et aux techniques de caractérisation adoptées dans ce travail. Dans le dernier chapitre, nous exposerons les résultats obtenus et les discuterons. Finalement, nous résumerons dans une conclusion les principaux résultats obtenus et quelques perspectives.

# **Chapitre 1**

## **ETAT DE L'ART**

### 1-1- Introduction :

Le soleil, bien que distant de plus de 150 millions de kilomètres de nous, demeure notre plus grande source d'énergie même si elle est intermittente. C'est une énergie propre qui n'émet aucun gaz à effet de serre et sa matière première, le soleil, est disponible partout dans le monde, gratuit et inépuisable. L'un des problèmes fondamentaux auquel doit faire face l'humanité est sa dépendance d'une énergie non renouvelable. Aujourd'hui, environ 80 % de la l'épuisement est prévu dans quelques décennies [01]. Il est impératif que tous les efforts dans ce domaine soient concentrés sur la transformation du système énergétique actuel en un autre plus durable, basé des sources d'énergie abondantes et renouvelables telles que le photovoltaïque [02].

### 1-2- L'énergie renouvelable :

Les énergies renouvelables constituées de toutes les énergies issues directement ou indirectement du soleil, soit les énergies solaires, éolienne, hydraulique et les bioénergies. Ces énergies ont pour principales caractéristiques d'être inépuisables, mais en quantité limitée, à un endroit et en un instant donné ; elles n'ont que de très faibles impacts sur l'environnement. Le développement des énergies renouvelables est tributaire à l'adoption d'une directive internationale commune sur l'électricité produite à partir de sources renouvelables, stimulée par les engagements Kyoto. Dans le cadre algérien, la situation géographique du pays est un facteur encourageant quant au développement du solaire. L'Algérie est parmi les régions les plus ensoleillées au niveau mondial, d'où la nécessité de penser à des projets stratégiques pour appréhender l'avenir en terme de consommation énergétique.

Particulièrement, l'une des alternatives les plus prometteuses pour l'avenir de la production à grande échelle de l'électricité c'est l'énergie photovoltaïque. L'énergie du rayonnement solaire à la surface de la terre est estimée à  $5.4 \times 10^{24}$  j/an 1.09 et la demande en énergie mondiale à  $1.09 \times 10^{20}$  j/an [03.04]. En termes plus rassurants pour l'avenir, un an de consommation mondiale d'énergie sur Terre représente moins de dix (10) minutes de soleil !!

### 1-3- L'énergie photovoltaïque :

L'effet photovoltaïque est la transformation de l'énergie lumineuse en énergie électrique par le transfert de l'énergie des photons aux électrons d'un matériau. Le principe photovoltaïque a été découvert par le physicien français A. Becquerel en 1839 et expliqué par Albert Einstein en 1905 (c'est pour cette explication qu'il a reçu le prix Nobel de Physique en 1921). Le préfixe Photo vient du grec « photo » qui signifie lumière. « Volt » vient du patronyme d'Alessandro Volta (1745-1827), physicien qui a contribué aux recherches sur l'électricité. Photovoltaïque (PV) signifie donc littéralement électricité lumineuse.

Le rayonnement solaire est la ressource énergétique la mieux partagée sur la terre et la plus abondante : La quantité d'énergie libérée par le soleil (captée par la planète terre) pendant une heure -au plus- pourrait suffire à couvrir les besoins énergétiques mondiaux pendant un an. Une partie de ce rayonnement peut être exploitée pour produire directement de la chaleur (solaire thermique) ou de l'électricité : c'est l'énergie solaire photovoltaïque qui désigne l'électricité produite par transformation d'une partie du rayonnement solaire avec une cellule photovoltaïque [05].

#### **1-4- Principe de fonctionnement :**

La cellule PV, aussi appelée cellule solaire, constitue l'élément de base de la conversion photovoltaïque. Il s'agit d'un dispositif semi-conducteur qui transforme en énergie électrique l'énergie lumineuse fournie par une source d'énergie inépuisable, le soleil. Elle exploite les propriétés des matériaux semi-conducteurs utilisés dans l'industrie de l'électronique : diodes, transistors et circuits intégrés.

L'effet photovoltaïque se manifeste quand un photon est absorbé dans un matériau composé de semi conducteurs dopés p (positif) et n (négatif), dénommé comme jonction p-n (ou n-p). Sous l'effet de ce dopage, un champ électrique est présent dans le matériau de manière permanente (comme un aimant possède un champ magnétique permanent). Quand un photon incident interagit avec les électrons du matériau, il cède son énergie à l'électron qui se retrouve libéré de sa bande de valence et subit donc le champ électrique intrinsèque. Sous l'effet de ce champ, l'électron migre vers la face supérieure laissant place à un trou qui migre en direction inverse. Des électrodes placées sur les faces supérieure et inférieure permettent de récolter les électrons et de leur faire réaliser un travail électrique pour rejoindre le trou de la face antérieure.

**1-5- Les cellules solaires photovoltaïques :**

Exposées aux rayonnements du Soleil, les cellules photovoltaïques ont la particularité de produire un courant électrique (figure 1.1). Les différents types de la technologie photovoltaïque son regroupé dans le schéma ci dessous (figure 1.2) :

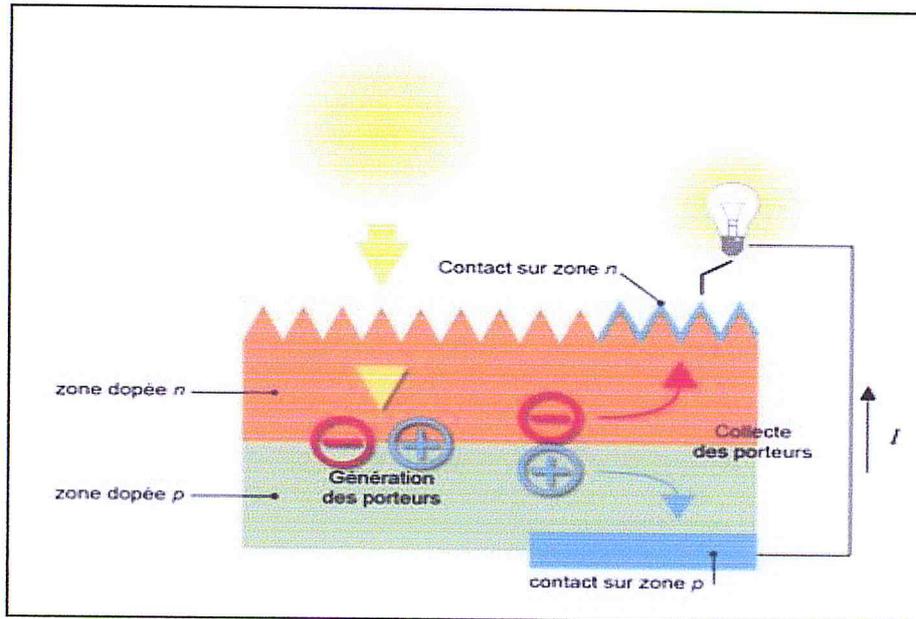


Figure 1.1 : Schéma de l'anatomie d'une cellule photovoltaïque [06].

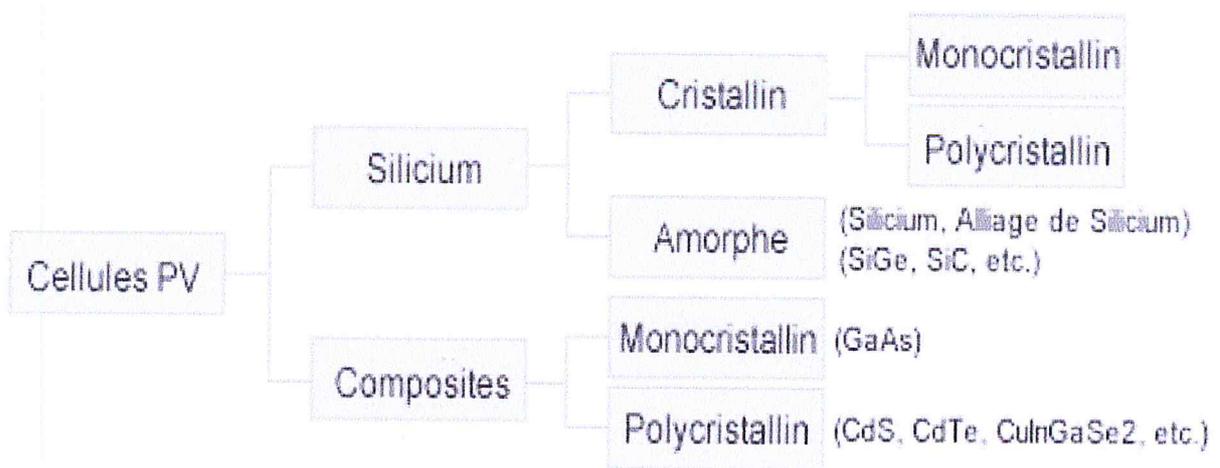


Figure 1.2 : Schéma des différents types du photovoltaïque [07].

### 1-5-1-Cellule de Silicium cristallin :

Les cellules photovoltaïques au silicium cristallin, les plus vendues dans le monde, se composent en réalité d'un semi-conducteur (Si) dont les parties supérieures et inférieures sont dopées différemment. Elles se distinguent par le nombre de charges négatives qu'elles possèdent. La première est dite « dopée n » (pour négatif), car elle renferme un surplus d'électrons par rapport au matériau non dopé, tout en restant neutre électriquement. La seconde est quant à elle « dopée p » (pour positif), car elle affiche un déficit en électrons.

### 1-5-2- Cellule d'Arséniure de gallium (GaAs) :

Ce matériau à très haut rendement est un cas à part : très coûteux du fait la complexité de son élaboration et toxicité des éléments utilisés, il n'est employé que pour des panneaux solaires de satellites ou sur des systèmes à concentration. Dans ces applications, le rendement et le poids sont les critères de sélection et non le prix [08].

### 1-5-3- Cellule solaire en couche minces:

Ce type de cellule est aussi appelé de seconde génération car il fait historiquement suite aux cellules en silicium cristallin assez épais. Les cellules en couches minces polycristallines sont composées d'une couche métallique semi-conductrice mince de 5  $\mu\text{m}$  déposée sur du verre ordinaire ou sur un support souple (film métallique ou plastique) .Plusieurs variantes de ce type de cellules existent : le CIS (di-Séléniure de Cuivre et d'Indium), le CIGS, le CdTe (Tellure de Cadmium) et le quaternaire  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTS). Les points les plus intéressants de cette filière sont [09]:

- la faible quantité de matériau nécessaire à la fabrication. En effet, contrairement aux cellules de Si monocristallin, on ne dépose que la quantité du matériau photosensible «efficace ».
- les méthodes de fabrication sont moins onéreuses et permettent d'utilisation des substrats flexibles.

#### 1-5-3-1-Cellule en Silicium amorphe [10] :

Le silicium intégré dans les cellules au silicium amorphe (a-Si) n'a pas fait l'objet d'une cristallisation. Ses atomes sont donc agencés sans réelle organisation, les charges générées ont plus de difficulté pour se déplacer à cause de la désorganisation de la matière, ce qui se traduit par un mauvais coefficient de conversion. Par conséquent, leur rendement est faible.

#### 1-5-3-2- Cellule en Tellure de Cadmium (CdTe) [11] :

Les cellules au tellure de cadmium (CdTe) affichent des rendements intéressants étant donné leurs caractéristiques. Cependant, les éléments qu'elles renferment sont rares et toxiques pour l'Homme et l'environnement. Néanmoins, elles présentent les avantages suivants : elles sont légères et robustes.

