

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

*Paix – Travail – Patrie*

\*\*\*\*\*

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

INORGANIQUE

\*\*\*\*\*

CENTRE DE RECHERCHE ET DE

FORMATION DOCTORALE EN

SCIENCES, TECHNOLOGIES ET

GEOSCIENCE

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE

ET ANALYTIQUE APPLIQUEE



REPUBLIC OF CAMEROUN

*Peace – Work – Fatherland*

\*\*\*\*\*

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

DEPARTMENT OF INORGANIC

CHEMISTRY

\*\*\*\*\*

POSTGRADUATE SCHOOL OF

SCIENCE, TECHNOLOGY AND

GEOSCIENCES

LABORATORY OF PHYSICAL

CHEMISTRY AND APPLIED

ANALYTICAL CHEMISTRY

**Synthèse des précurseurs CuS, SnS<sub>2</sub> et utilisation à l'obtention des monograins de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> dans le sodium iodure**

THESE

Présentée et soutenue en vue de l'obtention du

Doctorat / Ph.D en Chimie Inorganique

Par : **MOSSAK KAMKUI Hilaire**

DEA en chimie Inorganique

Sous la direction de

**LAMINSI Samuel**

**NJOPWOUO Daniel**

Professeur, Université de Yaoundé I

Année Académique : 2019



# **DEDICACE**

Je dédie ce travail

**A mes feus parents**

# REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Physique et Analytique Appliquée de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, ceci avec le concours de nombreuses personnes que je voudrais ici remercier.

Je remercie tout d'abord le Seigneur Jésus Christ qui m'a comblé des grâces nécessaires à la réalisation de ce travail.

Ma gratitude s'adresse au Professeur Samuel LAMINSI, qui malgré ses multiples occupations n'a ménagé aucun effort lors de la direction de ce travail. Son esprit critique et ses nombreux conseils m'ont permis de me remettre en question, de m'améliorer et de travailler en toute sérénité. Je remercie le Professeur Daniel NJOPWOUO qui a bien voulu assurer la codirection de ce travail, ses encouragements et sa grande disponibilité m'ont permis de surmonter les étapes difficiles. Je remercie le Docteur Elie KAMSEU qui nous a permis de réaliser les analyses MEB. J'adresse mes sincères remerciements au Docteur Antoine TIYA pour sa contribution aux analyses DRX, ATD et ATG. Je remercie Monsieur Rufin TÉNÉ du laboratoire d'analyse de la MIPROMALO pour la réalisation de la DRX et de la XRF. Ma gratitude s'adresse à tous les enseignants du Département de Chimie Inorganique pour la formation qu'ils m'ont donnée. Je remercie ma grand-mère Cécile NZOUANKEU pour son affection. Je suis reconnaissant à l'endroit de Madame Agnès RAUSCH pour son soutien financier. J'adresse mes remerciements à ma sœur Odette KAMKUI pour son soutien durant les moments difficiles. Je suis reconnaissant à l'endroit de Madame Chantal KOUAM pour sa chaleur maternelle. Je suis reconnaissant à l'endroit de Madame Nadine NDZIE pour ses conseils et ses encouragements. Que mon fils Ariel Cyrian KAMKUI MOSSAK trouve ici ma reconnaissance pour son amour indéfectible.

# SOMMAIRE

	Page
DEDICACE .....	i
REMERCIEMENTS .....	ii
SOMMAIRE .....	iii
LISTE DES ABRÉVIATIONS .....	vii
LISTE DES TABLEAUX .....	viii
LISTE DES FIGURES .....	ix
RESUME .....	xii
ABSTRACT .....	xiv
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE .....	4
I-1 conductivité électrique des matériaux .....	4
I-1-1 Classification des matériaux en fonction de leur résistivité .....	4
I-1-2 Niveaux d'énergie d'un solide : la théorie des bandes .....	5
I-2 Effet de la température : isolant et semi-conducteur .....	6
I-2-1 Différents types de semi-conducteurs .....	6
I-2-2 Interaction entre la lumière et les semi-conducteurs .....	10
I-3 Diode photovoltaïque .....	10
I-3-1 Définition d'une diode photovoltaïque .....	10
I-3-2 Structure d'une diode photovoltaïque .....	15
I-3-3 Matériaux entrant dans la fabrication d'une diode photovoltaïque .....	17

I-3-4 Principe de fonctionnement d'une diode photovoltaïque .....	31
I-3-5 Caractéristiques électriques d'une diode photovoltaïque .....	34
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES .....	36
II-1 Matériels, équipements de laboratoire et réactifs chimiques utilisés.....	36
II-2 Techniques expérimentales de synthèse .....	36
II-2-1 Synthèse hydrothermale de la covellite(CuS).....	36
II-2-2 Synthèse de l'étain bisulfure(SnS <sub>2</sub> ) par réaction dans le soufre fondu .....	38
II-2-3 Synthèse par cristallisation isotherme des monograins de Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> le sodium iodure fondu.....	39
II-2-4 Traitement chimique des monograins obtenus.....	40
II-3 Techniques de caractérisation et d'analyses des matériaux synthétisés .....	41
II-3-1 Spectrométrie de fluorescence X (XRF) .....	42
II-3-2 Microscopie électronique à balayage(MEB) .....	43
II-3-3 Analyses thermiques .....	46
II-3-4 Diffraction des rayons X (DRX) .....	48
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION .....	51
III-1 Caractérisation de la covellite synthétisée .....	51
III-1-1 Caractérisation de la poudre de cuivre achetée dans le commerce.....	51
III-1-2 Aspect visuel de la covellite (CuS) synthétisée .....	56
III-1-3 Compositions chimiques qualitatives et quantitatives de la covellite .....	56
III-1-4 Résultats de la Diffraction des rayons X de la covellite synthétisée .....	57
III-1-5 Valeurs statistiques des diamètres des cristallites de covellite synthétisée ...	58

III-1-6 Comportement thermique de la covellite obtenue .....	58
III-1-7 Stabilité thermique du cuivre oxysulfate formé .....	62
III-1-8 Températures des phénomènes thermiques .....	63
III-2 Caractéristiques de l'étain (IV) bisulfure (SnS <sub>2</sub> ) synthétisé .....	63
III-2-1 aspect visuel des produits P <sub>1</sub> et P <sub>2</sub> .....	63
III-2-2 Résultats de la diffraction des rayons X du produit P <sub>2</sub> .....	64
III-2-3 comportement thermiques de P <sub>2</sub> .....	65
III-2-4 Résultats de la diffraction des rayons X de P <sub>1</sub> .....	66
III-2-5 Résultats de l'analyse microscopique de SnS <sub>2</sub> synthétisé .....	69
III-3 Séquence réactionnelle de la formation de l'étain (IV) bisulfure.....	70
III-3-1 Résultats de la diffraction des rayons X de la couche superficielle de P <sub>2</sub> .....	73
III-3-2 Résultats de la diffraction des rayons X de la couche intermédiaire de P <sub>2</sub> .....	74
III-3-3 Résultats de la diffraction des rayons X de la couche grise de P <sub>2</sub> .....	75
III-3-4 Séquence réactionnelle conduisant à la formation de SnS <sub>2</sub> dans le soufre fondu.....	76
III-4 Caractéristiques des produits de cristallisation isotherme à 680°C, 750°C et 800°C.....	79
III-4-1 Résultats de la diffraction des rayons X du produit obtenu à 680°C .....	79
III-4-2 Résultats de la diffraction des rayons X du produit obtenu à 750°C .....	81
III-4-3 comportement thermiques du produit obtenu à 750°C .....	82
III-4-4 Résultats de la diffraction des rayons X du produit obtenu à 800°C.....	85
III-4-5 compositions chimiques du produit obtenu à 800°C.....	87

III-4-6 Variation du diamètre des cristallites en fonction de la température .....	88
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	91
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	93
ANNEXE 1 : Liste des publications issue de la thèse .....	106
ANNEXE 2 : Tableau comportant les valeurs de $2\theta$ (°) Comparées à celles des composés connus avec référence à leurs fiches JCPDS .....	107

## LISTE DES ABBREVIATIONS UTILISEES

CIS	: CuInS <sub>2</sub>
CISE	: CuInSe <sub>2</sub>
CIGS	: CuInGaS <sub>2</sub>
CIGSe	: CuInGaSe <sub>2</sub>
CZTS	: Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub>
CZTSe	: Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub>
ZCE	: Zone de charge d'espace
CTS	: Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub>
RDE	: Rotating disk électrode
EDXRD	: Energie dispersive X ray diffraction
ITO	: Indium tin oxide
DRX	: Diffractométrie des rayons X
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
ASTM	: American Society for Testing and Materials
LPDMH	: Largeur du pic de diffraction à mi-hauteur
MEB	: Microscopie électronique à balayage
DP	: Diagramme de phase
XRF	: X-ray fluorescence
FF	: Facteur de forme
WDXRF	: Wavelength dispersive X-ray fluorescence
P <sub>1</sub>	: Produit obtenu par réaction de SnSO <sub>4</sub> dans le soufre fondu à 250°C
P <sub>2</sub>	: Produit obtenu par réaction de SnSO <sub>4</sub> dans le soufre fondu à 400°C

## LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau I : Principales caractéristiques du soleil .....	10
Tableau II : Positions des atomes des différents éléments chimiques dans la kesterite ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) .....	27
Tableau III : Compositions Chimiques de la poudre de cuivre.....	51
Tableau IV : Résultats des analyses chimiques effectuées sur la covellite .....	56
Tableau V : Comparaison des valeurs de $2\theta$ trouvées à celles décrites dans la littérature (fiche ASTM 78-877 et ASTM 6-0464).....	57
Tableau VI : Diamètres des cristallites de CuS .....	58
Tableau VII : Variation de la stabilité thermique du cuivre oxysulfate qui se forme en fonction du diamètre des cristallites de CuS pour des particules de forme plus ou moins sphérique.....	62
Tableau VIII : Variations des températures des phénomènes thermiques en fonction du diamètre des cristallites pour les matériaux répertoriés.....	63
Tableau IX : Résultats des analyses chimiques de $P_1$ après le lessivage alcalin.....	68
Tableau X : Compositions chimiques de la couche superficielle de $P_2$ .....	73
Tableau XI : Compositions chimiques la couche grise de $P_2$ .....	75
Tableau XII : Valeurs comparées des $d_{hkl}$ (Å) calculées aux $d_{hkl}$ (Å) décrites dans la littérature .....	80
Tableau XIII : Comparaison des valeurs calculées de $d_{hkl}$ à celles que rapporte la littérature pour les plans cristallins de forte densité atomique.....	82
Tableau XIV : Comparaison des données cristallographiques de CZTS de notre travail à celles de la littérature.....	86
Tableau XV : Comparaison des pourcentages atomiques des éléments présents à la stœchiométrie.....	87
Tableau XVI : Diamètres des cristallites des produits de cristallisation isotherme à $680^\circ\text{C}$ et à $800^\circ\text{C}$ .....	89

## LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1 : Structure de bande d'un conducteur et d'un isolant à zero Kelvin .....	6
Figure 2 : Apparition d'un trou dans l'ensemble des liaisons covalentes.....	7
Figure 3 : Déplacement d'un trou sous l'influence d'un champ électrique.....	7
Figure 4 : a) Cristal de silicium intrinsèque, b) cristal de silicium dopé n, c) cristal de silicium dopé p.....	9
Figure 5 : Situation des deux types de semi- conducteurs au zéro absolu .....	9
Figure 6 : Coupe schématique du soleil.....	11
Figure 7 : Spectre du rayonnement solaire.....	12
Figure 8 : Jonction p-n et zone de charge d'espace. Les flèches représentent le champ électrique $\vec{E}$ .....	13
Figure 9 : Schéma d'une diode p-n : la silice sert d'isolant électrique.....	13
Figure 10a : Jonction p-n en polarisation direct.....	14
Figure 10b : Jonction p-n en polarisation inverse .....	14
Figure 11 : Largeur de la zone de charge d'espace dans les deux types de polarisation.....	15
Figure 12 : Structure d'une cellule photovoltaïque au silicium .....	16
Figure 13 : Structure d'une photopile aux monograins.....	16
Figure 14 : Semi-conducteurs obtenus par substitutions successives à partir d'un semi-conducteur II-VI .....	18
Figure 15 : Structures cristallines (a) Kestérite, (b) Kestérite partiellement désordonnée, (c)Stannite .....	21
Figure 16 : Structure cristalline de la kestérite ( $Cu_2ZnSnS_4$ ) .....	22
Figure 17 : Diagramme de phase ternaire du système Cu-Zn-Sn. (Une proportion de 50% de soufre est supposée) .....	24
Figure 18 : Diagramme de phase ternaire Cu-Zn-Sn avec les différents domaines de composition .....	26
Figure 19 : Schéma descriptif d'une photopile .....	31