#### 1-5-3-3- Cellule en Cuivre, Indium, Gallium et Sélénium (CIGS) [12] :

Les cellules CIGS renferment un absorbant composé de cuivre, de gallium, d'indium et de sélénium. Bien que son meilleur rendement ait atteint 20,4 %, son coût a connu une augmentation considérable suite à la demande fortement croissante à l'indium qui a vu son prix multiplier par 10 en quelques années.

#### 1-5-3-4- Cellule en Cuivre, Zinc, étain et Soufre (CZTS) [13] :

Les cellules CZTS renferment en un absorbant fait de cuivre, de zinc, d'étain, de soufre et de sélénium, de formule  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ . Cette cellule solaire CZTS ne contient pas de terre rare ni d'élément toxique en quantité, et pourrait remplacer les structures au CIGS et au CdTe, si son rendement augmente dans les années à venir. La structure et la fabrication des cellules CZTS et CIGS sont similaires. Seules les conditions optimales d'assemblage varient d'une filière à l'autre. Les substrats peuvent eux aussi être rigides ou souples.

### 1-6- Le composé $Cu_2SnS_3$ :

#### 1-6-1- Les propriétés structurales de matériau $Cu_2SnS_3$ :

Après un long historique de l'étude expérimentale des composés ternaires CTS et CTSe, leurs propriétés fondamentales telles que la structure cristalline et la bande de gap sont encore en débat, Comme le énuméré (tableau 1.1), gamme de phases, telles que monoclinique, cubique et tétragonale ont été proposées par les différents

groupes de recherche, et jusqu'à présent, on ne sait pas quelle structure est la plus stable énergétiquement. Pour la largeur de bande mesurée de CTS différents travaux ont également rapporté des valeurs dispersées : 0.98 à 01.35 eV.

	Structures cristallines	Symétrie	a	b	c	$E_g$	Ref
CTS	Monoclinique	Cc	6.65	11.54	6.67		[14]
CTS	Cubique	$F\bar{4}3m$	5.43			0.98	[15]
CTS	Tétragonal	$I\bar{4}2m$	5.41		10.81	1.35	[15]

Tableau 1.1 : Propriétés structurales (Structures cristallines, la Symétrie, les paramètres de maille a, b et c en Å) et l'énergie de gap  $E_g$  en eV de CTS. [16]

Le semi-conducteur ternaire du groupe I-IV-VI, en l'occurrence  $Cu_2SnS_3$  (CTS), est considéré comme une alternative aux technologies photovoltaïques classiques TF, CdTe et CIGS, en raison de ses propriétés intéressantes comme le faible coût, le gap direct, la conductivité de type p et le haut coefficient d'absorption [17].

CTS a été rapporté pour adopter trois structures différentes comme : monoclinique, cubique et tétragonale, symétries qui peuvent être considérés comme des dérivés de la superstructure de la structure de type zinc blende. Ces structures de CTS sont toutes basées sur des tétraèdres « coin » partagés entre Cu et Sn [18,19] positionné au niveau du site tétraédrique coordonné avec 4 atomes de S aux angles et sont donc reconnus comme composés ternaires diamant, mais l'arrangement des atomes métalliques à l'intérieur du S sous-réseau est différente de l'autre. Dans la structure monoclinique de CTS, les atomes de Cu et de Sn occupent entièrement les sites tétraédriques séparés 2a ordonnée. Alors que dans la structure tétragonale, il y a trois positions différentes pour les sites tétraédriques, à savoir les sites tétraédriques 2a (soit 1/4 du total) sont occupés par des atomes de Cu seulement, et les 4d et 2b (1/2 et 1/4 du total pour chacun) sont occupés par les atomes composites M1 [43.6 (2) %at Sn + 56,4 (2)% at Cu] et M2 [46,3 (3) en% de Sn + 53,7 (3)% at Cu], respectivement, ce qui signifie un désordre élevé d'atomes de Cu et de Sn sur ces sites . Pour la structure cubique, cependant, les sites tétraédriques deviennent

équivalents et sont entièrement occupées par des atomes composites M3 (66,7% Cu + 33,3% Sn), correspondant à un désordre complet d'atomes de métal dans la structure. En outre, les tétraèdres MS4 sont symétriques uniquement dans la structure cubique, tandis déformée dans les monoclinique et tétragonale avec différentes distances M-S et angles de liaison M-S-M comme illustre la (figure1.3).

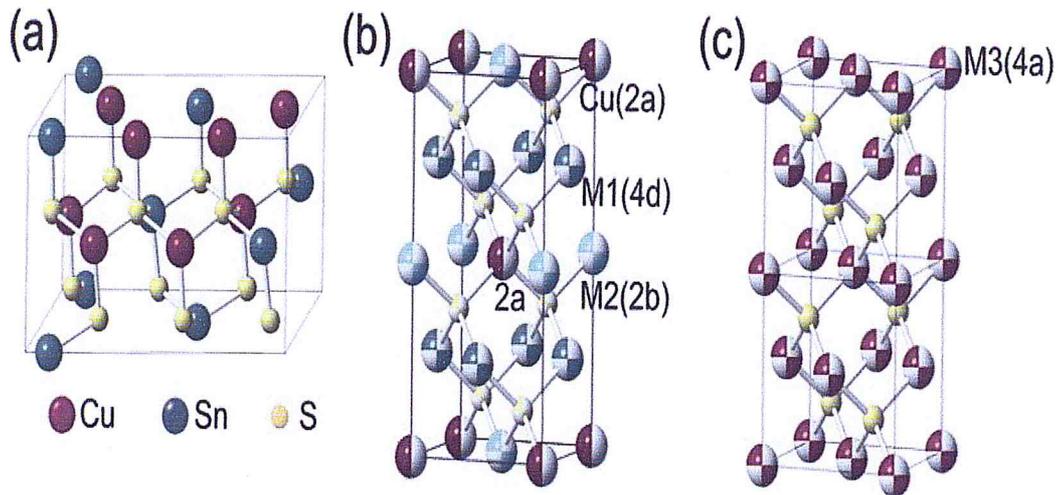


Figure 1.3 : Illustration de structure cristalline de CTS par des différents arrangements métalliques ou (a) monoclinique, (b) tétragonale et (c) cubique.

### 1-6-2-Les propriétés électroniques et optiques de matériau Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> :

Le sulfate d'étain de cuivre (Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>) à Des excellentes propriétés de transport électrique ont été obtenues grâce à un réseau conducteur en trois dimensions pour les trous. Après des calculs théorique et expérimentaux précédente ils sont rapprocher que CTS et CTSe ont des propriétés optiques similaires à celles de CZTS et CZTSe, mais leurs écarts de bande directs sont plus petits (0,9 et 0,4 eV, respectivement) et sont faiblement influencés par l'ordonnancement des cations à longue distance [16]. Les mesures de transmission et de réflectance ont permis d'estimer l'absorbance et l'énergie de gap. Ces composés ternaires présentent une forte valeur d'absorbance ou le coefficient d'absorption est proche de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . L'énergie du gap estimée est de 1,35 eV pour Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> (0,46 eV pour Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> tétragonale ( $I\bar{4}2m$ ) et pour Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> cubique ( $F\bar{4}3m$ )) [20]. Les résultats montrent que tous les échantillons sont des semi-conducteurs de type p. Une sonde à quatre points a été utilisée pour obtenir la résistivité de ces échantillons. Les résistances pour Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> tétragonale et Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> cubique et sont  $4,59 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  ,  $1,26 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ , respectivement [21].

### 1-6-3- Diagramme de phase du système Cu-Sn-S :

Il est bien connu que le cuivre et l'étain forment des sulfures complexes. Une recherche sur toutes les phases connues dans le système Cu-Sn-S est donnée sur la (figure 1.4). La section isothermique de ce diagramme montre trois phases ternaires;  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$  liée sur le segment  $\text{Cu}_2\text{S-SnS}_2$  [22]. Khanafer a publié un document qui portait sur les diagrammes de phase de  $\text{Cu}_2\text{S-SnS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S-Sn}_2\text{S}_3$ , et  $\text{Cu}_2\text{S-SnS}_2$  et les structures cristallographiques des phases ternaires dans le système Cu-Sn-S.  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  cristallise dans zinc blende,  $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$  dans une structure de type thiospinel. Les recherches de Sobott et Teh ont confirmé les phases  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , mais décrit le troisième par la formule  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{3,5}\text{S}_8$ . Afin de clarifier la composition de ce troisième composé et les relations de phase le long de la  $\text{Cu}_2\text{S-SnS}_2$  liées ainsi que pour étudier les propriétés diélectriques de ce composé le diagramme de phase a été réétudié pour servir de base pour synthétiser le matériel et faire croître des cristaux pour des mesures optiques [23].

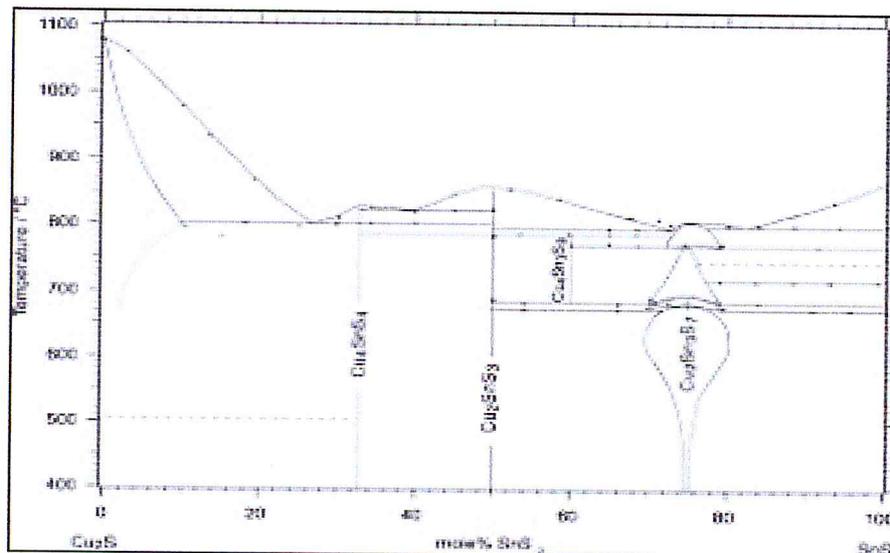


Figure 1.4 : Diagramme de phase du système Cu-Sn-S [24]

## 1-7- Le composé $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ :

### 1-7-1- Les propriétés structurales du matériau $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ :

$\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  est un semi-conducteur de groupe I<sub>2</sub> IV VI [25, 26], a été préparé par réaction à l'état solide des éléments constitutants dans des ampoules de quartz scellées sous vide, et caractérisé par une structure en utilisant des techniques de diffraction des rayons X monocristallines. Il cristallise dans le groupe spatial monoclinique CC avec ( $a = 6,449$ ,  $b = 11,319$ ,  $c = 6,428$ ) Å,  $\beta = 108,37^\circ$  et  $Z = 4$  [27]. Ce matériau est isotopique avec  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , ainsi il se compose de terre abondante et des éléments non toxiques.

#### 1-7-2- Les propriétés électroniques et optiques de matériau $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ :

$\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  possède des propriétés optiques appropriées, par exemple un intervalle de bande de 1,5 eV, pour une cellule solaire à jonction unique. En utilisant cette matière, une valeur élevée  $V_{oc}$  était attendue par rapport à celle des cellules solaires  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . Par conséquent, le ternaire  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  des semi-conducteurs  $\text{Cu}_2\text{-IV-VI}_3$ , tentative pour préparer des films minces In- et Se-libres  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  [28].

#### 1-7-4- Diagramme de phase de matériau $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ :

Le diagramme de phase de  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  est présenté à la (figure 1.5) à une température  $600^\circ\text{C}$ .

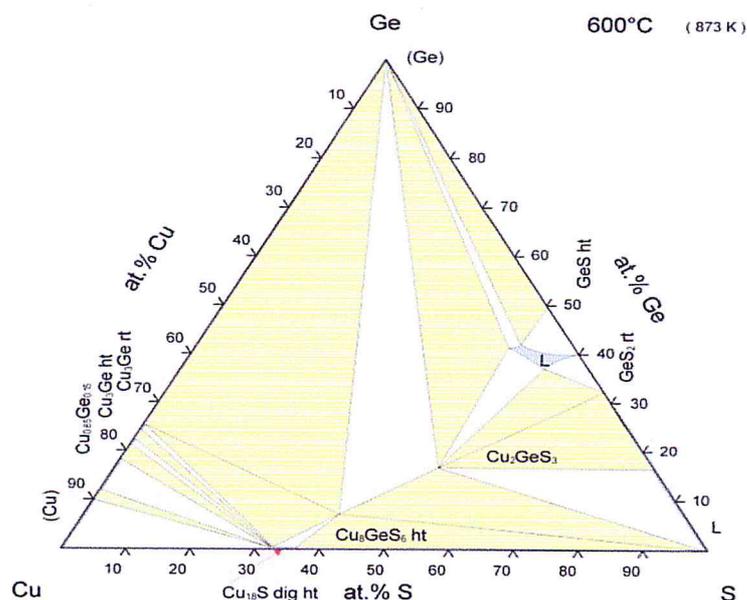


Figure 1.5: Diagramme de phase du système Cu-Ge-S à température  $600^\circ\text{C}$  [29].

## 1-8- Le matériau $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_3$ :

### 1-8-1- Propriétés structurales, optiques et électroniques de matériau :

Les matériaux de récolte de cellules solaires à cellules minces à faible teneur en fibres minces ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années. En particulier, les semi-conducteurs quaternaires  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) et  $\text{Cu}_2\text{SnGeS}_3$  (CTGS), en profitant de leurs constituants abondants dans la terre, de leur largeur de bande optimale et de leur coefficient d'absorption élevé. Pourtant, en raison de l'augmentation du nombre d'éléments composant dans les matériaux, la synthèse de ces matériaux est relativement plus difficile que celle des semi-conducteurs binaires et ternaires [30]. Récemment, avec moins d'éléments et peut-être une complexité réduite, les semi-conducteurs ternaires de type Cu-Sn-S type-p ont également été considérés comme des candidats à des absorbeurs de cellules solaires à faible épaisseur et à faible coût, et un nombre croissant d'études ont été rapportés [31].

Les valeurs  $E_g$  sont déterminées à partir de l'absorption optique de  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ . La gamme de nano cristaux est de 1,46 eV pour  $x = 0,0$  à 2,33 eV pour  $x = 1,0$ , ce qui couvre la bande de gap optimal de 1,5 eV pour la conversion photoélectrique solaire. Il est bien connu que la symétrie du cristal des nanoparticules peut affecter leurs propriétés optiques et électriques [32].

Cependant, bien que la structure cristalline de  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$  soit la phase mixte de cubique zinc blende et hexagonale. Par conséquent, nous considérons que le changement de bande de gap provient principalement des montants croissants d'incorporation de Ge. Pour mieux comprendre la relation entre la composition de Ge et leur évolution d' $E_g$  des nanocristaux ont été tracé en fonction de  $x$  (figure 1.6).

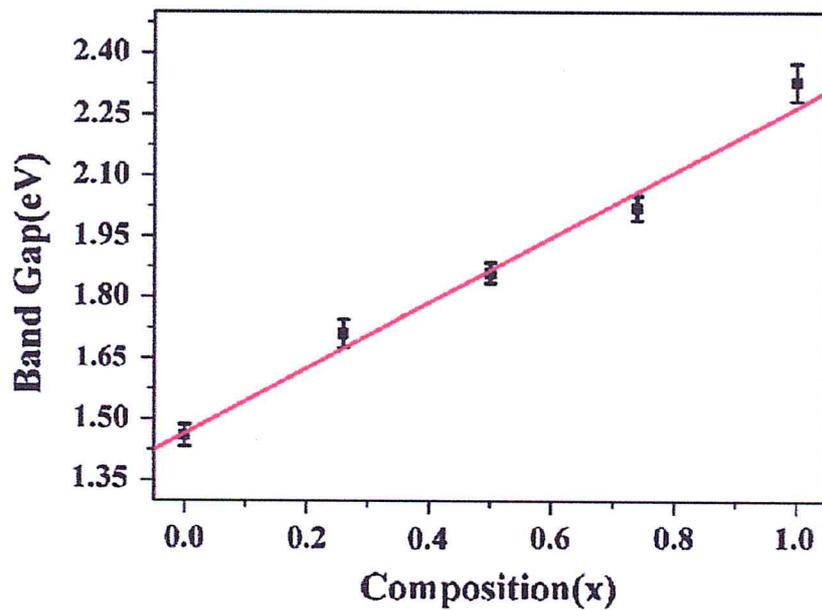


Figure 1.6 : Gap optique des nanocristaux  $\text{Cu}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_3$  en fonction de la composition  $x$  [33].

### 1-9- Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté une introduction au sujet et les propriétés structurales, optiques et électroniques pour chaque matériau présenter dans cet exposé, mettant les avantage et les inconvenants de ces nouveaux matériaux qui sont considérer comme la nouvelle technologie photovoltaïque au CTGS après Les cellules photovoltaïques au silicium.

# **Chapitre 2**

## **SYNTHESE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

Dans la première partie de ce chapitre nous présentons les différentes méthodes de synthèse de CTGS en massif ou en couche minces, pour notre exposé on s'intéresse uniquement pour le massif. Les composés de ce matériau ont été préparés par une parmi les techniques suivantes:

### 2-1- Les techniques de synthèse des matériaux en massif :

De nombreuses méthodes, plus ou moins faciles à mettre en œuvre, existent pour faire croître les cristaux. Elles peuvent cependant être regroupées en quatre grandes familles [34], selon le type d'équilibre mis en jeu entre une phase fluide (liquide ou gaz) et une phase solide.

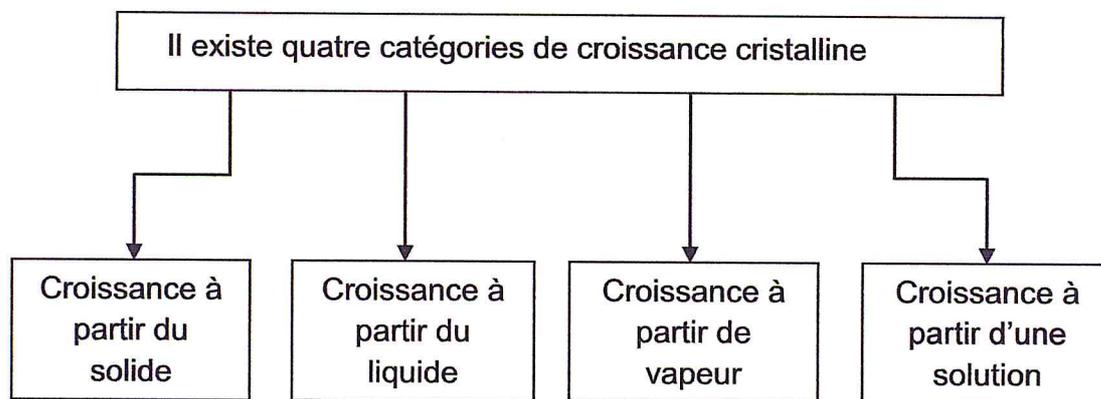


Figure 2.1 : Les quatre catégories de la croissance cristalline.

Le choix d'une méthode est souvent guidé par sa nature (possibilité de réalisation, rentabilisation), ainsi que par les propriétés des matériaux obtenus.

Dans chacune des catégories de méthodes de croissance il existe plusieurs techniques, dont beaucoup d'entre elles sont spécifiques à une série d'exigences particulières [35].

Pour mon exposé on s'intéresse uniquement pour la technique de synthèse par réaction à l'état solide :

### 2-2- Synthèse de CTGS par réaction à l'état solide :

Démarche Expérimentales :

### 2-2-1- Présentation de la technique de synthèse de CTGS par réaction a l'état solide :

La synthèse par réaction a l'état solide est l'une des méthodes le plus utilisées dans la chimie de solide .cette technique a la base se trouve par traitement entre deux ou plusieurs substance sous forme solide qui sont initialement mélangés et les réactifs sont sous forme des poudre qui sont pesés en quantité stœchiométrique et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier.

Cette technique procède plusieurs paramètres les plus important à prendre en considération sont :

➤ Le creuset :

Souvent il est choisi à haute température de fusion ou revêtu alors que dans le cas de matériaux à bas point de fusion comme le cas de notre travail la synthèse se fait plutôt dans des enceintes fermées.

➤ Le four de synthèse :

Il peut être tubulaire ou à moufle, à zone de chauffe unique ou multiple. Le four doit être bien isolé bien régulé pour éviter tout écart au protocole thermique imposé. Le cas contraire pourrait facilement compromettre la synthèse.



Figure 2.2 : Four de synthèse tubulaire.



Figure 2.3: Four de synthèse à moufle.

- 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 tubulaire, les composés de cet exposé, ont été synthétisés par réaction à l'état solide à partir des éléments Cu, Sn, Ge et S d'une très grande pureté. A cause de la volatilité du soufre, la synthèse a été réalisée dans des réacteurs fermés, en l'occurrence des ampoules de quartz scellées après qu'un vide poussé ait été effectué.

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.
- Toujours dans le souci d'éviter la contamination, nous avons procédé préalablement au nettoyage des ampoules. Cela s'est fait par un dégraissage à l'acétone, rinçage à l'eau désionisée, décapage avec l'acide fluorhydrique (HF) dilué à 40 %, un autre rinçage à l'eau désionisée et enfin séchage dans une étuve à 200°C.
- Finalement, un profile thermique judicieux a été préparé. Ce profile a été élaboré après une étude approfondie des composés qui risquent de se former durant la synthèse. Cela s'est fait par l'investigation des diagrammes binaires systèmes formés par les éléments de la charge pris deux à deux. Ce point sera détaillé ultérieurement.

### 2-2-2- Présentation des éléments :

La synthèse a été réalisée par des réactifs (figure 2.4) de haute pureté pour diminuer la présence de contaminants :

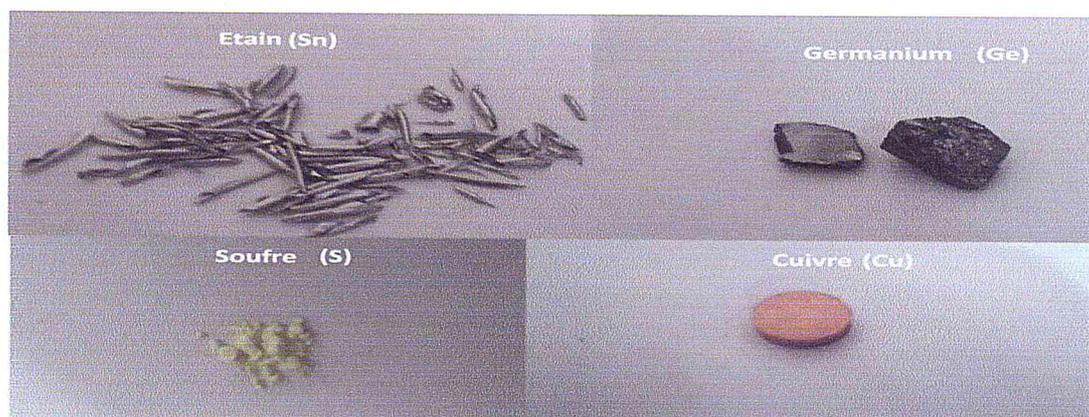


Figure 2.4: Les éléments de la synthèse (Cu), (Sn), (Ge) et (S).