Figure 20:	Circuit électrique équivalent d'une diode solaire à jonction p-n.....	32
Figure 21:	Caractéristique courant-tension d'une photopile.....	35
Figure 22:	Récapitulatif des protocoles de synthèses mis en œuvre.....	41
Figure 23:	Fluorescence X par un atome de brome.....	42
Figure 24:	Fonctionnement d'un système WDXRF.....	43
Figure 25:	Schéma de principe du microscope électronique à balayage .....	44
Figure 26:	Signaux émis sous l'impact du faisceau d'électron, utilisables et utilisés en MEB.....	45
Figure 27:	Principe de la loi de Wulff-Bragg : diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires .....	48
Figure 28:	Schéma descriptif d'un diffractomètre de poudre à focalisation Bragg-Brentano.....	49
Figure 29:	Diffractogramme des rayons X de la poudre de cuivre métallique .....	52
Figure 30:	Thermogrammes ATD et ATG de la poudre de cuivre métallique.....	53
Figure 31:	Photographie de la poudre de cuivre ; a) avant le traitement chimique b) après le traitement chimique .....	55
Figure 32:	Photographie de la poudre de CuS obtenue suite au traitement hydrothermal à 100°C .....	56
Figure 33:	Diffractogramme des rayons X de la covellite .....	57
Figure 34:	Thermogrammes ATG et ATD de CuS.....	59
Figure 35:	Variation de la stabilité thermique de CuO.CuSO <sub>4</sub> avec la taille des cristallites de CuS.....	62
Figure 36:	Photographie des produits P <sub>1</sub> et P <sub>2</sub> .....	64
Figure 37:	Diffractogramme des rayons X de P <sub>2</sub> .....	64
Figure 38:	Thermogrammes ATD et ATG de P <sub>2</sub> .....	65
Figure 39:	Diffractogramme des rayons X de P <sub>1</sub> après le premier lessivage.....	67
Figure 40:	Diffractogramme des rayons X de P <sub>1</sub> après le lessivage alcalin.....	68
Figure 41:	Micrographies MEB de SnS <sub>2</sub> pur : distribution des agglomérats et des microplaquettes isolées de SnS <sub>2</sub> (a). Mesure de l'épaisseur des	69

microplaquettes de SnS <sub>2</sub> (b). Dimensions des microplaquettes de SnS <sub>2</sub> (c et d).....	
Figure 42: Photographie de P <sub>2</sub> juste après sa synthèse .....	72
Figure 43: Représentation schématique du produit P <sub>2</sub> . L'épaisseur de chaque couche indique son abondance relative dans le produit .....	72
Figure 44: Diffractogramme des rayons X de la couche superficielle de P <sub>2</sub> .....	73
Figure 45: Diffractogramme des rayons X de la couche mitoyenne de P <sub>2</sub> .....	74
Figure 46: Diffractogramme des rayons X de la couche grise de P <sub>2</sub> .....	76
Figure 47: Diffractogramme des rayons X du produit obtenu à 680°C .....	79
Figure 48: Diffractogramme des rayons X du produit obtenu à 750°C .....	81
Figure 49: Thermogrammes ATD et ATG du produit de cristallisation à 750°C .....	82
Figure 50: Diffractogramme des rayons X du produit obtenu à 800°C .....	85
Figure 51: Position du produit de cristallisation isotherme à 800°C sur le DP du système Cu-Zn-Sn .....	88
Figure 52: Courbes de variation du diamètre des cristallites de CZTS en fonction de l'angle de Bragg pour les températures 680°C et 800°C .....	89

## RÉSUMÉ

La conversion de l'énergie disponible en énergie utile reste un défi aujourd'hui quand on sait que le soleil à lui seul peut fournir assez d'énergie pour satisfaire la demande mondiale pendant plusieurs années. Les diodes solaires au silicium ont fait leurs preuves mais les procédés de fabrication restent onéreux. Les chalcogénures ternaires et quaternaires en particulier  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  offrent une alternative. La synthèse de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  reste à parfaire tant la cristallographie du matériau influe sur ses propriétés optoélectroniques ; par ailleurs, le domaine d'homogénéité de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  est très restreint ; il reste donc difficile de l'obtenir pur.

Nous avons étudié la cristallisation de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) dans le sodium iodure fondu. L'objectif de cette étude était de tester l'efficacité de ce sel, d'optimiser les paramètres de synthèse, de caractériser les produits de synthèse et d'extrapoler sur leurs propriétés optoélectroniques. Les techniques de synthèse en chimie de l'état solide nous ont permis de préparer les binaires qui ont servi de précurseurs à la cristallisation isotherme du quaternaire  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

La covellite ( $\text{CuS}$ ) et l'étain bisulfure ( $\text{SnS}_2$ ) sont obtenus respectivement par synthèse hydrothermale et par réaction dans le soufre ( $\text{S}$ ) fondu. Ces binaires ont servi de précurseurs à la cristallisation isotherme du quaternaire  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  dans le sodium iodure fondu aux températures de  $680^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ . La spectrométrie de fluorescence X, la diffractométrie aux rayons x, la microscopie électronique à balayage, les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques nous ont permis de caractériser les produits de synthèse.

La covellite synthétisée est formée de cristallites de diamètre moyen  $D_m = 41,22$  nm et présente un comportement thermique analogue à celui décrit dans la littérature. Cependant ; les températures des principales réactions thermiques sont spécifiques au matériau synthétisé. A  $345^\circ\text{C}$  nous assistons à la transformation de la covellite en chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ).

L'étain bisulfure synthétisé dans le soufre fondu est formé de microplaquettes dont les dimensions ont été déterminées. Deux températures de réaction sont retenues :  $400^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$ . À  $400^\circ\text{C}$  la réaction donne un mélange d'étain oxydes et d'étain sulfures et à  $250^\circ\text{C}$  on obtient majoritairement l'étain bisulfure qui peut être purifié par un traitement alcalin à

froid. Une séquence réactionnelle basée sur la théorie des acides et des bases de Lux-Flood nous a permis d'expliquer la formation de  $\text{SnS}_2$  en l'absence d'ion hydrogénosulfure ( $\text{HS}^-$ ) ou d'hydrogène sulfuré ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

La réaction des binaires  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{SnS}_2$  et  $\text{ZnS}$  dans le sodium iodure fondu à  $680^\circ\text{C}$  donne un produit formé de trois phases cristallines : la kestérite ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), l'anillite ( $\text{Cu}_7\text{S}_4$ ) et la sphalérite ( $\text{ZnS}$ ). À  $750^\circ\text{C}$  la kestérite, la sphalérite et l'herzenbergite ( $\text{SnS}$ ) sont identifiées et à  $800^\circ\text{C}$  seule la kestérite est obtenue.

La composition chimique du produit de cristallisation à  $800^\circ\text{C}$  permet de le situer sur un diagramme de phase ternaire. La position de ce produit sur le diagramme de phase ternaire exclut  $\text{ZnS}$  comme phase secondaire ; seul l'étain (IV) cuivre (I) sulfure ( $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ) peut être obtenu en plus de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . La relation de Scherrer a permis de déterminer la distribution du diamètre des cristallites de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

**Mots clés :** Kestérite ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), Cristallisation isotherme, sodium iodure, base de Lux-Flood.

## ABSTRACT

Conversion of the available energy into useful energy remains a challenge today when we know that, the sun alone can provide enough energy to meet the world's demand for several years. The ternary and quaternary chalcogenides, especially  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  offer an alternative. Covellite and tin disulfide precursors were prepared respectively by hydrothermal crystallization and in molten sulfur. These prepared binaries were used as precursors for the isothermal crystallization of the quaternary  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  in molten sodium iodide at temperatures of  $680^\circ\text{C}$ ;  $750^\circ\text{C}$  and  $800^\circ\text{C}$ . The synthesized materials were characterized by X-ray fluorescence; powder X-ray diffraction; scanning electron microscopy; thermogravimetric and differential thermal analyses. The results revealed that covellite has a mean diameter of 41.22 nm. And it change to chalcocite at  $345^\circ\text{C}$ . The tin disulfide synthesized in molten sulfur forms microplates. The results further revealed that, the binaries  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{SnS}_2$  and  $\text{ZnS}$  heated in molten sodium iodide at  $680^\circ\text{C}$  produced product containing three crystalline phases: kestérite; anillite and sphalerite. At  $750^\circ\text{C}$ , sphalerite; herzenbergite and kestérite were identified while at  $800^\circ\text{C}$  kestérite and remaining sphalerite were identified.

**Keywords:** Kestérite ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), Isothermal crystallization, sodium iodide, Lux-Flood base.

**Introduction**

**Générale**

Le siècle dernier a été marqué par des changements climatiques notables qui ont amené la communauté scientifique à se pencher sur des questions environnementales et énergétiques cruciales pour le maintien de la vie sur terre. L'homme, au sommet de la chaîne alimentaire doit assurer la pérennité de son espèce, préserver son environnement, œuvrer à améliorer son existence et accroître son espérance de vie. Cette vision partagée par tous, a eu pour conséquence la course effrénée au développement qui a conduit à la mobilisation de toutes les ressources énergétiques disponibles, car développement économique et disponibilité des ressources énergétiques vont de pair.

Les principales sources d'énergie actuellement utilisées sont : le pétrole, la houille, les sources nucléaires (uranium) et le gaz naturel. Ces ressources sont disponibles en quantités limitées et leur épuisement n'est qu'une question de temps. La course à l'industrialisation a entraîné une hausse drastique du coût des ressources énergétiques non-renouvelables [1].

En corrélant l'augmentation absolue de la demande mondiale en pétrole et les réserves pétrolières prouvées, les ressources pétrolières évaluées, soutenues par le gaz naturel, la houille et les ressources nucléaires pourraient satisfaire à la demande mondiale en énergie durant les prochaines décennies et après surviendra une crise énergétique [2].

Les problèmes environnementaux liés à l'utilisation des ressources énergétiques précédemment citées sont nombreux, entre autres le réchauffement climatique, les marées noires et les catastrophes humanitaires dues aux accidents des centrales nucléaires. Il est désormais urgent de penser aux ressources énergétiques renouvelables et dont l'usage sauvegarderait l'environnement.

La nature offre une large gamme de ressources énergétiques renouvelables parmi lesquelles nous pouvons citer : l'énergie géothermale, la biomasse, l'énergie éolienne, l'énergie hydroélectrique, l'énergie des vagues de mer et l'énergie solaire.

Le soleil à lui tout seul, pourrait satisfaire à la demande mondiale en énergie et ceci pendant plusieurs décennies [3]. Le ratio énergie solaire utilisable sur énergie solaire disponible est de  $64/74088$  soit 0,086 %. De façon générale, les énergies renouvelables posent le problème de conversion de l'énergie disponible en énergie utile. À ce jour les cellules photovoltaïques les plus performantes ont un rendement voisin de 44,4%. Ces cellules sont de petites dimensions et sont obtenues à base des éléments des groupes III et V du tableau de

classification périodique des éléments (In ; Ga ; As et P). Là encore persiste le problème de toxicité des éléments chimiques utilisés et de coût des diodes ; en plus les essais ne sont encore qu'au stade de laboratoire. Actuellement, les diodes photovoltaïques à base de silicium ont fait leurs preuves et sont les plus commercialisées, mais les procédés de fabrication restent onéreux. Ces dernières années, les chalcogénures : CuInS<sub>2</sub> (CIS); CuInSe<sub>2</sub>(CISe) ; CuInGaS<sub>2</sub> (CIGS) et CuInGaSe<sub>2</sub> (CIGSe) ont largement été étudiés comme matériaux absorbeurs dans les diodes photovoltaïques. Les rendements sont prometteurs, mais la rareté de l'indium et la toxicité du sélénium et du gallium sont des facteurs limitatifs pour l'industrialisation. Une autre famille de chalcogénures quaternaires a attiré l'attention des chercheurs : Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>. Cette famille de chalcogénures quaternaires donne des résultats prometteurs pour Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> mais là encore la toxicité du sélénium demeure. Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) a certes un rendement photovoltaïque inférieur à celui de son homologue Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> (CZTSe), mais il permet de contourner le problème de toxicité que pose le sélénium. Les éléments chimiques utilisés pour la synthèse des diodes photovoltaïques à base de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> sont abondants dans l'écorce terrestre et peu onéreux [4].

Les arguments ci-dessus mentionnés, ont mobilisé de nombreuses équipes de recherche qui ont consacré temps, moyens intellectuels et moyens financiers à accroître le rendement des films minces de CZTS et ce avec des résultats encourageants. Une seule équipe de recherche, celle du professeur Méllikov en Estonie s'est consacrée à l'élaboration des diodes solaires à partir des monograins de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>. À ce jour les films minces de CZTS donnent un rendement meilleur que les couches de monograins mais ces dernières offrent l'avantage qu'est de réaliser une diode photovoltaïque avec un matériau bien caractérisé et dont la chimie et la granulométrie sont d'avance connues. La taille des grains, la disposition des joints de grains et les impuretés présentes sont des facteurs qui affectent directement le rendement d'une diode solaire. C'est dans cette optique que nous avons voulu apporter notre contribution en étudiant la cristallisation isotherme des monograins de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> dans le sodium iodure fondu.

L'objectif général de ce travail étant l'obtention des monograins de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> dans le sodium iodure fondu, il s'agira plus spécifiquement de :

- Synthétiser le cuivre (II) sulfure par voie hydrothermale, le caractériser par XRF ; DRX ; ATD et ATG et vue de l'utiliser comme précurseur de synthèse.

- Synthétiser l'étain (IV) sulfure dans le soufre fondu, le caractériser par XRF ; DRX ; ATD ; ATG et MEB en vue de l'utiliser comme précurseur de synthèse.
- Etudier l'influence de la température de cristallisation isotherme sur la taille des cristallites de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  préalablement synthétisées et caractérisées par XRF ; DRX ; ATD et ATG.

La synthèse des précurseurs trouve sa justification dans l'étude des réactifs de départ. La sphalérite (ZnS) étant disponible et thermiquement très stable n'a pas fait l'objet d'une synthèse. Le domaine d'homogénéité de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  est très restreint et l'obtenir pur constitue toujours une prouesse ; Ceci justifie le challenge de ce travail que nous avons subdivisé en trois chapitres : le premier chapitre est consacré à la revue de la littérature sur l'état électrique des matériaux et les diodes photovoltaïques ; le second chapitre porte sur les techniques expérimentales et méthodes d'analyses et dans le troisième chapitre sont présentés les résultats et leurs interprétations. A la fin des résultats, sont dégagées une conclusion générale et des perspectives.

**Chapitre I:**

**Revue de la Littérature**

## INTRODUCTION

Le présent chapitre est consacré à la présentation de quelques généralités sur les semi-conducteurs, les diodes photovoltaïques et les matériaux qui entrent dans la confection d'une cellule photovoltaïque. Un accent sera mis sur les absorbeurs qui constituent la partie la plus importante d'une diode solaire et plus particulièrement sur  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  qui est notre centre d'intérêt.

### I-1 Conductivité électrique des matériaux

#### I-1-1 Classification des matériaux en fonction de leur résistivité

Suivant leur résistivité, les matériaux peuvent être classés en trois groupes : les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants.

##### a) Les conducteurs

Les conducteurs sont des matériaux dont la résistivité est inférieure à  $10^{-6}\Omega.m$  ( $\rho < 10^{-6}\Omega.m$ ). Une partie des électrons possède une énergie suffisante pour se libérer presque totalement des forces d'interaction avec le réseau.

##### b) Les isolants

Les isolants sont des matériaux dont la résistivité est supérieure à  $10^{10}\Omega.m$  ( $\rho > 10^{10}\Omega.m$ ). Tous les électrons sont fortement liés aux atomes du cristal. L'énergie nécessaire pour les libérer est très élevée en particulier devant l'énergie thermique ou électrostatique qu'on peut fournir en élevant la température ou en appliquant un champ électrique. Leur mobilité est nulle.

##### c) Les semi-conducteurs

La résistivité des semi-conducteurs est intermédiaire entre celle des isolants et des conducteurs ( $10^{-6}\Omega.m < \rho < 10^{10}\Omega.m$ ) Les semi-conducteurs sont isolants au zéro absolu [5].

## I-1-2 Niveaux d'énergie d'un solide : la théorie des bandes

### I-1-2-1 Ondes et particules

La théorie quantique associe à chaque électron une onde ayant pour vitesse de groupe la vitesse de cette particule et ayant une longueur d'onde ' $\lambda$ ' reliée à la quantité de mouvement P de la particule par la relation de DE BROGLIE :  $\lambda = h/P$  ou h est la constante de PLANCK.

Chaque système quantique est caractérisé par une fonction d'onde solution de l'équation de SCHRODINGER. Étudier un système quantique quelconque se ramène à résoudre l'équation :

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar} [E - V(x, y, z)]\Psi(x, y, z) = 0 \quad (1) \quad [6]$$

Dans le cas d'un atome isolé, les solutions de l'équation de SCHRODINGER n'existent que pour une série discrète d'énergie  $E_1 ; E_2 ; E_3 \dots E_n$ .

### I-1-2-2 Structure de bandes

Un atome d'un élément donné, présente des niveaux d'énergie bien définis auxquels on peut associer des fonctions d'onde bien définies. Il en est de même dans un solide cristallin où les atomes sont arrangés selon un réseau triplement périodique. Les électrons occupent alors des niveaux d'énergie bien définis correspondant à des modes de propagation également bien définis. Ces niveaux sont extrêmement proches les uns des autres et sont groupés en bandes appelées bandes d'énergies permises. Les bandes d'énergies permises sont séparées par des zones appelées bandes interdites ou il n'y a pas de niveau d'énergie permise.

Dans un solide à zéro Kelvin, toutes les bandes d'énergies les plus basses sont remplies sauf la dernière qui peut être partiellement remplie ou complètement remplie. Lorsque cette bande est partiellement remplie nous avons affaire à un conducteur ; car si on applique un champ électrique, les électrons qui ont l'énergie la plus élevée peuvent acquérir une énergie supplémentaire en occupant des niveaux d'énergie très voisins disponibles. Lorsque cette bande est complètement remplie, nous avons affaire à un isolant à zéro Kelvin car l'application d'un champ électrique ne peut fournir assez d'énergie à un électron pour lui faire franchir la bande interdite afin d'atteindre les premiers niveaux disponibles.

Les images de la **Figure 1** présentent la structure d'un conducteur et d'un isolant au zéro absolu.

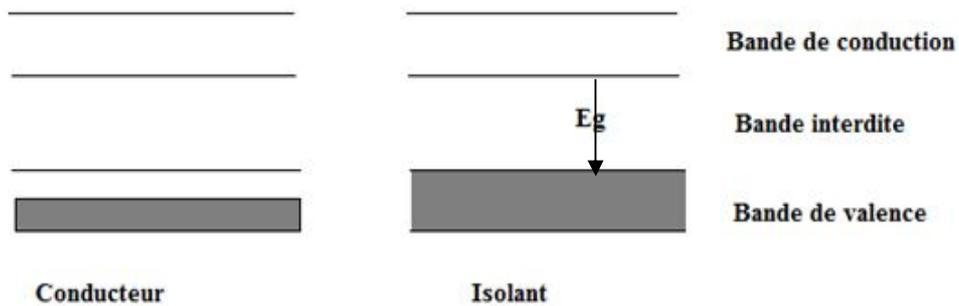


Figure 1: Structure de bande d'un conducteur et d'un isolant à zéro kelvin.

## I-2 Effet de température : isolant et semi-conducteur

Considérons un cristal ayant une bande de valence pleine et une bande de conduction vide à zéro Kelvin. Élevons ce cristal à la température ambiante (300K). Soit  $E_g$  l'écart d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction. La statistique de FERMI-DIRAC permet d'écrire :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_g}{K_b T}}$$

$\sigma$  : conductivité du cristal à la température  $T$

$\sigma_0$  : conductivité du cristal au zéro absolu

$K_b$  : constante de BOLTZMAN

$T$  : température absolue

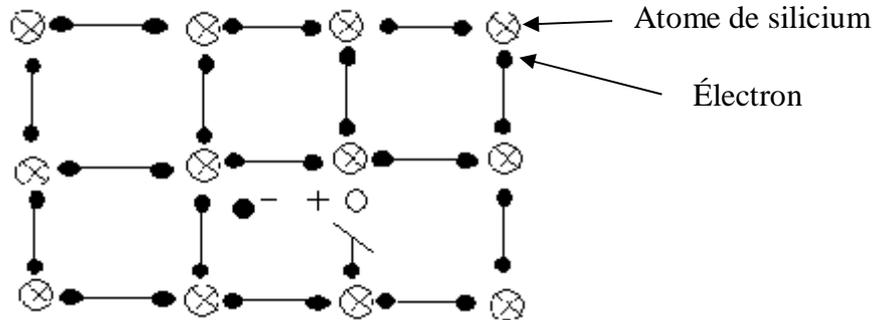
- Si  $E_g \gg K_b T$ , le cristal est un isolant vrai, pratiquement aucun électron ne peut, sous l'effet de l'agitation thermique, migrer de la bande de valence à la bande de conduction. Dans la pratique, pour  $E_g > 100K_b T$  le cristal est un isolant vrai.
- Si  $E_g$  est du même ordre de grandeur que  $K_b T$ , le cristal est un semi-conducteur intrinsèque. Sous l'effet de l'agitation thermique, des électrons migrent de la bande de valence à la bande de conduction et il se forme des trous dans la bande de valence. Dans la pratique, si  $E_g < 100K_b T$ , le cristal est un semi-conducteur [7].

### I-2-1 Différents types de semi-conducteurs

#### I-2-1-1 Notion de trou

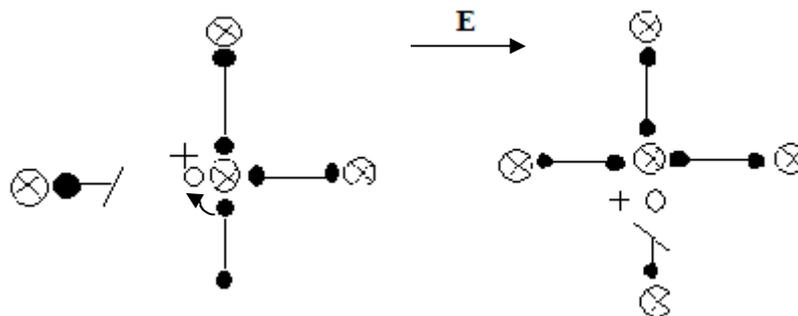
Supposons que l'on soit à température non nulle et qu'un électron de valence soit excité vers la bande de conduction, ce qui laisse une place vide dans la bande de valence. Cet

électron a donc été détaché d'une liaison covalente (**Figure 2**) et il peut transporter un courant par exemple en présence d'un champ électrique et ce d'autant plus facilement qu'il voit beaucoup de places vides d'énergie proche autour de lui.



**Figure 2 : Apparition d'un trou dans l'ensemble des liaisons covalentes.**

L'existence d'une place vide dans la bande de valence signifie qu'il manque un électron dans une liaison covalente. En présence d'un champ électrique, cette place vide peut être comblée par un électron provenant de la rupture d'une autre liaison covalente tel que présenté par la **figure 3**. Ainsi la place vide se déplace dans le sens du champ électrique comme une particule de charge positive que l'on appelle trou. On peut attribuer à un trou toutes les caractéristiques d'une vraie particule et le traiter comme telle.



**Figure 3 : Déplacement d'un trou sous l'influence d'un champ électrique.**

### I-2-1-2 Semi-conducteurs intrinsèques

Considérons les éléments du groupe IV-A et le silicium en particulier ; Chaque atome de silicium possède quatre électrons périphériques sur la couche externe : ces électrons sont peu liés au noyau. Comme tous les atomes tendent à avoir huit électrons sur leur couche électronique externe nous observons la formation des liaisons covalentes lors de la formation d'un cristal de silicium. Les électrons de valence assurent la cohésion de la structure

crystalline et sont donc très peu mobiles. Le silicium intrinsèque est donc un très mauvais conducteur car il ne possède pas ou possède peu d'électrons 'non liés' donc mobiles. Lorsqu'on fournit une énergie supérieure au gap  $E_g$  à ces électrons, les liaisons qui les retiennent à la bande de valence sont cassées. Ces électrons deviennent libres de circuler dans une nouvelle bande d'énergie appelée bande de conduction dans laquelle ils peuvent conduire l'électricité à travers le matériau. Le gap du silicium est  $E_g = 1,5\text{eV}$ , lorsqu'on éclaire une couche de silicium pur avec la lumière visible ( $1,65\text{eV} \leq E \leq 3,1\text{eV}$ ) les électrons de valence reçoivent suffisamment d'énergie pour conduire l'électricité à travers le matériau. De même, à la température ambiante,  $100K_B T = 2,58\text{eV}$ , valeur supérieure au gap du silicium. À la température ambiante ou irradié avec de la lumière visible, la conductibilité électrique du silicium se trouve améliorée. Il en est de même pour le germanium qui a un gap de  $0,6\text{ eV}$ . La conductivité électrique de ces éléments varie avec la température : ce sont des semi-conducteurs intrinsèques.

### I-2-1-3 Semi-conducteurs extrinsèques

#### a) Dopage

Pour augmenter la conductivité électrique des semi-conducteurs, des atomes d'impuretés y sont introduits. Ce procédé est appelé dopage. Si on ajoute dans un cristal de silicium un atome de bore pour  $10^5$  atomes de silicium, on multiplie la conductivité électrique par mille. Il existe deux types de dopages : le dopage de type n et le dopage de type p.