- Le cuivre, de pureté 99.9995 %, est sous forme de poudre. Cependant, on a constaté qu'il colle aux parois de l'ampoule pendant son introduction. nous avons été donc amenés à mettre la poudre en pastille et puis la casser en petits morceaux avant la pesée.
- L'étain en barreau de 99.9999 % de pureté a été réduit bâtonnet à l'aide d'un foret monté sur un tour.
- Le germanium en de 99.99 % de pureté est en petits blocs.
- Le soufre en poudre de pureté 99.999 %.

Eléments	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Température de fusion (Tf) (°)	Température d'ébullition (Teb) (°)	Masse molaire (g/mol)
Cuivre(Cu)	8.92	1083	2500	63.546
Etain (Sn)	7.29	232	2270	118.71
Germanium (Ge)	5.32	938	2833	72.64
Soufre (S)	2.05	115	445	32.065

Tableau 2.1 : Données physiques des différents éléments utilisés.

Le (tableau 2.1) montre les données physiques des métaux qui ont été utilisés pour le calcul des compositions de départ de nos échantillons ainsi qu'à l'élaboration des profils de traitement thermique pour la synthèse de nos composés.

### 2-2-3- Préparation des compositions :

Pour l'étude du système  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{S}_3$ , nous avons élaboré trois composés à différents teneurs en germanium. En effet, nous opté évidemment pour les deux composés limites  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  ( $x=0$ ) et  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  ( $x=1$ ) ainsi qu'un composé intermédiaire ( $0 < x < 1$ ). Le choix de ce dernier est lié à notre objectif d'étudier cette solution solide. Il faut savoir que pour une étude complète, il faut préparer plusieurs composés, chose qui nous a été impossible vu le manque de temps. On s'est contenté donc de commencer par les composés limites et le milieu de la composition en germanium. Bien entendu, l'étude sera complétée ultérieurement. Il faut noter finalement qu'on a ajouté 3% de soufre pour chaque charge.

Les éléments de départ ont été pesés en proportions stœchiométriques. Les charges ainsi préparées et dont la masse est de ( $m_{\text{CSGS}} = 4$  g) chacune ont été toutes portées à fusion.

Pour le calcul des charges, on a procédé comme suit :

La masse molaire de chaque composé à élaborer :

$$M_{\text{CSGS}} = 2 M_{\text{Cu}} + (1-x)M_{\text{Sn}} + xM_{\text{Ge}} + 3M_{\text{S}}$$

$$M_{\text{CSGS}} = 341.997 - 46.08x$$

♣ Calcul de la masse pesée pour chaque élément :

La masse pesée  $m_{\text{Cu}}$  :

$$m_{\text{CSGS}} \longrightarrow M_{\text{CSGS}}$$

$$m_{\text{Cu}} \longrightarrow M_{\text{Cu}}$$

$$\bullet m_{\text{Cu}} = \frac{2 \times M_{\text{Cu}} \times m_{\text{CSGS}}}{M_{\text{CSGS}}}$$

La masse pesée  $m_{\text{Sn}}$  :

$$m_{\text{CSGS}} \longrightarrow M_{\text{CSGS}}$$

$$m_{\text{Sn}} \longrightarrow M_{\text{Sn}}$$

- $m_{sn} = \frac{(1-x)M_{sn} \times m_{CSGS}}{M_{CSGS}}$

La masse pesée  $m_{Ge}$  :

$$m_{CSGS} \longrightarrow M_{CSGS}$$

$$m_{Ge} \longrightarrow M_{Ge}$$

- $m_{Ge} = \frac{x \times M_{Ge} \times m_{CSGS}}{M_{CSGS}}$

La masse pesée  $m_S$  :

$$m_{CSGS} \longrightarrow M_{CSGS}$$

$$m_S \longrightarrow M_S$$

- $m_S = \frac{3 \times M_S \times m_{CSGS}}{M_{CSGS}}$

Ce (tableau 2.2) résume les masses pesées de chaque élément pour  $x = 0, 0.5, 1$  :

	Masse (g)	Cuivre (Cu)	Etain (Sn)	Germanium (Ge)	Soufre (S)
S1	X = 0	1.4866	1.3884	0	1.1250
S2	X = 0.5	1.5938	0.7443	0.4554	1.2063
S3	X = 1	1.7179	0	0.9818	1.3002

Tableau 2.2 : Les masses pesées de chaque élément pour  $x = 0, 0.5, 1$ .

Chaque élément a 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. La réaction incomplète du soufre avec les autres éléments et les pertes en soufre sont inévitables dans le composé final, ce qui traduit les écarts par rapport à la stœchiométrie favorisant ainsi la formation de phases secondaires. 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  $3.6 \times 10^6$  Pa pour une température de 1100°C ainsi que la réaction du soufre avec les autres éléments n'est pas complète et des pertes sont inévitables dans le composé final donc après des études bien précises ces pertes ont été calculées et sont égales de 0 à 20 % donc nous avons préparé une série de compositions stœchiométriques avec des excès en soufre.

## Chapitre 2 SYNTHÈSE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Pour faire l'expérience on a pris de masses réelles qui sont présentées dans le (tableau 2.3) suivant :

	Masse (g)	Cuivre (Cu)	Etain (Sn)	Germanium (Ge)	Soufre (S)	Masse Totale
S1	X = 0	1.48663	1.38859	0	1.24554	4.1207
S2	X = 0.5	1.5345	0.74475	0.455551	1.32656	4.0613
S3	X = 1	1.7183	0	0.98184	1.42085	4.1209

Tableau 2.3 : Les masses réelles de chaque élément pour  $x = 0, 0.5$ .

Dans une synthèse par réaction à l'état solide les ampoules (figure 2.5) sont assez longues pour réduire la pression de vapeur du soufre en augmentant le volume après avoir scellées les ampoules un vide secondaire été effectué.

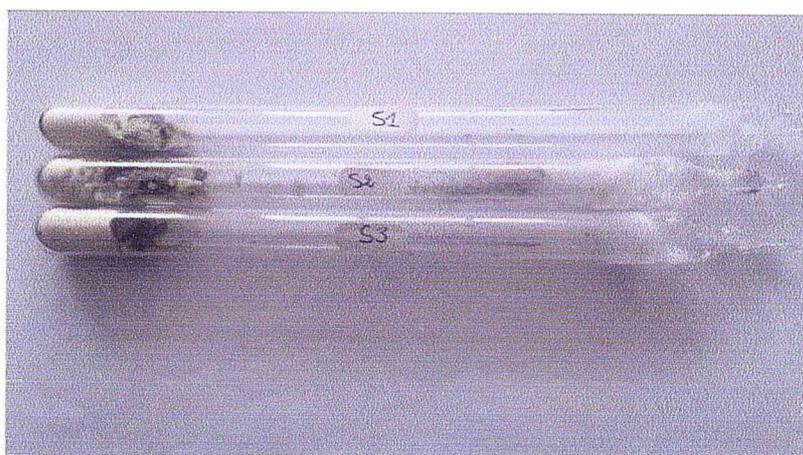


Figure 2.5 : Ampoules scellés sous vide contenant des échantillons CTGS.

Pour cette expérience on a utilisé un Four de synthèse tubulaire pour subir un traitement thermique selon un profil qui a été déterminé précisément possible de façon que 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.

### 2-2-4- Traitement thermique :

Pour étudier le profil de traitement thermique il faut élaborer des mécanismes de formation de la phase CTGS, donc à partir d'éléments purs : Cu, Sn, Ge et S à partir de précurseurs binaires :  $\text{CuS}_2$ ,  $\text{SnS}$  et  $\text{GeS}$  ou même à partir d'un alliage ternaire Cu-Sn-Ge et du soufre (sulfurisation).

Dans notre expérience on a utilisé des éléments purs avec l'élévation de la température donc le soufre qui fond en premier qui implique la formation des composés binaires avec le reste des éléments (sulfures). Ces derniers joueront un rôle très important pour la formation de la phase CTGS finale.

#### 2-2-4-1- système binaire Cu-S :

Dans le cas du système Cu-S, dans les conditions stœchiométriques, c'est la covellite (Cv)  $\text{CuS}$  qui se forme et qui est stable jusqu'à  $507^\circ\text{C}$ . A cette température la covellite se décompose en soufre et en digénite ( $\text{Dg-Cu}_2\text{S}$ ) [38].

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

- La basse-Chalcocite ( $\alpha\text{Ch}$ ), stable jusqu'à  $103.5^\circ\text{C}$  pour une composition stœchiométrique  $\text{Cu}_2\text{S}$  et jusqu'à  $90^\circ\text{C}$  pour une composition à 33,41 at.% S.
- La haute-Chalcocite ( $\beta\text{Ch}$ ), stable jusqu'à  $103.5^\circ\text{C}$  à la limite de la stœchiométrie  $\text{Cu}_2\text{S}$  et entre  $90$  et  $435^\circ\text{C}$  pour une composition de 3.34 at.% S.
- La digénite ( $\text{Dg-Cu}_2\text{S}$ ) se forme à  $435^\circ\text{C}$  pour une composition stœchiométrique mais peut apparaître à des températures plus basses pour des compositions riches en soufre.

La (figure 2.6) ci-dessous montre le diagramme de phase binaire Cu-S où sont toutes les phases existantes dans ce système sont illustrées.

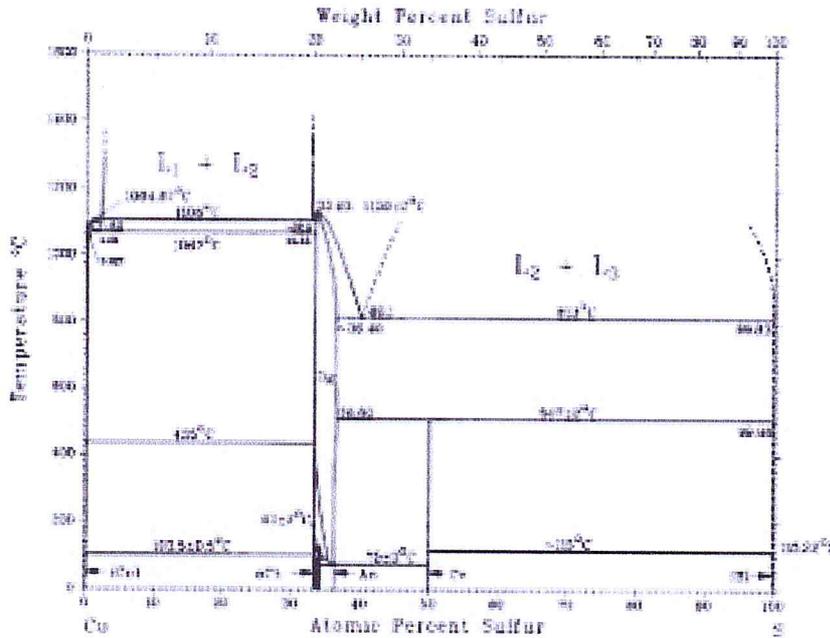


Figure 2.6: diagramme de phase Cu-S [36].

2-2-4-2- Système binaire Sn-S :

Dans ce système binaire il existe Trois composés stœchiométriques sont observés : SnS, SnS<sub>2</sub> et Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. 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. La (figure2.7) en bas montre le diagramme de phase du système Sn-S.