#### b) Dopage de type n

Si on remplace un atome de silicium par un atome pentavalent (phosphore, arsenic ou antimoine), quatre des cinq électrons de valence assurent les liaisons covalentes avec les atomes de silicium voisins et le cinquième resté disponible, va être excité vers la bande de conduction très facilement par l'agitation thermique ; D'où le nombre d'électrons libres qui va fortement augmenter. Dans ce cas, le nombre de trous est très inférieur au nombre d'électrons libres. On obtient ainsi un cristal dopé n (**figure 4b**).

#### c) Dopage de type p

Si on remplace un atome de silicium par un atome trivalent (bore, aluminium ou gallium), les trois électrons de valence vont assurer les liaisons covalentes avec trois atomes voisins mais laisser un trou au quatrième. Ce trou se déplacera de proche en proche dans le

cristal pour créer un courant. Ici le nombre de trous est très supérieur au nombre d'électrons libres du cristal intrinsèque, on obtient donc un cristal dopé p (**figure 4c**)

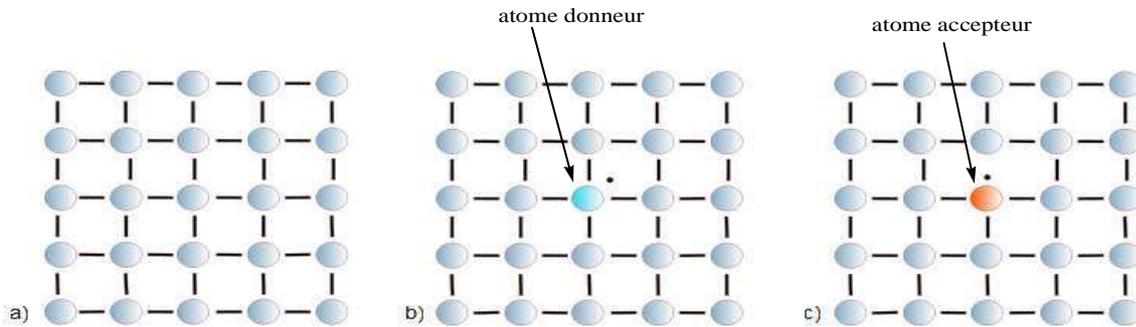


Figure 4 : a) Cristal de silicium intrinsèque, b) Cristal de silicium dopé n, c) Cristal de silicium dopé p.

#### I-2-1-4 Effet du dopage sur la structure de bande d'un semi-conducteur

Dans le dopage de type n, à l'atome d'impureté ajouté est associé un niveau d'énergie appelé niveau donneur qui se situe juste en dessous de la bande de conduction. L'écart entre ce niveau et la bande de conduction étant faible, un électron d'un niveau donneur peut facilement passer dans la bande de conduction sous l'action de l'agitation thermique.

Dans le dopage de type p, l'atome d'impureté en se plaçant dans le réseau ne peut saturer que trois liaisons sur quatre, il manque donc une liaison par atome d'impureté auquel correspond un niveau d'énergie situé juste au-dessus de la bande de valence. Ce niveau est appelé niveau accepteur. Au zéro absolu ces niveaux accepteurs sont vides ; lorsqu'on augmente la température, ils peuvent être occupés par des électrons provenant de la bande de valence. Les niveaux libres de cette dernière engendrent des trous et la conductivité devient de type p lorsqu'on augmente le dopage.

Si le dopage est de type n on obtient un semi-conducteur extrinsèque de type n, lorsque le dopage est de type p on obtient un semi-conducteur extrinsèque de type p.

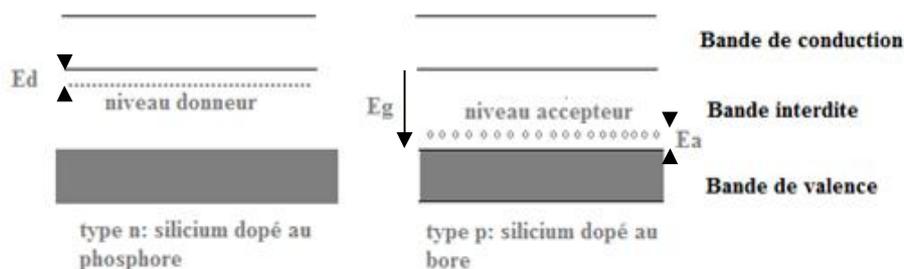


Figure 5 : Situation des deux types de semi-conducteurs au zéro absolu.

## I-2-2 Interaction entre la lumière et les semi-conducteurs

Les propriétés optiques des semi-conducteurs font intervenir non seulement la répartition des états d'énergie permis pour l'électron, mais aussi les divers processus par lesquels les électrons peuvent changer de niveau d'énergie. On distingue des transitions radiatives dans lesquelles l'énergie gagnée (ou perdue) par un électron est amenée (ou emportée) sous forme de rayonnement donnant lieu à une absorption (ou émission) de photon et des transitions non radiatives dans lesquelles l'énergie est échangée avec le réseau cristallin sous forme de phonons (quantum de vibration du réseau), ou avec d'autres porteurs libres. La création d'une paire électron-trou dans un semi-conducteur peut être obtenue en éclairant le matériau avec une lumière de longueur d'onde suffisamment courte :  $h\nu > E_g$ [5].

## I-3 Diode photovoltaïque

### I 3-1 Définition d'une diode photovoltaïque

Une diode photovoltaïque est un dispositif à semi-conducteur (jonction p-n) qui transforme l'énergie lumineuse d'une source inépuisable (le soleil) en énergie électrique.

#### I 3-1-1 Soleil

Situé au centre du système solaire, le soleil est pour la terre la source de lumière et de chaleur rendant celle-ci apte à la vie organique. Le soleil est constitué de gaz extrêmement chauds. Chimiquement, le soleil est composé de 70% d'hydrogène, 28% d'hélium, et le reste soit 2% est un mélange de plus de cent éléments [8]. Le **Tableau I** montre les principales caractéristiques du soleil.

**Tableau I : Principales caractéristiques du soleil [8].**

Caractéristiques	Valeurs
Masse	$1,989 \times 10^{30}$ Kg
Diamètre	$1,392 \times 10^9$ m
Masse volumique moyenne	$1410$ Kg m <sup>-3</sup>
Puissance rayonnée	$3,83 \times 10^{26}$ W
Température superficielle	5770 K
Age	4,5 milliards d'années

La structure du soleil présentée par la **Figure 6** montre quatre zones particulières : le noyau, la photosphère, la chromosphère et la couronne [9].

❖ Le noyau : c'est le cœur du soleil, sa température est très élevée ( $15 \times 10^6$  K) ainsi que sa pression ( $2 \times 10^{11}$  bars) et sa densité ( $\sim 10^5$  Kg.m<sup>-3</sup>), la densité du soleil diminue avec l'éloignement du centre. L'énergie produite au sein du noyau se propage par diffusion radiative puis par convection turbulente jusqu'à la photosphère d'où elle s'échappe sous forme de rayonnement électromagnétique vers l'espace.

❖ La photosphère : c'est une couche d'environ 300Km d'épaisseur avec une température d'environ 5770 kelvin. La photosphère donne l'image visible du soleil.

❖ La chromosphère : c'est l'atmosphère du soleil. Elle a une épaisseur d'environ 8.000 Km et une température de 20.000 Kelvin environ.

❖ La couronne : c'est le prolongement de la chromosphère. Sans limite précise, elle est formée de gaz peu denses et ionisés. La couronne est invisible depuis la terre car sa brillance se confond avec celle du ciel bleu. Elle ne peut être observée que pendant une éclipse solaire. Sa température est très élevée puisqu'elle dépasse le million de kelvin.

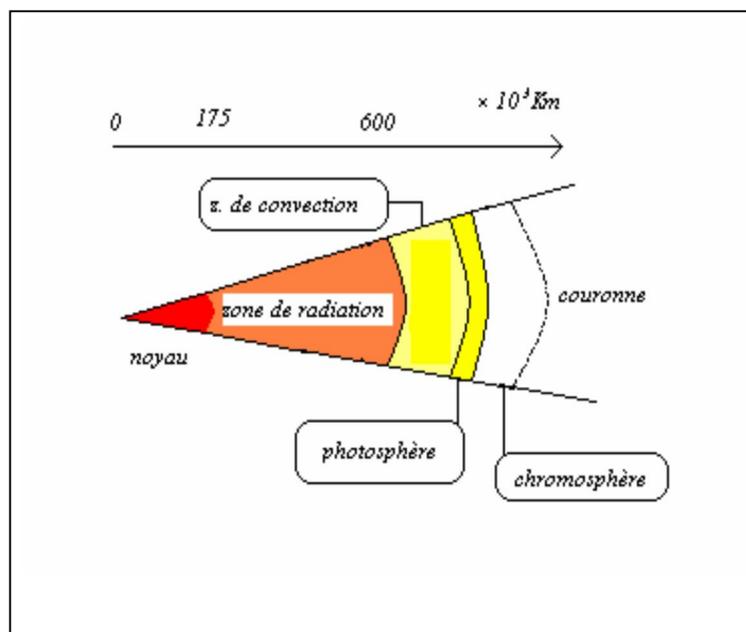


Figure 6: Coupe schématique du soleil [9]

### I-3-1-2 Rayonnement solaire

On appelle rayonnement électromagnétique tout rayonnement provoqué par une excitation quelconque de la matière.

Le rayonnement électromagnétique émis par le soleil couvre une très large gamme de longueur d'onde ; on y retrouve les rayons gamma ( $\lambda \leq 0,03 \text{ nm}$ ), les rayons x ( $0,03 \text{ nm} \leq \lambda \leq 10 \text{ nm}$ ) les rayons ultraviolets ( $10 \text{ nm} \leq \lambda \leq 4.10^2 \text{ nm}$ ) la lumière visible ( $4.10^2 \text{ nm} \leq \lambda \leq 7,8.10^2 \text{ nm}$ ), les infrarouges ( $7,8.10^2 \text{ nm} \leq \lambda \leq 10^6 \text{ nm}$ ), les micro-ondes ( $10^6 \text{ nm} \leq \lambda \leq 10^9 \text{ nm}$ ) et les ondes radio ( $10^9 \text{ nm} \leq \lambda$ ). 99,9% de l'énergie émise par le soleil se situe entre 0,15 eV et 6,20 eV. La puissance émise par le soleil sous forme de rayonnement électromagnétique est évaluée à  $1,8 \times 10^{14} \text{ KW}$ . L'angle solide sous lequel le soleil est vu de la terre est d'environ  $0,8 \times 10^{-4} \text{ sr}$ . Ainsi notre planète intercepte environ les deux milliardièmes du rayonnement émis par le soleil [10]. La **Figure 7** présente le spectre du rayonnement solaire. L'émittance du soleil est assimilable à celle d'un corps noir d'une température d'environ 6.000 K. Cette énergie émise est appelée rayonnement solaire.

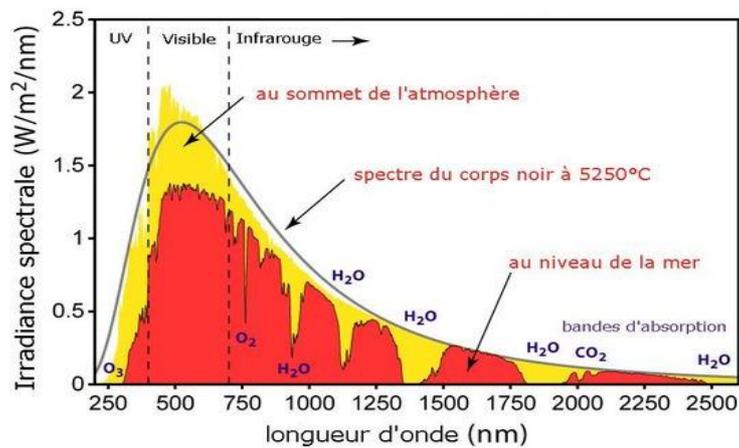
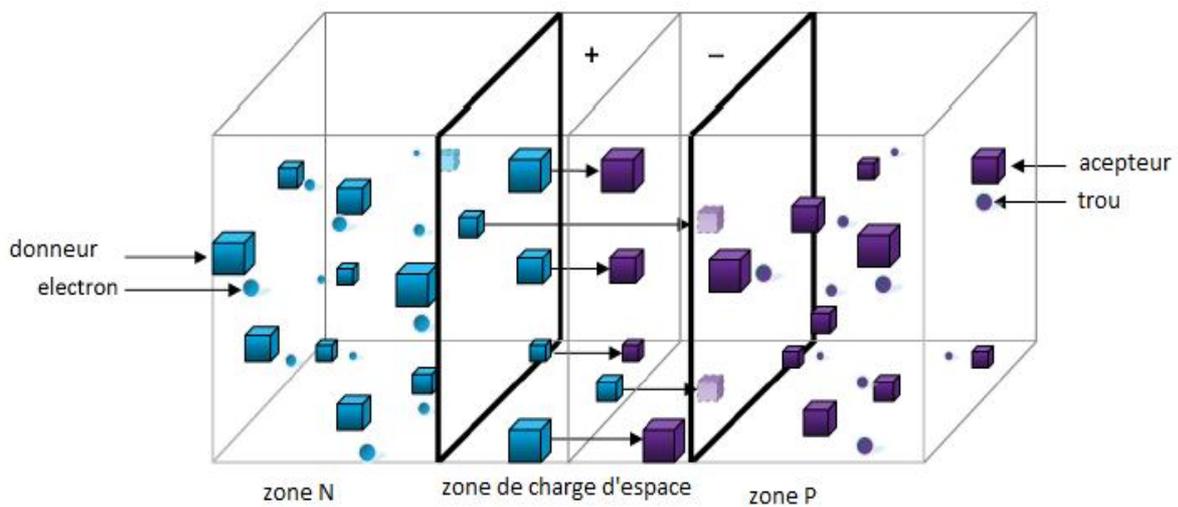


Figure 7 : Spectre du rayonnement solaire[10].

### I-3-1-3 Jonction p-n

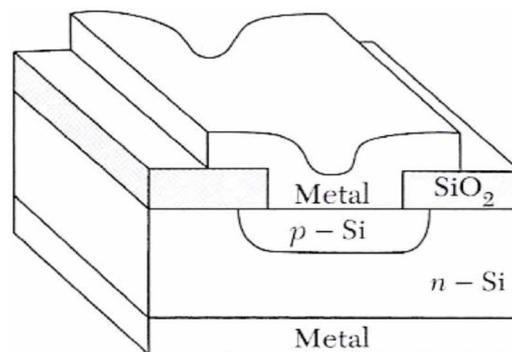
La jonction p-n est l'élément de base de toute l'électronique, elle constitue le module élémentaire dont dépend le fonctionnement d'un grand nombre de dispositifs à semi-conducteurs. Une jonction p-n est constituée de deux zones respectivement dopée p et n et juxtaposées d'une façon supposée abrupte ; c'est-à-dire que la transition de la zone p à la zone n se fait brusquement. Lorsqu'on assemble les deux zones, la différence de concentration entre les porteurs des zones p et n va provoquer la circulation d'un courant de diffusion tendant à égaler la concentration en porteurs d'une zone à l'autre. Les trous de la zone p vont

diffuser vers la zone n laissant derrière eux des atomes ionisés qui constituent autant de charges négatives fixes. Il en est de même pour les électrons de la zone n qui diffusent vers la zone p laissant derrière eux des charges positives fixes. Il apparaît ainsi au niveau de la jonction une zone contenant des charges fixes positives et négatives et dépourvue de porteurs libres. Ces charges créent un champ électrique  $\vec{E}$  qui s'oppose à la diffusion des porteurs majoritaires d'une zone à l'autre de façon à ce qu'un équilibre électrique s'établisse. Dans ces conditions, la répartition des charges, du champ électrique et du potentiel se font tel que représenté par la **Figure 8**. La zone dépeuplée de porteurs mobiles est appelée zone de déplétion ou zone de charge d'espace (ZCE) [11].



**Figure 8 : Jonction p-n et zone de charge d'espace. Les flèches représentent le champ électrique  $\vec{E}$ .**

Une diode à jonction p-n est obtenue en dopant un monocristal semi-conducteur sur une première moitié avec un accepteur (zone p) et sur l'autre moitié avec un donneur (zone n). La frontière entre les deux zones dopées est appelée jonction métallurgique. Les conducteurs électriques et un isolant permettent d'intégrer la diode à un circuit électrique.



**Figure 9 : Schéma d'une diode p-n : la silice sert d'isolant électrique.**

### i - Jonction p-n polarisée en direct

Lorsqu'on relie la zone p au pôle positif d'un générateur et la zone n au pôle négatif, on établit une différence de potentiel positive entre les zones p et n, ce qui diminue l'intensité du champ électrique interne de la jonction. Un plus grand nombre de porteurs majoritaires peuvent franchir la zone de déplétion : la diode laisse passer le courant électrique et se comporte comme un interrupteur fermé. Une autre interprétation du phénomène consiste à considérer que les porteurs majoritaires de chaque zone s'étant recombines lors du contact entre les zones p et n, sont remplacés par ceux provenant du générateur. Les électrons et les trous continueront à se déplacer à travers la diode qui se laisse ainsi traverser par le courant électrique.

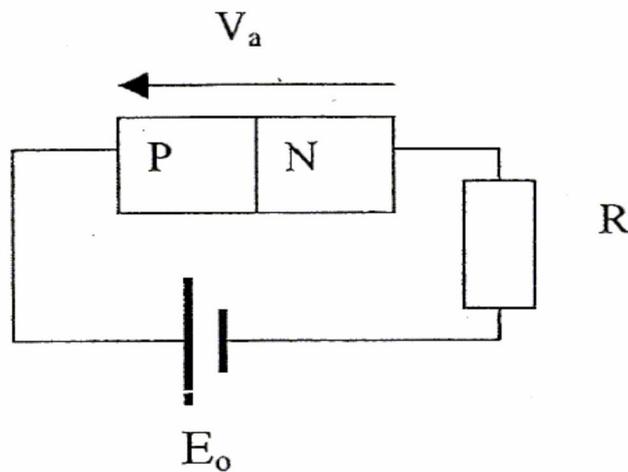


Figure 10a : Jonction p-n en polarisation direct.

### ii - Jonction p-n polarisée en inverse

Lorsqu'on relie la zone p au pôle négatif d'un générateur et la zone n au pôle positif, la tension appliquée produit un champ électrique qui renforce le champ électrique interne de la zone de déplétion, la hauteur de la barrière de potentiel augmente et le nombre de porteurs majoritaires ayant une énergie suffisante pour franchir la ZCE est considérablement réduit ; le courant de diffusion est presque nul et la diode se comporte comme un interrupteur ouvert.

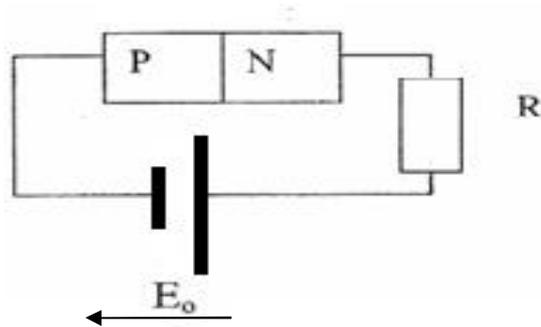


Figure 10b : Jonction p-n en polarisation inverse.

Lorsque la jonction p-n est polarisée en direct, la zone de charge d'espace est considérablement plus petite que lorsque la diode est polarisée en inverse telle que présentée par la **figure 11**.

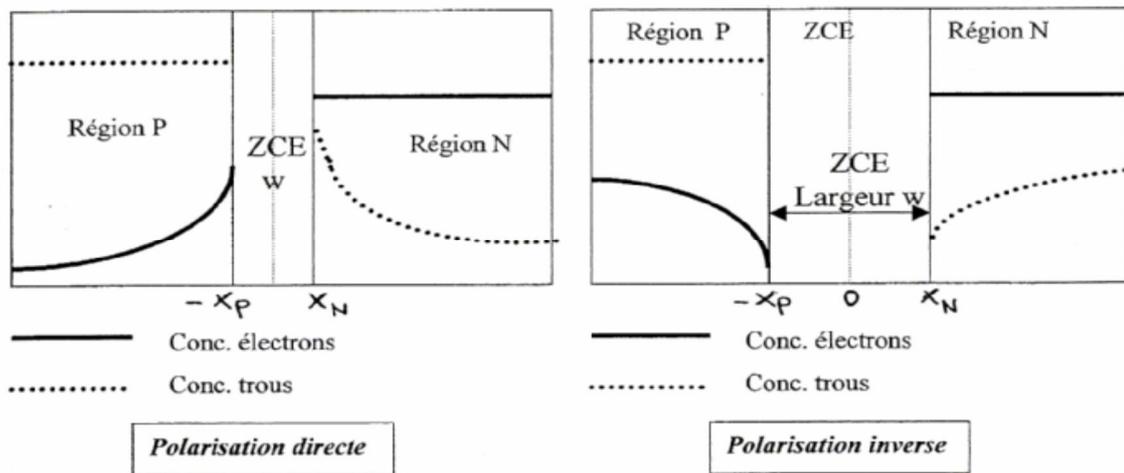


Figure 11 : Largeur de la zone de charge d'espace dans les deux types de polarisation.

Les diodes à jonction p-n ont de nombreuses applications parmi lesquelles se trouvent les photocomposants. Les photocomposants sont des composants dont le principe de fonctionnement est basé sur un échange d'énergie entre la lumière et les porteurs d'un semi-conducteur. Suivant le sens du transfert d'énergie nous distinguerons :

- Les photoémetteurs : les diodes électroluminescentes, les diodes LASER qui convertissent l'énergie électrique en énergie lumineuse.
- Les photorécepteurs : les photodétecteurs qui transforment l'énergie lumineuse en signal électrique et les cellules solaires qui transforment l'énergie lumineuse en énergie électrique. Une cellule solaire est une photodiode, c'est-à-dire une jonction p-n

polarisée inverse, présentant une surface apte à recueillir le rayonnement lumineux et utilisée en générateur de puissance.

### I-3-2 Structure d'une diode photovoltaïque

En plus du matériau absorbeur (capteur de photon) qui constitue le cœur de la diode photovoltaïque, de nombreux autres constituants entrent dans la réalisation de la photopile. Pour ce qui est des photopiles de première génération, la jonction p-n est réalisée à partir du silicium dopé p et du silicium dopé n : on parle d'homojonction. Une grille métallique non corrodable recouvre la couche dopée n et joue le rôle de pole négatif. Une couche conductrice, le plus souvent en aluminium recouvre la couche dopée p et joue le rôle de pole positif. Le silicium étant très réflecteur, un revêtement anti-réflexion est placé au-dessus de la cellule. Enfin une couche de verre protège la cellule.

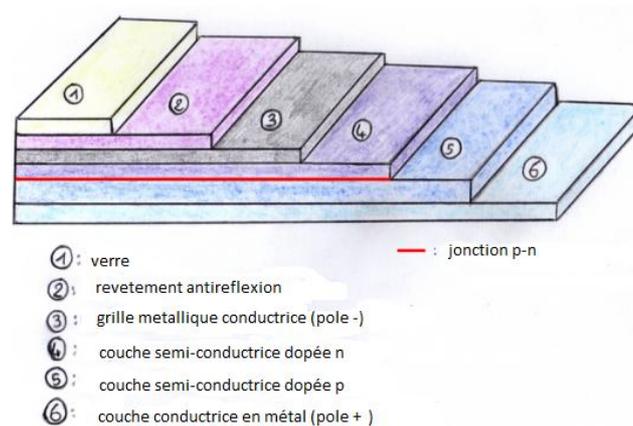
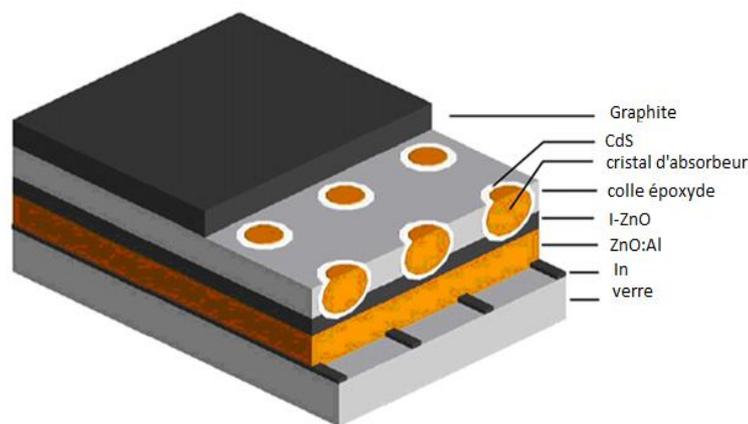


Figure 12 : Structure d'une cellule photovoltaïque au silicium.

Les photopiles de deuxième génération sont des films minces ou des couches de monograins. Le cœur de la cellule est une hétérojonction dont la partie dopée n est presque toujours le cadmium sulfure (CdS) et la partie dopée p est soit le cadmium tellure (CdTe), soit le gadolinium arséniure (GdAs) soit un sulfure ternaire ou quaternaire (CIS, CIGS, CZTS...). Plusieurs structures ont été proposées pour des photopiles de deuxième génération : verre /Mo/CZTS/CdS/ZnO/Al[12] ;verre /Mo/CZTSe/CdS/ZnO /ITO[13] ; verre /Mo/CZTS/CdS/ZnO /Ni-Al [14] ; graphite /CZTSSe/CdS/ZnO [15] Graphite /CIS/CdS/ZnO [16]; PI/Mo/CZTS/CdS/ZnO:Al/grille Al [17].