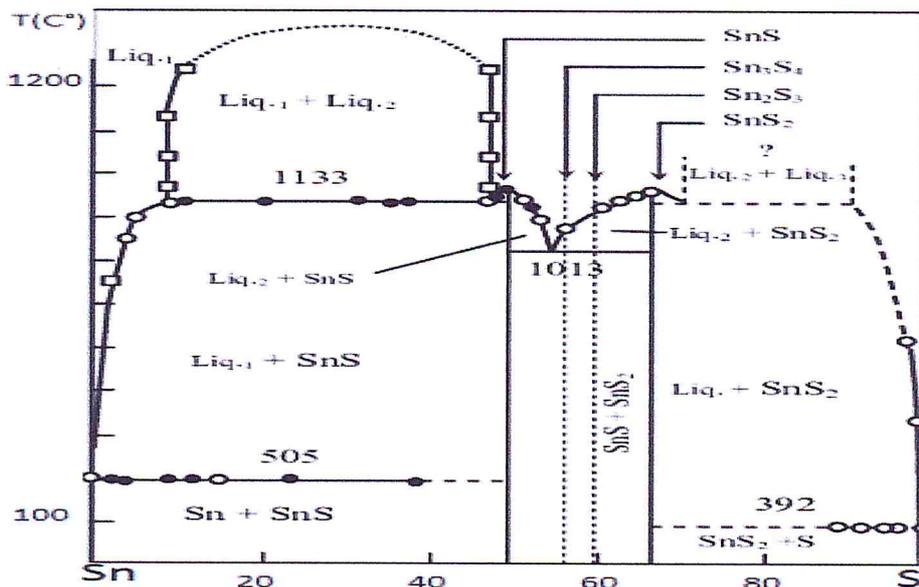


Figure 2.7 : Diagramme de phase Sn-S [37].

## 2-2-4-3- système binaire Ge-S :

La (figure2.8) ci-dessous illustre le diagramme de phase binaire Ge-S où sont mentionnées toutes les phases existantes dans ce système, qui est caractérisée par la présence d'un seul à une température de 600°C. La phase GeS présente deux formes allotropiques ( $\alpha$ ) et ( $\beta$ ) qui peuvent être des précurseurs pour la réaction de CTGS.

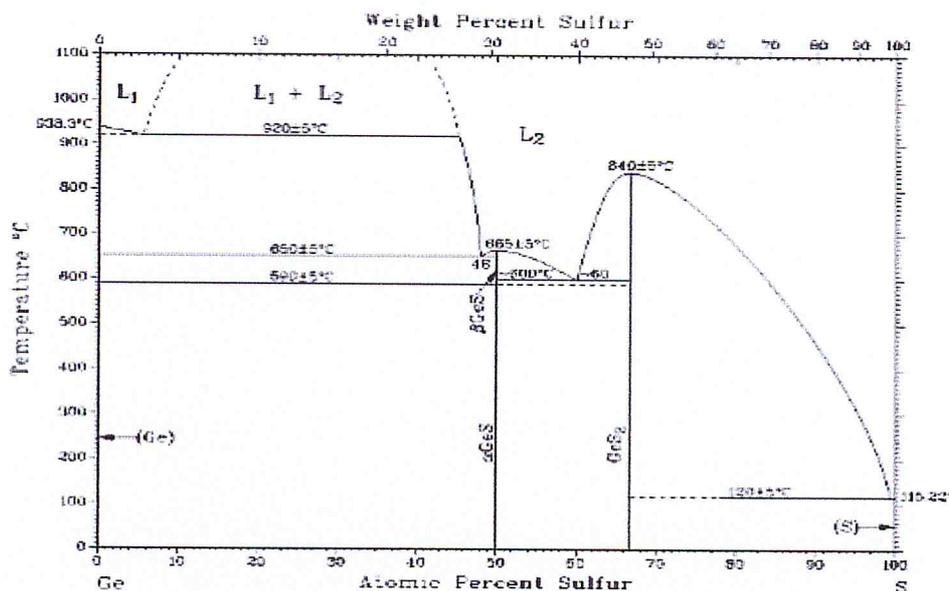


Figure 2.8 : Diagramme de phase Ge-S [38].

## 2-2-5- Profil thermique de synthèse :

Ce diagramme (figure2.9) montre le comportement de chaque élément au fur et à mesure la formation des sulfures intermédiaires au cours de la synthèse, ce profil est caractérisés par :

- On commence par élever la température lentement de 1°C/min pour permettre la fixation du soufre par la formation des binaires.
- Des paliers de 5 heures à 100°C, 200°C, 400°C et 590°C et formation des binaires  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Sn-S}$ ,  $\text{Ge-S}$ .
- Fixation de la température de 20 heures à 1070°C qui permet d'attendre l'équilibre et la réaction complète c-à-dire le ternaire et le quaternaire.
- Un refroidissement très lent pour éviter la décomposition de la phase CTGS.

- Enfin un palier de 10heures à 600°C pour l'homogénéisation.

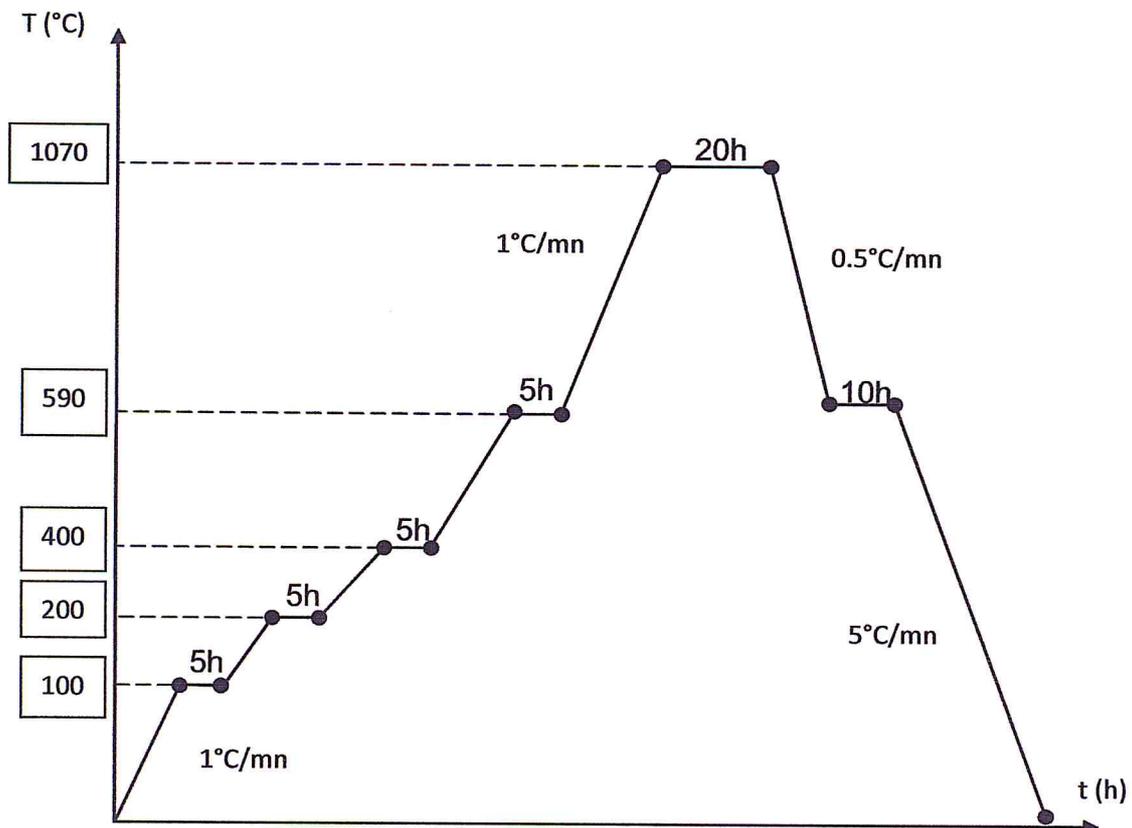


Figure 2.9 : Profil thermique de synthèse de la phase CTGS.

## 2-3- Techniques de caractérisations :

### 2-3-1- Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est la technique la plus utilisée pour l'analyse des structures cristallines. Elle est basée sur la diffraction des rayons X qui fait partie des méthodes de diffusion élastiques. Elle nous permet d'identifier les phases présentes dans l'échantillon, de vérifier leurs structures et cristallinité et d'évaluer le degré d'orientation et les paramètres de maille. L'appareil utilisé est appelé diffractomètre des rayons X.

La découverte des rayons X en 1895 par W.C.Röntgen est devenu le premier physicien qu'a reçu le prix Nobel de physique il a bombardé une surface métallique par des électrons accélérés sous haute tension dans un tube à vide produisant un rayonnement, Röntgen attribua ce phénomène à nouveau type de radiation différent

des rayons cathodiques qui c'est appeler par la suite « rayon X » qui signifie l'inconnu après quelques semaines Röntgen continua sa recherche sur les rayons X et que ces rayons pénétraient dans certains milieux matériels facilement que d'autres et par la suite il présenta la première photographie aux rayons X (celle de la main de sa femme) (figure 2.10).

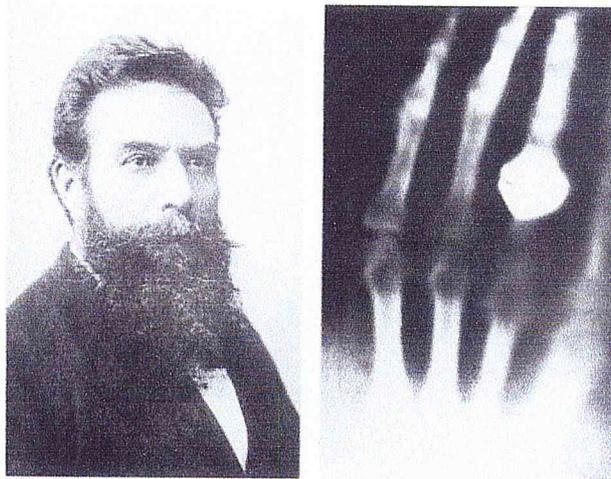


Figure 2.10 : W.Röntgen et son premier cliché radiographie de rayons X qui montre la main de sa femme avec la bague qu'elle porta.

#### 2-3-1-1- Loi de Bragg :

Considérons un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  tombant avec une incidence  $\theta$  sur une famille de plans cristallins (hkl) définie par leur distance interréticulaire  $d_{hkl}$  (figure 2.11) . Il y a diffraction si la loi suivante appelée loi de Bragg, est vérifiée :  $2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$

- $n$  : est un nombre entier positif appelé ordre de la diffraction
- $d_{hkl}$  : la distance inter-réticulaire.
- $\theta$  : l'angle de diffraction.
- $\lambda$  : longueur d'onde de rayons X.

On peut démontrer la loi de Bragg géométriquement, considérons deux rayons parallèles frappant deux atomes situés sur une même droite perpendiculaire à la surface, La différence de marche entre les deux faisceaux diffractés par deux plans

réticulaires consécutifs est égale à  $2 \times d_{hkl} \times \sin\theta$ . Les interférences sont constructives lorsque cette différence de marche est un multiple entier  $n$  de la longueur d'onde  $\lambda$ .

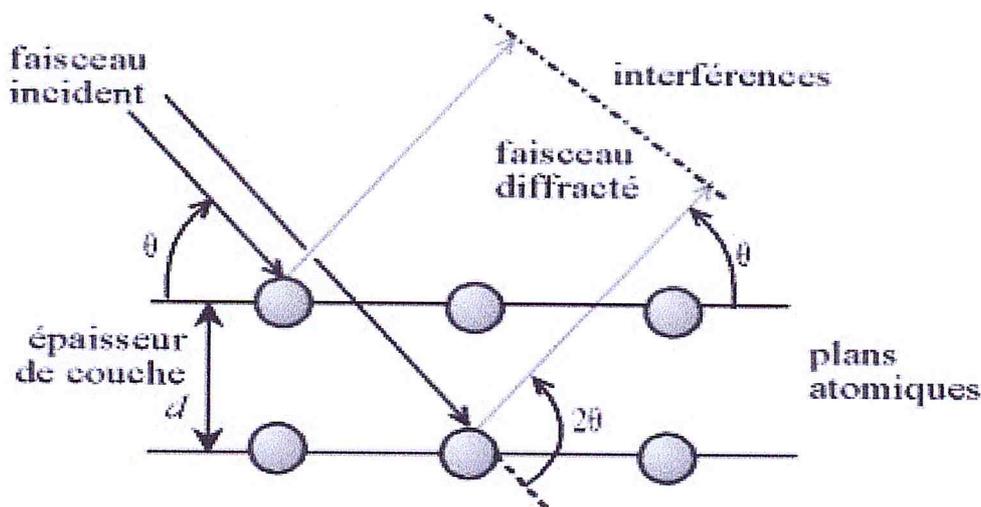


Figure 2.11 : Les interférences constructives produisent la condition de Bragg.

Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans  $(hkl)$ , un seul des deux autres est nécessairement fixé, l'autre étant nécessairement variable. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des RX:

- $\theta$  fixé,  $\lambda$  variable : la méthode de LAUE.
- $\lambda$  fixé,  $\theta$  variable : la méthode du cristal tournant et la méthode des poudres.

Si en utilisant la méthode de diffraction à deux cercles, la réalisation de la diffraction d'un rayonnement X par un cristal, on obtient un diffractogramme représentant l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection  $2\theta$  (figure 2.12). On mesure les angles de diffraction permet d'obtenir les distances interréticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles.

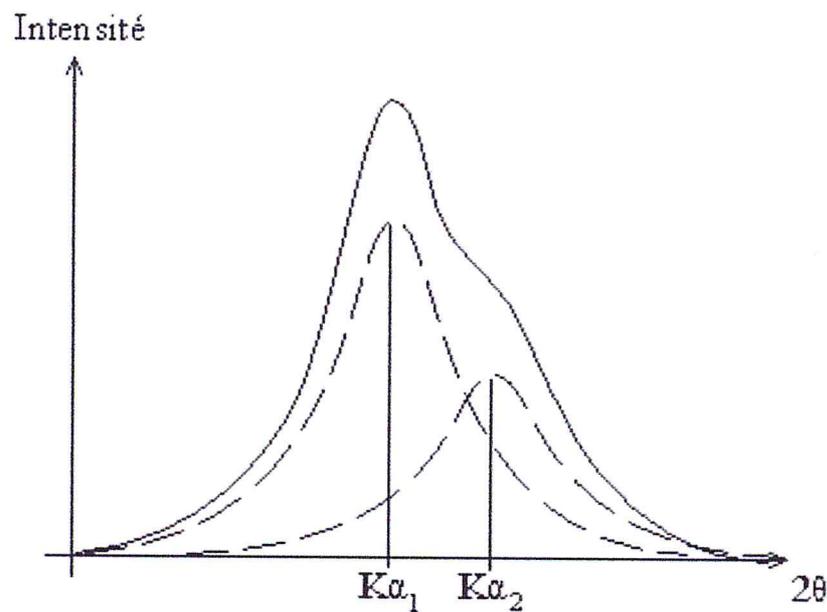


Figure 2.12: Double pic partiellement séparé dans une zone médiane du diffractogramme.

### 2-3-2- La métallographie optique :

La métallographie optique est une technique qui permet d'obtenir des informations sur les éléments constitutifs des microstructures, telles que les fissures, la texture, la dimension des grains et les différentes phases présentes. Pour cela il faut utiliser les matériels suivants :

- Echantillons.
- Matériel d'enrobage : Résine polymérique.
- Polissoirs : papier grit 400, 800, 1200, 4000; et disques a pate diamantée 6 et 1 $\mu$ m.
- Réactifs d'attaque
- Microscope optique.

### 2-3-3- Fluorescence des rayons X (XRF) :

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.

Donc La fluorescence des rayons X (XRF) est une technique non destructrice qui sert à quantifier la composition élémentaire des échantillons solides et liquides. Pour cela 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 $\mu$ 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.

#### **2-4- Conclusion :**

Dans Ce chapitre nous avons présentés toute la procédure de synthèse par réaction à l'état solide ainsi les différentes méthodes d'analyse et de caractérisation que nous utilisons pour élaborer notre matériau CTGS.

# **Chapitre 3**

## **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

### 3-1- Introduction

Ce chapitre est consacré pour donner les différentes observations faites après la synthèse, ainsi que les résultats que nous avons obtenu (par la diffraction de rayons X, le microscope optique, Fluorescence des rayons X). Suivi par l'interprétation de chaque résultat.

### 3-2- Observation des lingots élaborés

Selon le protocole de synthèse que nous avons adopté, la synthèse a duré environ quatre jours pour chaque composé. Comme nous l'avons déjà mentionné auparavant, le problème majeur qui risque de compromettre l'élaboration des matériaux chalcogéniures est la grande pression du soufre à laquelle une ampoule en quartz n'aurait jamais pu résister. Notre protocole a été concluant et nous nous avons récupéré toutes les ampoules saines. Comme premier constat, nous avons observé des gouttes de soufre qui se sont déposés en haut des ampoules. Il faut signaler que les ampoules ont été positionnées inclinées suite à la position du four qui était lui-même incliné, d'où la diffusion de la vapeur du soufre vers le haut plutôt qu'elle se dépose sur les perois (figure 3.1).

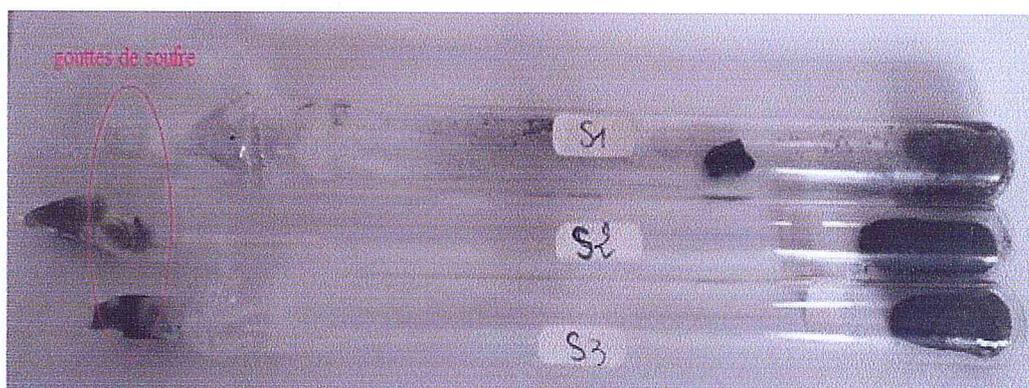


Figure 3.2 : ampoules obtenus après la synthèse

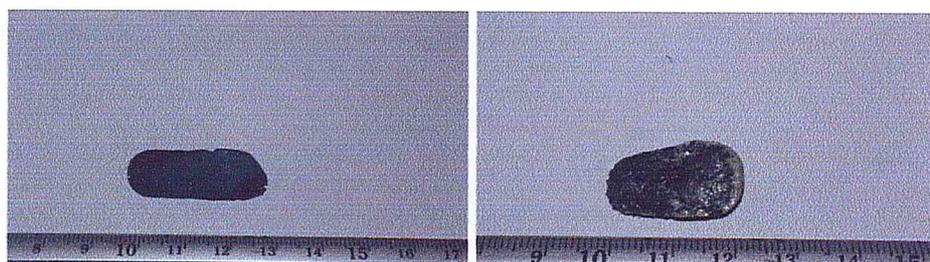


Figure 3.2 : Lingots obtenus après la synthèse

Les lingots que nous avons récupérés après avoir cassé les ampoules étaient de couleur noire bleûatre (figure 3.2) On note également quelques dépôts de soufre sur les échantillons. Visiblement les lingots étaient de texture polycristalline avec des grains assez gros pour être visible à l'œil nu. La microscopie optique pourra nous donner une idée assez précise sur la taille des grains.

### 3-3- Fluorescence des rayons X (XRF):

La composition des trois composés CTGS élaborés a été déterminée par Fluorescence des Rayons X (XRF). Nous avons représenté les résultats obtenus dans les tableaux 3.1,3.2, 3.3 et 3.4.

3-3-1- le composé  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  ( $x=0$ ) :

S1	Cu (at%)	Sn (at%)	Ge (at%)	S (at%)
Nombre d'atomes	2	1	/	3
Rapports stœchiométrique atomique	33.33	16.66	/	50
Nombre d'atomes	1.5	0.68	/	5.19
Rapports atomique (expérimentaux)	20.35	9.22	/	70.42

Tableau 3.1 : Composition du composé  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ .

3-3-2- le composé  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_3$  ( $x=0.5$ ) :

S2	Cu (at%)	Sn (at%)	Ge (at%)	S (at%)
Nombre d'atomes	2	0.5	0.5	3
Rapports stœchiométrique atomique	33.33	8.33	8.33	50
Nombre d'atomes	1.81	0.13	1.81	1.81
Rapports atomique (expérimentaux)	32.55	2.33	32.55	32.55

Tableau 3.2 : Composition du composé  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_3$ .

3-3-3- le composé  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  ( $x= 1$ ) :

S3	Cu (at%)	Sn (at%)	Ge (at%)	S (at%)
Nombre d'atomes	2	/	1	3
Rapports stœchiométrique atomique	33.33	/	16.66	50
Nombre d'atomes	2.56	/	0.4	3.27
Rapports atomique (expérimentaux)	41.09	/	6.42	52.48

Tableau 3.3 : Composition du composé  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ 

S	S/(Ge+Sn+Cu)
S1	2.38
S2	0.48
S3	1.1

Tableau 3.4 : Composition du soufre rapportée à celle des métaux.

Il est connu que le soufre est l'élément clé dans la synthèse de ce cette famille de matériaux (les chalcogéniures) où il affecte directement, à cause de sa volatilité, la stoechiométrie qui à son tour influence les propriétés du matériaux et ses performanes en cas d'application. Partant de ce principe, nous avons également calculé le rapport S/M qui n'est autre la composition atomique du soufre rapporté à celle de l'ensemble des métaux (tableau3.4).

De point de vue stoechimétrie, il apparait que le composé  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  est proche de la stoechimétrie contrairement à  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  qui est largement riche en soufre. Le composé  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_3$ , lui, est plutôt déficitaire en soufre. On en conclut que l'introduction du germanium fait basculer la composition initialement stoechiométrique vers un sens ou vers l'autre.

### 3-4- Diffraction des rayons X :

Pour l'analyse des matériaux de point de vue structure, la diffraction des rayons X est l'outil le plus fiable en la matière. Comme première caractérisation, nous avons analysé les échantillons préparés par diffraction des rayons X dans le but de définir la structure des composés obtenus.