**Figure 13 : Structure d'une photopile aux monograins [18].**

Qu'il s'agisse des couches minces ou des couches de monograins, le schéma général d'une photopile de deuxième génération est le suivant: support /contact métallique/capteur/tampon/fenêtre.

### **I-3-3 Matériaux entrant dans la fabrication d'une diode photovoltaïque**

#### **I-3-3-1 Matériaux utilisés comme support**

Souvent appelé substrat, le support sert de socle aux éléments qui constituent la diode solaire. Suivant les propriétés mécaniques désirées, plusieurs matériaux peuvent servir de substrat. Bien que le verre soit le support le plus utilisé, les feuilles d'aluminium, d'acier inoxydable, les polyimides, le graphite ont déjà servi comme substrat. Les polyimides offrent leur flexibilité comme avantage et le graphite utilisé pour les couches de monograins assure également la conduction des porteurs de charges libres.

#### **I-3-3-2 Matériaux utilisés pour réaliser le contact métallique**

Le contact métallique est un bon conducteur déposé sur le substrat, il doit être chimiquement et thermiquement stable, être non corrodable et résister à l'oxydation. Le contact métallique sert d'électrode et constitue le pôle positif de la photopile. Le molybdène est l'élément chimique le plus utilisé pour réaliser le contact métallique [12-14,17].

#### **I-3-3-3 Matériaux utilisés pour réaliser la couche tampon**

La couche tampon contient le semi-conducteur dopé n, elle a pour rôle d'assurer un bon contact entre le capteur et le semi-conducteur dopé n. Le cadmium sulfure (CdS) est le semi-conducteur dopé n le plus utilisé. Au-dessus de CdS, une couche de zinc oxyde est déposée par bombardement atomique : la jonction p-n est formée.

#### **I-3-3-4 Matériaux utilisés comme capteur ou absorbeur**

Le capteur est la partie la plus importante d'une photopile de seconde génération : c'est le lieu où se forme l'essentiel des paires électron-trou.

Un matériau pour être utilisé comme capteur dans une diode solaire de deuxième génération doit satisfaire des conditions bien précises, en particulier il doit avoir un grand coefficient d'absorption car il est souhaitable que la lumière soit absorbée à travers une épaisseur de quelques micromètres. La largeur de sa bande interdite doit être comprise entre 1eV et 1,6 eV ceci en vue d'optimiser le rendement photovoltaïque. En prenant comme modèle le silicium, nous pouvons avoir des semi-conducteurs III-V tel que le gallium arséniure et les semi-conducteurs II-VI tel que le cadmium tellurure. Plusieurs autres semi-conducteurs peuvent être formés en substituant dans les semi-conducteurs II-VI une moitié de l'élément du groupe II par un élément du groupe I et l'autre moitié par un élément du groupe III ; On obtient un semi-conducteur I-III-VI dont l'exemple typique est  $\text{CuInS}_2$ . Afin de modifier la largeur de la bande interdite une moitié d'indium peut être remplacée par le gallium ; on obtient  $\text{CuInGaS}_2$ . En remplaçant une moitié de l'élément du groupe III par un élément du groupe II et l'autre moitié par un élément du groupe IV nous obtenons un semi-conducteur I-II-IV-VI dont  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  est un exemple. De toutes les substitutions possibles, peuvent être mises en œuvre celles qui respectent l'environnement, qui sont réalisables à l'échelle industrielle et qui ne nécessitent pas des ressources minérales rares. La **figure 14** présente les semi-conducteurs obtenus par substitutions successives à partir du semi-conducteur II-VI [18].

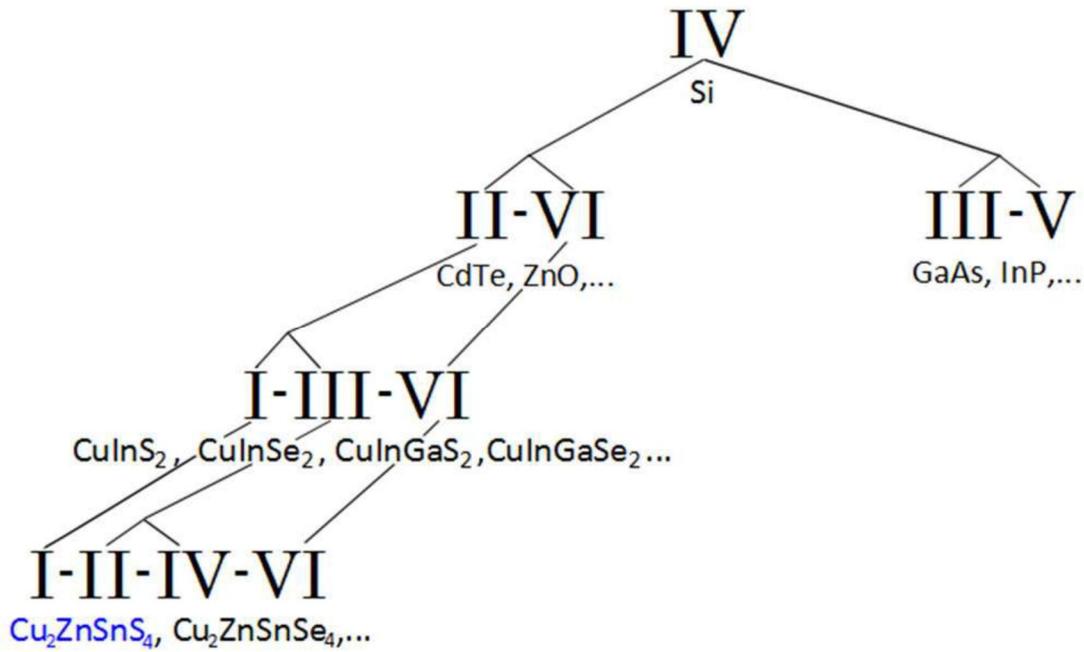


Figure 14 : Semi-conducteurs obtenus par substitutions successives à partir d'un semi- conducteur II-VI.

Les capteurs dopés p non pas par des atomes d'impuretés mais par des défauts intrinsèques sont appelés semi-conducteur intrinsèques dopés p. De tous les capteurs ci-dessus cités, CZTS est celui qui offre le plus de perspectives à long terme.

De nombreux matériaux ont été utilisés comme absorbeurs dans les photopiles de deuxième génération. Quelques-uns de ces derniers, les plus prometteurs, ont retenu notre attention.

#### 4-a Silicium (Si)

Le silicium est l'absorbeur le plus utilisé pour réaliser les photopiles. Une diode solaire au silicium peut être réalisée en utilisant le silicium amorphe, le silicium monocristallin ou le silicium polycristallin. La jonction p-n est réalisée en mettant en contact le silicium dopé n et le silicium dopé p.

#### 4-b CuInS<sub>2</sub> (CIS) et CuInSe<sub>2</sub> (CISE)

CIS et CISE cristallisent dans la structure type chalcopyrite [19]. Ces matériaux sont dotés d'un grand coefficient d'absorption, d'une grande stabilité, des propriétés électriques qui varient très peu avec la stœchiométrie et des performances photovoltaïques stables [16].

Synthétisés comme semi-conducteur de type p, ils peuvent être semi-conducteurs de type n en ajustant la stoechiométrie du matériau [20]. CIS a un gap de 1,52 eV [21] tandis que CISE a un gap de 1,03 eV [22]. Bien que très prometteurs pour la confection des photopiles de deuxième génération, CuInS<sub>2</sub> et CuInSe<sub>2</sub> sont limités par la rareté de l'indium et la toxicité du sélénium.

#### 4-c Cadmium tellurure (CdTe)

Le cadmium tellurure est un semi-conducteur de la famille II-VI qui a la particularité de présenter les deux types de conductivité [23]. CdTe cristallise dans la structure type sphalérite. Avec un gap de 1,56 eV [24], CdTe est un absorbeur simple à synthétiser et facile à déposer en couche mince. Comme la plupart des tellurures, CdTe est d'usage limité, de par sa toxicité.

#### 4-d Etain (IV) cuivre (I) zinc sulfure : Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS)

*Ito et al.* reportent pour la première fois l'effet photovoltaïque dans une hétéro-diode d'étain oxyde et de cadmium et un film de CZTS déposé sur un support en acier inoxydable [25]. Depuis lors, de nombreux travaux ont été effectués pour raffiner la structure cristalline de CZTS, déterminer ses propriétés optiques et optoélectroniques et de nombreuses techniques de synthèse ont été proposées.

##### 4-d-1 Cristallographie de CZTS

La structure cristalline de CZTS a souvent été controversée. En effet, les structures types stannite et kesterite prêtaient à confusion. Que ce soit la structure type stannite ou la structure type kesterite, les deux dérivent de la structure type chalcopyrite CuM<sub>III</sub>(S,Se) en remplaçant une moitié de métal trivalent par un métal bivalent et l'autre moitié par un métal tétravalent. On arrive donc à Cu<sub>2</sub>M<sub>II</sub>M<sub>IV</sub>(S,Se)<sub>4</sub>. Dans la structure type kesterite, les atomes Cu et M<sub>IV</sub> occupent alternativement, le long de l'axe *c* les positions  $z = 0$  et  $z = \frac{1}{2}$  tandis que les atomes Cu et M<sub>II</sub> occupent alternativement les positions  $z = \frac{1}{4}$  et  $z = \frac{3}{4}$ . Dans la structure type stannite M<sub>II</sub> et M<sub>IV</sub> occupent alternativement les positions  $z = 0$  et  $z = \frac{1}{2}$ . Seuls les atomes Cu occupent les positions  $z = \frac{1}{4}$  et  $z = \frac{3}{4}$ .

Un premier groupe d'auteurs a décrit CZTS comme appartenant à la structure type stannite [25-31] et un second groupe [32-37] l'a décrit comme appartenant à la structure type kesterite. Un travail récent, basé sur la diffraction des neutrons, décrit CZTS comme appartenant à la structure type kesterite [38].

D'un point de vue thermodynamique, la différence d'énergie par atome entre la kesterite et la stannite est de quelques milli électronvolts mais la kesterite est thermodynamiquement plus stable que la stannite [39,40]. Aujourd'hui il est communément admis que CZTS cristallise dans la structure type kesterite. Compte tenu de la faible différence d'énergie entre les deux structures, au sein d'un même matériau peuvent coexister la kesterite, la stannite et même une structure partiellement désordonnée [41]. **La figure 15** présente une vue suivant les directions [001] et [010] des structures types kesterite, stannite et la structure type kesterite partiellement désordonnée.

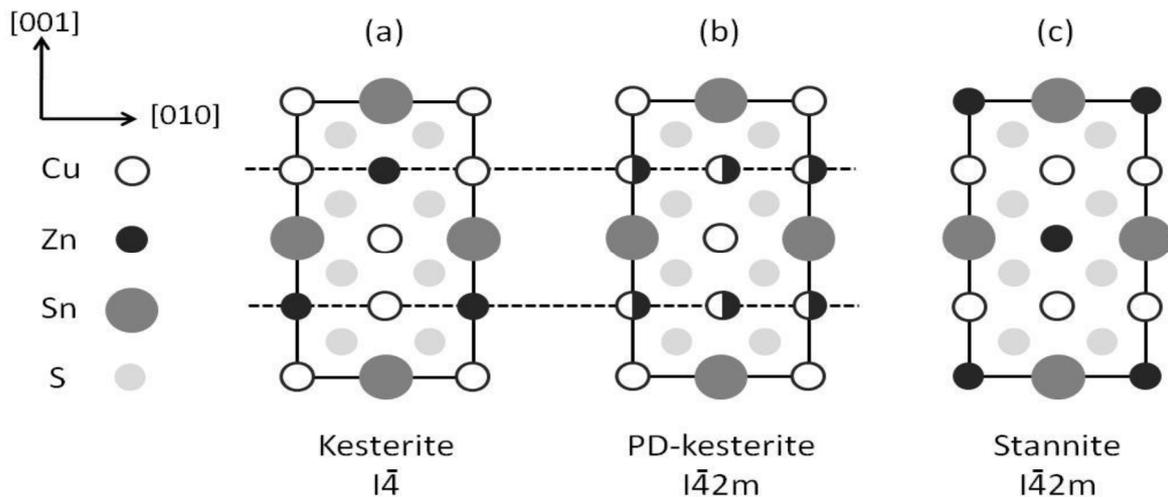


Figure 15 : Structures cristallines (a) Kestérite, (b) Kestérite partiellement désordonnée, (c) Stannite.