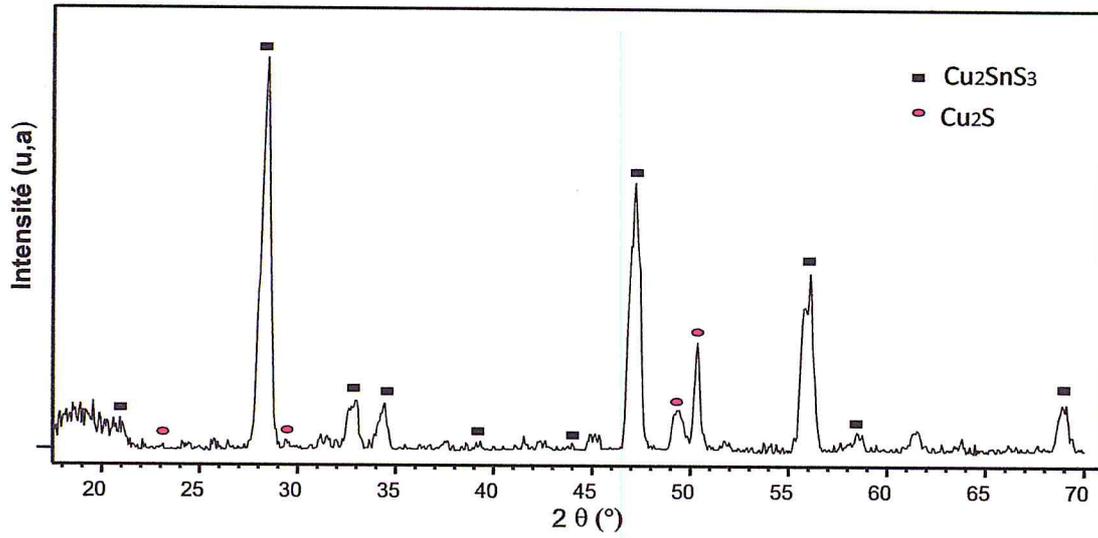


Figure 3.3 : le diagramme de diffraction des rayons X effectué pour  $X=0$  ( $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ )

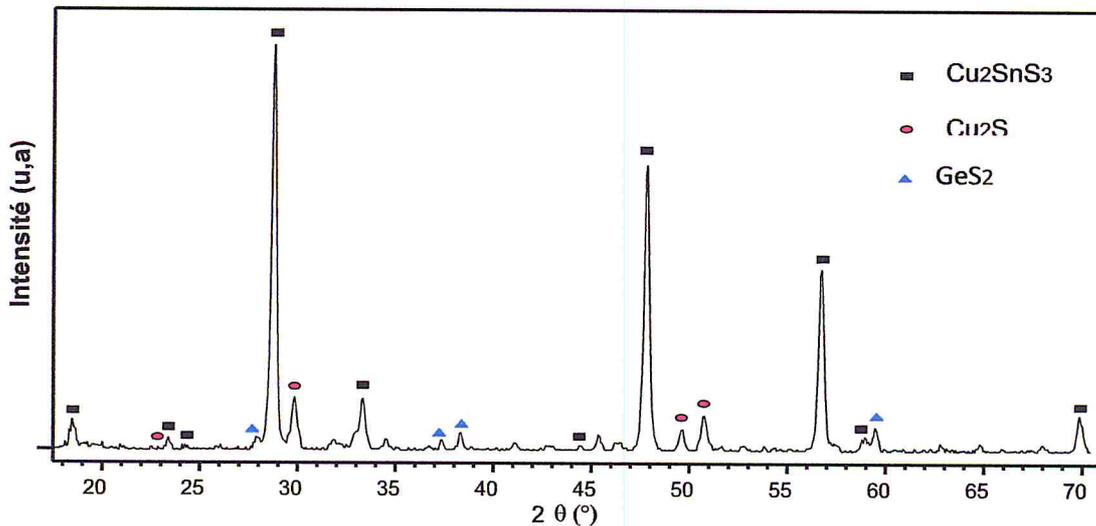


Figure 3.4 : le diagramme de diffraction des rayons X effectué pour  $X=0.5$  ( $\text{Cu}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_3$ )

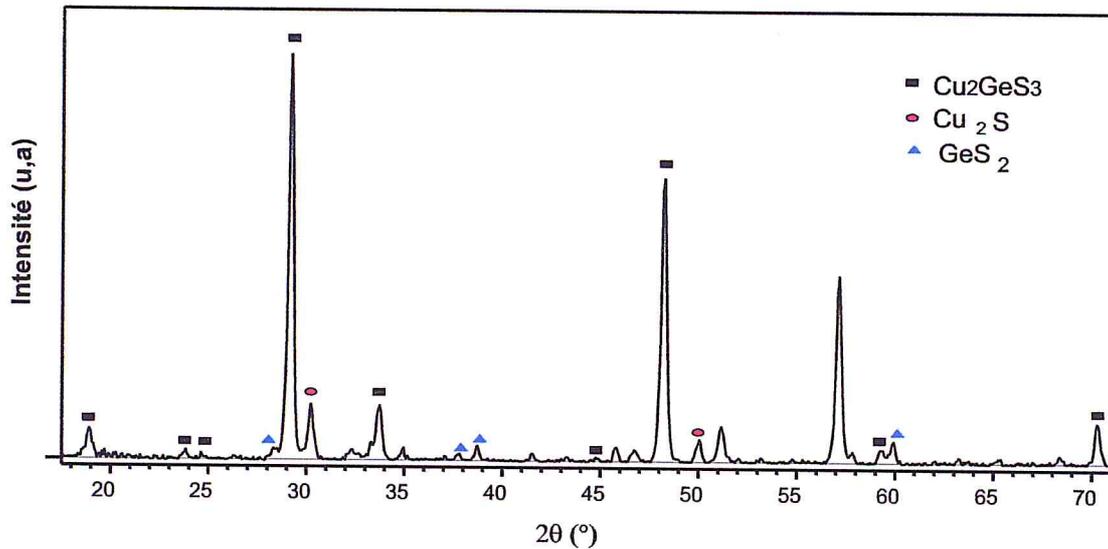


Figure 3.5 : le diagramme de diffraction des rayons X effectué pour  $X=1$  ( $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ )

Les (figures 3.3,3.4 et 3.5) illustrent les diagrammes de diffraction des rayons X effectués sur des poudres obtenues à partir des trois lingots  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{S}_3$ ,  $x=0$ , 0.5 et 1. Ils donnent des renseignements appréciables sur la structure et la cristallinité de nos échantillons, ainsi que sur la nature des phases secondaires éventuellement présentes.

Comme premier résultat après observation des diagrammes, nous avons noté la présence d'une série de pics qui sont situés relativement aux mêmes positions. Cependant, ces pics se déplacent vers les grands angles en fonction de  $x$ , en d'autres termes avec la teneur en germanium (figure déplacement des pics). Un tel déplacement des pics de diffraction est le résultat de la contraction de la maille suite à la substitution de l'étain par le germanium de plus petite taille.

Nous avons vu dans le premier chapitre que les deux composés  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  sont remarquablement polymorphiques, dans la mesure où ils peuvent cristalliser dans plusieurs structures différentes : cubique, tétragonale ou monoclinique. Ce polymorphisme n'est pas très bien expliqué mais on pourrait le lier aux conditions de synthèse mais aussi à la composition et aux écarts à la stoechiométrie.

Pour le dépouillement des diagrammes et la détermination de la structure, on a opté pour le composé  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . Il apparaît sur son diagramme la présence d'un pic intense situé à  $2\theta=28.456^\circ$  et de deux autres pics moins intenses situés respectivement à  $2\theta=47.176^\circ$  et  $2\theta=56.081^\circ$ . Ces trois pics pourraient être attribués à la structure monoclinique conformément à la fiche JCPDS portant le numéro 00-027-0198. Ils seraient originaires de la diffraction sur les plans  $(-2 -1 1)$ ,  $(-2 0 10)$  et  $(-3 -2 10)$  respectivement. D'autres pics viennent confirmer ce résultat notamment aux angles de diffraction  $2\theta=32.941^\circ$  et  $2\theta=68.886^\circ$ .

Cependant, la formation de phases secondaires n'est pas à écarter dans cette famille de composés. En effet, nous avons relevé quelques pics, même de faible intensité, n'appartenant pas à la phase monoclinique. Les plus visibles sont situés à  $2\theta=49.321^\circ$  et  $2\theta=50.361^\circ$ . Ils pourraient être attribués à la phase  $\text{Cu}_2\text{S}$  selon la fiche JCPDS n° 04-073-6145.

Pour le cas  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  ( $x=1$ ). Les trois pics les plus intenses se repositionnent plutôt à  $2\theta=29.178^\circ$ ,  $2\theta=48.223^\circ$ , et  $2\theta=57.128^\circ$ . Le reste de pics se déplacent également à  $2\theta=16.694^\circ$ ,  $2\theta=33.269^\circ$  et  $2\theta=69.864^\circ$  respectivement. Dans la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), la fiche qui se rapproche le plus avec ces pics de diffraction est celle qui porte le numéro 04-010-4292 et qui correspond à une phase  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  monoclinique également. Nous avons relevé néanmoins certains pics de très faible intensité qui n'appartiennent pas à la phase monoclinique  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ , à  $2\theta=27.874^\circ$ ,  $2\theta=37.364^\circ$ ,  $2\theta=38.274^\circ$  et  $2\theta=59.46^\circ$ . Ils seraient issus de d'une phase secondaire  $\text{GeS}_2$  (fiche JCPDS n° 0-001-9402).

Quant au cas composé  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_3$ , nous n'avons pas trouvé de fiche lui correspondant. Toutefois, on pourrait l'interpréter sur la base des deux autres composés déjà traités. En effet, les composés  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  ont adopté, dans le cas de notre étude, une même structure monoclinique, par voie de conséquence le composé  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_3$  est également monoclinique mais avec un positionnement des pics de diffraction entre celles des deux composés limites  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ . Le (tableau 3.5) résume les positions des pics de diffractions et leur attribution pour les trois composés traités.

Finalement, on doit signaler la présence d'autres pics de très faible intensité. Malgré l'étude approfondie que nous avons effectuée dans les bases de données, nous n'avons pas réussi à les identifier. Pour justifier leur présence, on pourrait avancer qu'ils seraient issus de bruits dans les mesures, sinon à une petite quantité de soufre

qui n'a pas réagi et qui s'est précipitée dans les composés finaux. Trancher entre ces deux thèses nécessite une étude plus poussée, laquelle fera l'objet dans l'avenir d'autres projets.

$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$	$\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_3$	$\text{Cu}_2\text{GeS}_3$
-	18.4498°	18.9082°
28.4564°	28.7848°	29.1781°
33.0064°	33.3348°	38.7282°
34.4364°	34.5689°	34.9632°
43.9914°	44.5148°	44.7782°
47.1765	47.8298°	48.2232°
56.0815°	56.7384°	57.1281°
68.8865°	69.8648°	70.3231°

Tableau 3.5 : Positions des pics expérimentaux obtenus.

3-5- Analyse de la morphologie structurale :

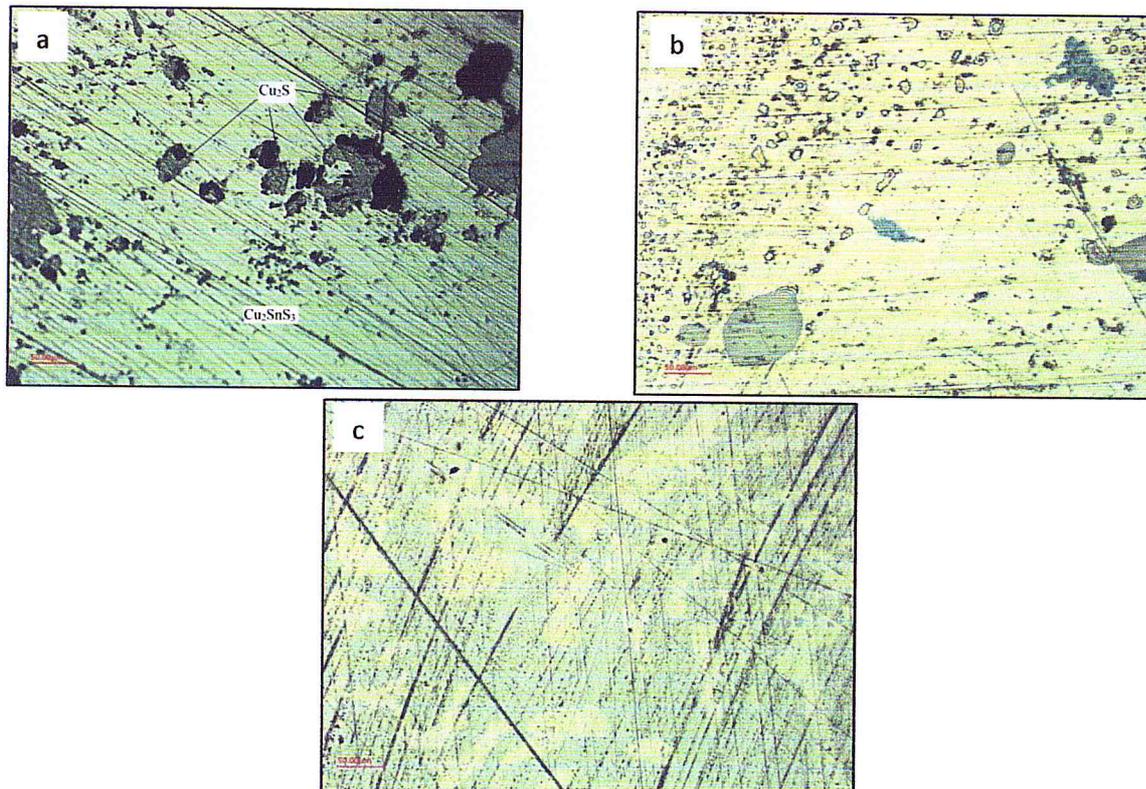


Figure 3.6 : Métallographie des échantillons polis : (a)  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , (b)  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_3$  et (c)  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ .

L'observation au microscope optique des trois échantillons CGTS préparés nous a permis d'étudier la morphologie et de vérifier les résultats obtenus par l'analyse aux Rayons X.

La figure 3.6 montre des images optiques des échantillons CGTS polis. Nous n'avons procédé à des attaques chimiques car les images obtenues après un polissage fin (papier abrasif n°4000) étaient suffisamment claires pour être interprétées.

Pour tous les échantillons, nous avons estimé la taille des cristallites à un millimètre au minimum. Dans le cas de l'échantillon (a) (figure 3.6), on peut remarquer également que la phase  $\text{Cu}_2\text{S}$  s'est formée sur des pores, et sa taille est comprise entre une dizaine et une cinquantaine de micromètres. Concernant les deux autres échantillons. Nous n'avons pas pu observer les phases secondaires formées, en l'occurrence  $\text{Cu}_2\text{S}$  et  $\text{GeS}_2$ , bien qu'à chaque fois la surface des échantillons balayée ait été supérieure à  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ . L'absence des phases secondaires ne serait que local puisque leur présence a été confirmée par analyse par diffraction des Rayons X. Il aurait fallu donc couper des échantillons d'autres zones dans les lingots, chose qu'on n'a pas pu faire faute de temps.

### 3-6- Conclusion :

Ce chapitre inclut la partie la plus importante de ce travail, dans laquelle nous avons exposé les images de notre matériau après la synthèse et les résultats de sa caractérisation par différentes techniques d'analyse et d'observation. La diffraction des rayons X nous a permis de trouver que le composé CTGS peut cristalliser dans le système monoclinique et De point de vue stoechiometrie On en conclut que l'introduction du germanium fait basculer la composition initialement stoechiometrique vers un sens ou vers l'autre. Et en fin l'analyse morphologique montre que la formation des phases secondaires est fort probable, voire inévitable. Néanmoins, on a détecté une phase  $\text{Cu}_2\text{S}$  en petite proportion dans le cas du composé  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ .

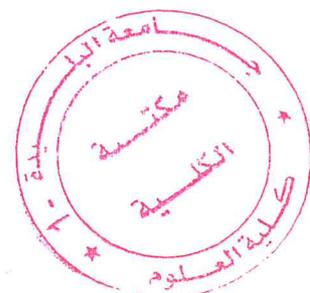
## CONCLUSION GENERALE

A travers ce mémoire, nous avons pour objectif l'étude de certains composés qui pourraient être intéressants pour des applications photovoltaïques, en l'occurrence le système  $\text{Cu}_2\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_3$  qui présente des propriétés intéressantes mais surtout ajustables, notamment le gap. Effectivement, nous visions la synthèse et la cratérisation de trois composés :  $x=0, 0.5$  et  $1$ .

Il est connu que la synthèse des sulfures est très difficile à cause de la volatilité du soufre qui a une très basse température d'ébullition. On était amené donc à réaliser la synthèse dans des ampoules fermées, mais avec certaines précautions pour éviter leur explosion sous l'effet de la pression de vapeur du soufre. Ainsi, nous avons évité ce risque et avons réussi nos synthèses grâce un protocole de traitement que nous avons élaboré.

Nous avons obtenu des polycristaux d'allure homogène et de tailles millimétriques. Cependant, et comme prévu, on a constaté quelques pertes en soufre qui se sont traduites par des dépôts de gouttes sur les lingots obtenus. Ces pertes ont été confirmées par les analyses XRF que nous avons effectuées pour estimer la composition de nos produits. Les trois échantillons analysés se sont montrés relativement déficitaires en soufre en fonction de la teneur du germanium. Comme souvent dans les matériaux chalcopyrites, la formation des phases secondaires est fort probable, voire inévitable. Néanmoins, on a détecté une phase  $\text{Cu}_2\text{S}$  en petite proportion dans le cas du composé  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  et une autre  $\text{GeS}_2$  dans le cas de  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ .

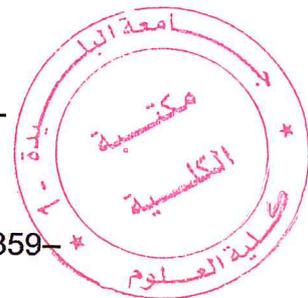
De point de vue structure, nous avons confirmé par Diffraction des Rayons X la structure monoclinique des trois composés. Cependant, d'autres structures étaient aussi probables que la monoclinique et confirmées par la littérature. Les raisons de la stabilité d'une telle ou telle structure ne sont pas totalement connues mais on pourrait chercher du côté des conditions de la synthèse. Ceci nous incite à poursuivre ce travail dans ce sens.



## BIBLIOGRAPHIE

- [01] Documents puisés de: Int. Energy Agency, World Energy Outlook 2010. ISBN: 978 92 64 086241 (2010).
- [02] S. Anwar, H. Efstathiadis, S. Qazi, "Handbook of Research on Solar Energy Systems and Technologies", Engineering Science Reference Pub, 2012.
- [03] B.SORENSEN, Renewable Energy, 1st edition, Academic Press, London (1977).
- [04] C. J. Winter, R.L. Sizmann and L.L. Vant-Hull, Solar Power Plants, Springer-Verlag, Berlin (1991).
- [05] T. K. Ghosh, M. A. Prelas, Energy Ressources and Systems, Vol.2: Renewable Ressources, Springer, (2011).
- [06] M. Quentin, Les cellules photovoltaïques, cœur des panneaux solaires, Futura-Sciences (2013).
- [07] Wolfgang Rainer, "Amorphous Silicon Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells", Springer, 2013.
- [08] A. Labouret et al., Cellules Solaires : Les bases de l'énergie photovoltaïque, Editions techniques et scientifiques françaises, 5e édition (2010).
- [09] S. Newman, The Final Energy Crisis , Pluto Press, 2008.
- [10] IMAMURA, Y., ATAKA, S., TAKASAKI, Y., KUSANO, C., HIRAI, T., MARUYAMA, E., Appl. Phys. Lett. 35 (4) (1979) 349-351.
- [11] Sie-Chin Tjong, Nanocrystalline Materials, Elsevier, Their Synthesis-Structure-Property Relationships and Applications, 1er Edition, 2006.
- [12] J. Poortmans, V. Arkhipov , "Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications", Wiley, 2006.
- [13] S. R. Kodigala, "Cu(In 1-x Ga x )Se<sub>2</sub> Based Thin Film Solar Cells (Thin Films and Nanostructures)", Volume 35, Academic Press, 2010.
- [14] M. Onoda, X.A.Chen, A.Sato, and H.Wada, Mater.Res.Bull.35, 1563 (2000).

- [15] P.A.Fernandes,P.M.P.Salomé, andA.F.daCunha,PhysicaStatus Solidi C, 7, 901,4 (2010).
- [16] Ying-Teng Zhai, Shiyou Chen, Ji-Hui Yang, Hong-Jun Xiang, Xin-Gao Gong, Aron Walsh, Joongoo Kang, and Su-Huai Wei. PHYSICAL REVIEW B 84, 075213 (2011).
- [17] P. Zawadzki, L.L. Baranowski, H. Peng, E.S. Toberer, D.S. Ginley, et al., Evaluation of photovoltaic materials within the Cu-Sn-S family, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 253902.
- [18] Su, Z. et al. Fabrication of ternary Cu–Sn–S sulfides by a modified successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. J. Mater. Chem. 22, 16346 (2012).
- [19] Onoda, M., Chen, X. A., Sato, A. & Wada, H. Crystal structure and twinning of monoclinic Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>. Mater. Res. Bull. 35, 1563–1570 (2000).
- [20] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, A study of ternary Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> and Cu<sub>3</sub>SnS<sub>4</sub> thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors, J. Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010) 215403.
- [21] P A Fernandes, P M P Salomé and A F da Cunha .Journal of Physics D: Applied Physics, Volume 43, Number 21 (2010).
- [22] G.H. Moh, Tin-containing mineral systems. Part I: The Sn–Fe– S–O system and mineral assemblages in ores, Chemie der Erde 33 (1974) 243–273.
- [23] S. Fiechter, M. Martinez, G. Schmidt, W. Henrion, Y. Tom Hahn-Meitner-Institute, Glienicke Str. 100, Berlin D-14109, Germany.
- [24] S. Fiechter et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 1859–1862 1860 Gibbs phase triangle for the system Cu–Sn–S.
- [25] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N.A. Bojarczuk, S.J. Chey, S. Guha, Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorber, Prog. Photovolt.: Res. Appl. 1 (2013) 72–76.
- [26] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T. Fukano, T. Ito, T. Motohiro, Enhanced conversion efficiencies of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>-based thin film solar cells by using preferential etching technique, Appl. Phys. Express 1 (2008) 041201.



- [27] Leticia M. de Chalbaud et J.M. Delgado. Materials Research Bulletin. Volume 32, Issue 10, October 1997, Pages 1371-1376.
- [28] Mohamed Khanafer. Ouri Gorochov. Jacques Rivet. Materials Research Bulletin Volume 9, Issue 11, November 1974, Pages 1543-1552.
- [29] C.E. Strouse, UCLA Crystallographic Computing Package, University of California, Los Angeles (1988).
- [30] Ahmadi M, Pramana SS, Batabyal SK, Boothroyd C, Mhaisalkar SG, Lam YM (2013)
- [31] Nag A, Kovalenko MV, Lee JS, Liu W, Spokoyny B, Talapin DV (2011) Metal-free inorganic ligands for colloidal nanocrystals: S<sup>2-</sup>, HS<sup>-</sup>, Se<sup>2-</sup>, HSe<sup>-</sup>, Te<sup>2-</sup>, HTe<sup>-</sup>, TeS<sub>3</sub>(<sup>2-</sup>), OH<sup>-</sup>, and NH<sub>2</sub><sup>-</sup> as surface ligands. J Am Chem Soc 133:10612–10620.
- [32] J Am Chem Soc 133:15272–15275 Siebentritt S, Schorr S (2012) Kesterites—a challenging material for solar cells. Prog Photovolt Res Appl 20:512–519 Stolle CJ, Panthani MG, Harvey TB, Akhavan VA, Korgel BA (2012) .
- [33] Synthesis of compositionally controllable Cu<sub>2</sub>(Sn<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)S<sub>3</sub> nanocrystals with tunable band gaps, J Nanopart Res (2016) .
- [34] R. Burkhalter, I. Dohnke et J. Hulliger, Growing of bulk crystals and structuring waveguides of fluoride materials for laser application, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 42, 1/2 (2001)
- [35] mémoire de magister, Etude optique de la déformation dans quelques semiconducteurs II-VI, HAROUNI SOFIANE, 2007.
- [36] 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.
- [37] W. Albers, C. Haas, H. J. Vink, J. D. Wasscher, Investigations on SnS, J. Appl. Phys., 32(10), 2220 (1961).
- [38] Massalski, T.B. (editor-in chief): "Binary Alloy Phase Diagrams", Second Edition, Vol. 2, Materials Information Soc., Materials Park, Ohio (1990).