#### 4-d-2 Description de la structure type kesterite pour $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  cristallise dans le système quadratique et son groupe d'espace est  $I\bar{4}$  [42]. Les sommets de la maille sont occupés par les ions  $\text{Cu}^+$ , les ions  $\text{S}^{4-}$  occupent tous les huit sites tétraédriques. Le long de l'axe  $c$ , les ions  $\text{Sn}^{4+}$  occupent les quatre positions  $z = \frac{1}{2}$  et les centres des faces d'aire  $a^2$ . Les ions  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Zn}^{2+}$  occupent alternativement les positions  $z = \frac{1}{4}$  et  $z = \frac{3}{4}$  sur les faces d'aire  $a \times c$ . Le **tableau II** présente les positions des atomes des différents éléments dans la structure ainsi que les notations de Wyckoff [43].

Tableau II : Positions des atomes des différents éléments dans la Kestérite ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ).

Kestérite ( $I\bar{4}$ )		
Atomes	Notation de Wyckoff	Position
Cu	2a	(000)
Sn	2b	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$
Cu	2c	$(0\frac{1}{2}\frac{1}{4})$
Zn	2d	$(\frac{1}{2}0\frac{1}{4})$
S	8g	(x y z)

On peut considérer les sommets de la maille comme étant occupés par les ions  $\text{Sn}^{4+}$  et par simple alternance, on retrouve les positions des ions  $\text{Cu}^+$  ; celles des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{S}^{4-}$  restant inchangées. La **figure 16** présente la structure cristalline de la kestérite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

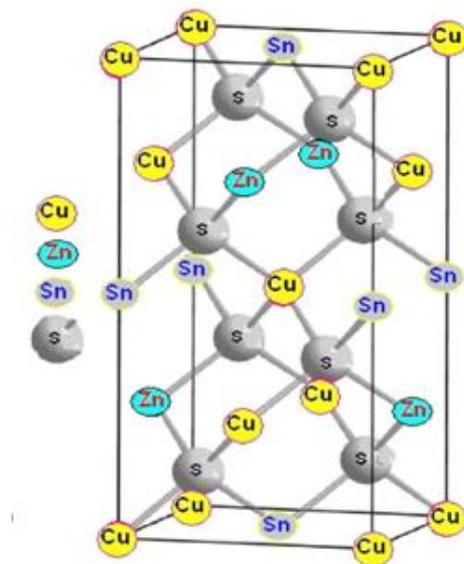


Figure 16 : Structure cristalline de la kestérite ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ).

#### 4-d-3 Défauts de structure dans $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Les défauts de structure déterminent le dopage intrinsèque, la valeur du gap d'énergie et les propriétés de recombinaison dans les diodes photovoltaïques. A ce jour, tous les travaux scientifiques décrivent CZTS comme un semi-conducteur intrinsèque de type p ; ce qui implique un type de défauts de structure [44]. CZTS renferme les cations  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$ , les défauts de structure envisagés sont :

- Une vacance de l'ion  $\text{Cu}^+$  notée  $V_{\text{Cu}}$
- Un ion  $\text{Cu}^+$  qui occupe la place d'un ion  $\text{Zn}^{2+}$ : on parle d'un antisite  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$
- Un ion  $\text{Cu}^+$  qui occupe la place d'un ion  $\text{Sn}^{4+}$ : on parle d'un antisite  $\text{Cu}_{\text{Sn}}$

La formation de  $\text{Cu}_{\text{Sn}}$  est quasi improbable à cause de la grande différence de taille entre l'ion  $\text{Cu}^+$  et l'ion  $\text{Sn}^{4+}$  en plus de la différence notoire des structures électroniques.  $V_{\text{Cu}}$  semble être le défaut intrinsèque le plus probable en référence à  $\text{CuInS}_2$ ; Cependant la différence de valence entre  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Zn}^{2+}$  est égale à +1 tout comme la différence due à la vacance du cuivre, ce qui met en concurrence  $V_{\text{Cu}}$  et  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ . Les calculs théoriques montrent que l'énergie de formation de  $V_{\text{Cu}}$  est de 0,57 eV alors que celle de  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  est inférieure à 0,01 eV [45]. Dans CZTS  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  est le défaut de structure le plus favorable. La formation de  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  implique la synthèse de CZTS dans un domaine riche en cuivre, ce qui en pratique donne des cellules photovoltaïques de faible rendement. Le domaine pauvre en cuivre et riche en zinc est souvent recommandé pour améliorer le rendement des photopiles [45,46]. Les investigations par photoluminescence à basse température confirment que les CZTS utilisés pour des applications photovoltaïques sont pauvres en cuivre et fortement compensés en zinc [47-49].

#### 4-d-4 Propriétés optoélectroniques de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

CZTS est un semi-conducteur de type p avec un coefficient d'absorption de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  [25]. Autrement dit, une épaisseur d'un micromètre de ce matériau absorbe 99% de la lumière incidente. Les études fondamentales sur le gap de CZTS sont très limitées. La valeur  $E_g$  du gap de CZTS est généralement obtenue par extrapolation à partir des mesures d'absorption UV-visible. Les valeurs rapportées pour les films minces se resserrent aujourd'hui autour de 1,5 eV [12, 17,50-54]. Les mesures faites sur des couches de monograins de CZTS donnent des valeurs de  $E_g$  qui varient de 1,45 eV à 1,51 eV [55]. Les variations Dans les valeurs du gap de CZTS trouvent une explication dans la méthode de mesure. Les procédés d'élaboration du film mince ou de la couche de monograins, la composition chimique du matériau ont une influence notable sur la valeur de  $E_g$ . Des calculs théoriques ont permis de trouver des valeurs de  $E_g$  pour CZTS qui s'étalent de 1,49 eV à 1,56 eV lorsqu'on considère la structure type kesterite et de 1,30 eV à 1,42 eV lorsqu'on considère la structure type stannite. La structure kesterite partiellement désordonnée donne des valeurs de  $E_g$  qui sont très proches de celles de la kesterite [40, 56,57].

#### 4-d-5 Influence des écarts à la stœchiométrie dans $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

La formation de CZTS avec les antisites  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  nécessite une composition riche en cuivre et pauvre en zinc, or le rendement photovoltaïque impose que les CZTS soient pauvres en cuivre et riche en zinc bien que la précipitation du zinc sulfure reste à éviter. Les composés désirés pour des diodes photovoltaïques auront des paires  $[\text{Cu}_{\text{Zn}^+} \text{Zn}_{\text{Cu}}]$  qui induisent une auto compensation [12]. Il en découle des composés qui présentent des écarts à la stœchiométrie 2:1:1:4. Partant des proportions 2:1:1:4 de métaux et de soufre, *Min-Ling et al.* ont obtenu par réaction à l'état solide CZTS de formule  $\text{Cu}_{2,1}\text{Zn}_{0,9}\text{SnS}_4$  [58]. Ce composé est riche en cuivre et pauvre en zinc ce qui entraîne une diminution des paramètres de maille. La valeur trouvée pour  $E_g$  est 1,49 eV. *Shannon et al.* partant d'un mélange stœchiométrique obtiennent des nanocristaux de CZTS de forme sphérique et triangulaire et de formules  $\text{Cu}_{2,0}\text{Zn}_{1,0}\text{Sn}_{1,1}\text{S}_{3,9}$  et  $\text{Cu}_{1,9}\text{Zn}_{1,2}\text{Sn}_{1,0}\text{S}_{3,9}$  [59, 60]. Ces nanomatériaux ont des valeurs  $E_g$  égale à 1,45 eV pour le premier composé et  $E_g$  égale à 1,52 eV pour le composé riche en zinc. Le composé riche en zinc présente un coefficient d'absorption plus grand que l'autre. *Tatsuya et al.* reportent la synthèse des nano sphères de CZTS dont le diamètres est compris entre 3 nm et 10 nm et de composition  $\text{Cu}_{2,0}\text{Zn}_{1,04}\text{Sn}_{0,96}\text{S}_4$  et  $\text{Cu}_{1,96}\text{Zn}_{0,92}\text{Sn}_{1,12}\text{S}_4$  [61]. Ces nanoparticules ont une valeur  $E_g$  égale à 1,50 eV. *Miyamoto et al.* synthétisent par la voie sol-gel-sulfurisation, des films minces de CZTS de compositions  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  et  $\text{Cu}_{1,87}\text{Zn}_{1,15}\text{SnS}_4$  dont les propriétés varient avec la composition chimique du matériau [62]. Le film avec le ratio atomique 2:1:1:4 présente un pic de photoluminescence qui s'étale de 1,10 eV à 1,40 eV alors que celui du composé riche en zinc et pauvre en cuivre s'étale de 1,10 eV à 1,45 eV. La recombinaison des paires électron-trou nécessite une énergie d'activation de 39 MeV pour le composé stœchiométrique et de 59 MeV pour l'autre composé.

Les écarts à la stœchiométrie influencent considérablement les propriétés optoélectroniques de CZTS et permettent par un ajustement convenable d'optimiser le rendement photovoltaïque d'une photopile.

#### 4-d-6 Phases secondaires détectées lors de la synthèse de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Le domaine d'existence de CZTS stœchiométrique est très étroit tel que présenté par la **figure 17** [63]. Ce composé reste donc difficile à obtenir et son intérêt est réduit car les écarts à la stœchiométrie jouent un rôle important dans les propriétés optoélectroniques.

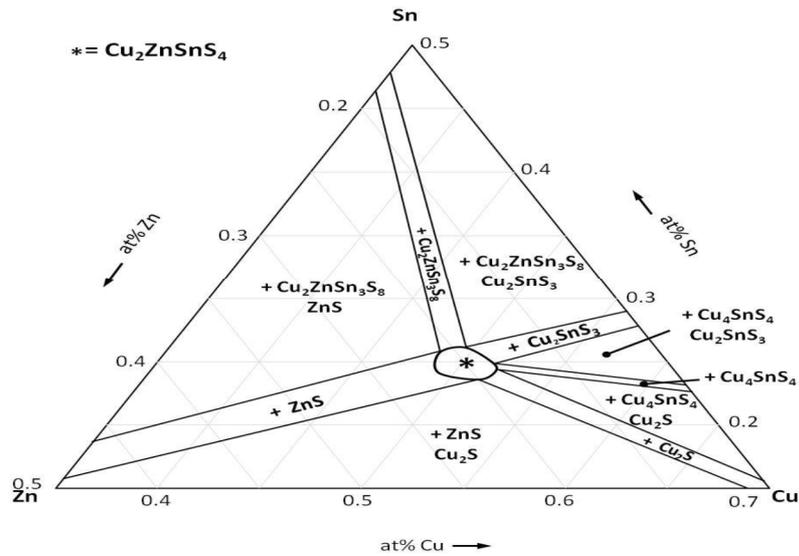


Figure 17 : Diagramme de phase ternaire du système Cu-Zn-Sn. (Une proportion de 50% de soufre est supposée).

En dehors de la zone étroite d'existence de CZTS pur, de nombreuses autres phases sont susceptibles de se former. Suivant le domaine riche ou pauvre en cuivre, riche ou pauvre en zinc et riche ou pauvre en étain présenté par la **figure 18**[64], les phases ci-dessous énumérées peuvent se former :

### i- Les cuivres Sulfures : $Cu_{2-x}S$

Les cuivres sulfures sont susceptibles de se former aussi bien dans la région riche en cuivre que dans les régions pauvre en zinc et pauvre en étain. Ces phases sont fortement dopées par les défauts intrinsèques si bien qu'elles se comportent comme des métaux [65,66]. Leur grande conductivité électrique réduit la résistance de shunt et amenuise ainsi le courant électrique à l'extérieur de la photopile. La faible valeur du gap des cuivres sulfures diminue la valeur  $V_{co}$  de la cellule photovoltaïque. Les phases conductrices à l'intérieur de la diode photovoltaïque constituent un réel problème car elles favorisent la recombinaison des paires électron-trou.

### ii- L'étain (IV) bisulfure: $SnS_2$

L'étain (IV) bisulfure est un semi-conducteur de type n avec un gap de 2,2 eV [67]. Cette phase secondaire peut agir comme un isolant ; en grande quantité,  $SnS_2$  peut former une

seconde diode avec une polarité opposée à celle de CZTS et agir comme une barrière pour les porteurs de charges ; ceci aura pour effet de réduire le facteur de forme de la diode solaire.

### iii-Le zinc sulfure : ZnS

Le zinc sulfure est une phase secondaire que l'on peut rencontrer aussi bien dans la région riche en zinc que dans les régions pauvre en cuivre et pauvre en étain. Avec un gap de 3,54 eV, ZnS peut être considéré comme un isolant qui réduira l'aire des porteurs de charges. ZnS cristallise dans les structures types sphalérite et wurtzite avec des gaps respectifs de 3,54eV et 3,68 eV [68]. Ces structures sont très proches de celle de CZTS et ne peuvent pas aisément être distinguées de celle-ci par diffractométrie des rayons x.

### iv- L'étain (IV) cuivre (I) sulfure: $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ (CTS)

CTS est une phase secondaire qui se forme dans la région pauvre en zinc. CTS présente des propriétés métalliques qui le rendent très nocif pour les diodes photovoltaïques [69]. Cette phase ne peut être aisément différenciée de CZTS par diffractométrie des rayons x.  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  présente deux formes polymorphiques : la forme cubique à haute température ( $t > 400^\circ\text{C}$ ) et la forme tétragonale à basse température ( $t < 400^\circ\text{C}$ ).

La spectroscopie Raman nous apporte des compléments d'informations sur ces phases, en effet le spectre Raman de ZnS présente un pic à  $348\text{ cm}^{-1}$  et celui de  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  présente un pic à  $476\text{ cm}^{-1}$  [70]. Le spectre Raman de CTS basse température présente des pics à  $336\text{ cm}^{-1}$  et  $351\text{ cm}^{-1}$  tandis que celui de CTS haute température présente des pics à  $303\text{ cm}^{-1}$  et  $355\text{ cm}^{-1}$  [71]. Sur le spectre Raman de CZTS on observe des pics à  $338\text{ cm}^{-1}$ ;  $287\text{ cm}^{-1}$  ;  $352\text{ cm}^{-1}$  ;  $351\text{ cm}^{-1}$  et  $368\text{ cm}^{-1}$  [48]. Au vue de ces données de la littérature, il est possible de déceler par spectroscopie Raman la présence des sulfures binaires, de CTS haute température, de confirmer la présence de CZTS mais pas d'exclure radicalement la formation de ZnS et de CTS tétragonale. En plus des phases ci-dessus citées, le diagramme de phase de la **figure 17** indique la formation possible de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_8$  et  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  qui se trouvent dans des régions du diagramme de phase ou CZTS n'est pas attendu. Pour cette raison ces deux phases n'ont pas fait l'objet d'une attention particulière.

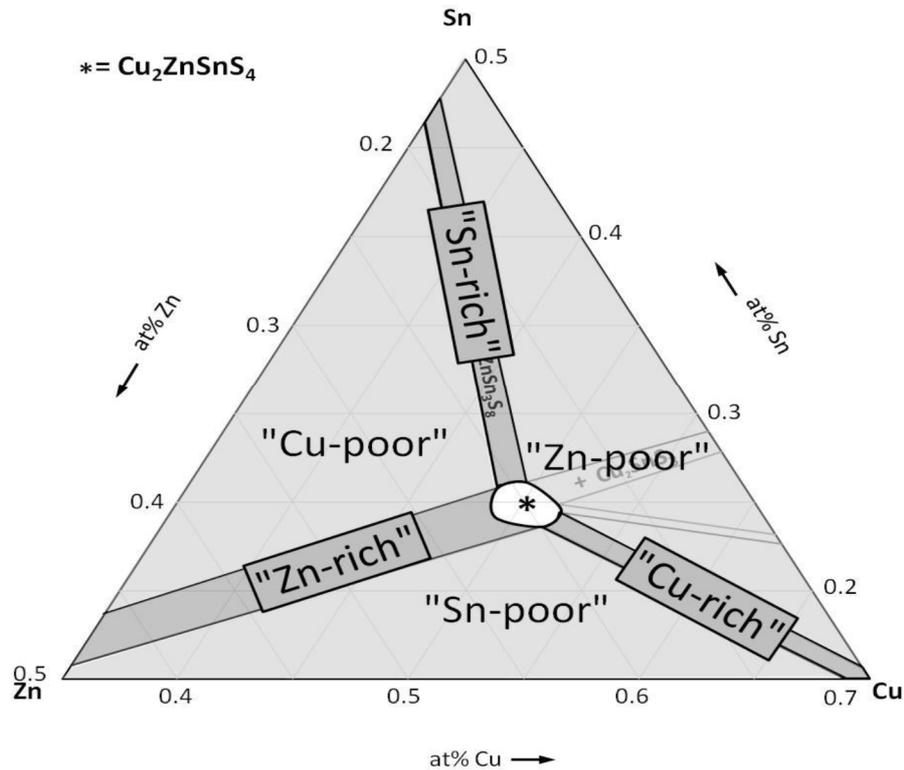
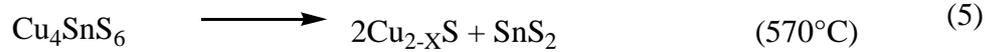
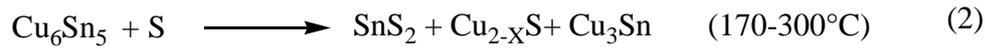


Figure 18: Diagramme de phase ternaire Cu-Zn-Sn avec les différents domaines de composition.

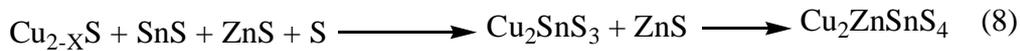
#### 4-d-7 Mécanismes de cristallisation de CZTS

Il n'existe à ce jour aucun mécanisme réactionnel de cristallisation de CZTS qui soit applicable à toutes les techniques de synthèse de ce matériau, en effet CZTS peut être obtenu à partir des précurseurs métalliques, des sulfures binaires et des sels des métaux de transition cependant des espèces intermédiaires qui favorisent ou qui inhibent la formation de CZTS ont été répertoriées et suivant la technique de synthèse quelques mécanismes réactionnels ont été proposés.

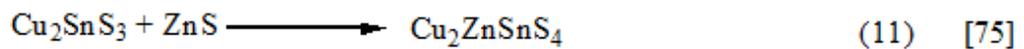
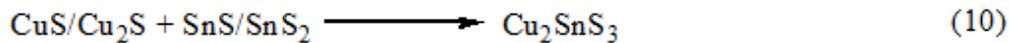
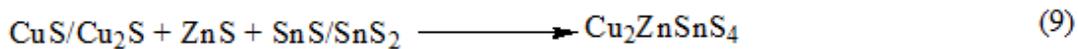
*Schurr et al.* ont suivi par DRX la formation des espèces intermédiaires durant le recuit des précurseurs Cu et Sn sulfurisés [72]. Il ressort de leurs travaux que la transformation incomplète des sulfures binaires durant le recuit peut conduire à la formation des composés indésirables pour la cristallisation de CZTS. L'espèce intermédiaire  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  favorise la formation de CZTS alors que l'intermédiaire  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  l'inhibe. Les mêmes auteurs mettent en évidence la formation des espèces  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  et  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  [73]. Ils proposent la séquence réactionnelle suivante :



*Weber et al.* ont investigué par In situ EDXRD la formation d'un film mince de CZTS et il ressort de leurs travaux que CuS est le sulfure binaire qui diffuse le plus rapidement [74]. À haute température, CuS se transforme en  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  pendant que l'étain sulfure cristallise pour former  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ . La décomposition de  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  à  $400^\circ\text{C}$  accélère celle de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  qui induit la formation de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Ils proposent la séquence suivante :



*Hergert et al.* ont utilisé le modèle cristallographique pour prévoir deux voies parallèles de cristallisation de CZTS à partir des sulfures binaires et ont proposé la séquence réactionnelle suivante :



Les séquences réactionnelles proposées montrent toutes que la formation de l'intermédiaire  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  est une étape importante dans la cristallisation de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

#### 4-d-8 Techniques de synthèse de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  peut être synthétisé par réaction à l'état solide, dans un sel fondu, en solution ou sous forme de films minces.

### a) Synthèse par réaction à l'état solide

*Min-Ling et al.* ont synthétisé CZTS par réaction à l'état solide partant du cuivre, du zinc, de l'étain et du soufre pulvérulent. Le mélange réactionnel est chauffé à 923 K dans un tube en quartz sellé sous vide ( $P \leq 1 \text{ Pa}$ ). Le chauffage se fait à la vitesse de 0,5 K / min durant quarante-huit heures. Le produit obtenu après cette étape est moulu, sellé sous vide dans un tube en quartz et chauffé à 1123 K pendant quatre-vingt-seize heures [58]. *Schorr et al.* obtiennent aussi CZTS par réaction à l'état solide [38].

### b) Synthèse en solution

*Kameyama et al.* synthétisent des nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  à partir des acétates des métaux et du soufre pulvérulent dans une solution chaude d'oléylamine sous atmosphère inerte d'azote [61]. *Shannon et al.* obtiennent des nanocristaux de CZTS à partir du cuivre (II) acétylacetone, du zinc acétate, de l'étain (II) acétate et de la poudre de soufre dans une solution chaude d'oléylamine et sous atmosphère inerte [59,60].

### c) Synthèse dans un sel fondu

L'utilisation des sels fondus comme milieu de cristallisation permet d'obtenir des monograins de CZTS dont la taille est déterminée par la durée du chauffage. L'équipe du professeur Mélikov excelle dans cette technique. *Timmo et al.* partant des sulfures binaires de cuivre de zinc et d'étain, synthétisent CZTS dans le potassium iodure à 1000 K. Les tailles des monograins et leur forme sont déterminées par la température, la durée de cristallisation isotherme et un 'leaching' qui suit la cristallisation [56]. Les monograins de CZTS obtenus permettent de réaliser des couches minces de monograins de CZTS [76].

### d) Fabrication des films minces

Les techniques de synthèse des films minces ont considérablement progressées ces dernières années. De nombreuses techniques ont ainsi été mises en œuvre et perfectionnées. Ces techniques peuvent être classifiées en trois groupes :

#### ❖ Fabrication des films minces sous atmosphère inerte

*Ito et al.* reportent pour la première fois, le dépôt d'un film mince de chalcogénures quaternaires sous atmosphère d'argon par bombardement atomique ou 'sputtering' [25]. *Zhang et al.* améliorent la technique en associant au procédé un champ magnétique qui canalise les électrons et les ions, accélérant ainsi le processus [29]. L'équipe du professeur Katagiri perfectionne la technique en développant la 'RF co-sputtering' qui permet de déposer en films minces aussi bien les conducteurs que les matériaux isolants [33].

#### ❖ Fabrication des films minces sous atmosphère ambiant

*Scragg et al.* développent avec succès l'électrodéposition [77]. La résistance série très élevée du film ( $10 \Omega\text{cm}^2$ ) limite la technique. *Haraki et al.* améliorent l'électrodéposition en recouvrant le molybdène d'une couche de palladium [78]. *Scragg et al.* accroissent le rendement de la diode obtenue par électrodéposition en utilisant la technique RDE et en éliminant les phases riches en cuivre par un 'etching' au potassium cyanure [79]. *Schurr et al.* [73], *Chan et al.* [55] développent d'autres techniques de dépôt de films minces par voies électrolytiques. *Nakayama et al.* explorent avec succès la 'spray pyrolysis' pour réaliser des films minces de chalcogénures quaternaires [80]. *Kumara et al.* améliorent la technique [81].

#### ❖ Fabrication des films minces par la technique de dépôt d'encre

*Tanaka et al.* préparent un film mince de CZTS par la technique sol-gel. Après déposition, le film mince est sulfurisé à  $500^\circ\text{C}$  sous atmosphère de diazote et d'hydrogène sulfure à 5%. Le film mince obtenu a une composition proche de la stœchiométrie mais est légèrement pauvre en soufre [82]. Les mêmes auteurs perfectionnent la technique [83,84]. *Zhou et al.* déposent des films minces de CZTS par la technique 'screen-printing' [17].

Aujourd'hui, les dépôts de films minces permettent de réaliser les photopiles les plus performantes, mais les couches de monograins offrent une simplicité de mise en œuvre, une reproductibilité de la méthode, des coûts de mise en œuvre abordables, une amélioration de la qualité du matériau, l'utilisation des monocristaux, une répartition uniforme du dopant et une étroitesse de la granulométrie. Ces avantages contrastent avec le rendement photovoltaïque d'où l'intérêt plus accru que nous manifestons pour la synthèse des monograins de CZTS.

#### I-3-3-5 Matériaux utilisés pour réaliser la fenêtre

La fenêtre est faite d'une couche transparente d'oxyde conducteur. Le zinc oxyde fortement dopé à l'aluminium est le plus souvent utilisé. Cette couche permet l'absorption d'un maximum de photons incidents et assure le transport des porteurs de charges libres d'où le dopage à l'aluminium qui améliore la conductivité électrique [18]. D'autres matériaux tels que l'étain (II) indium oxyde [13], l'alliage nickel-aluminium [19] ont aussi permis de réaliser des fenêtres.

Habituellement, un dispositif anti-réflexion recouvre la surface de la cellule et un revêtement réfléchissant tapisse le bas de la diode. Ces dispositifs ont pour rôle d'accroître la quantité de photons absorbés par la photopile.

### I-3-4 Principe de fonctionnement d'une diode photovoltaïque

Lorsque la jonction p-n est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite du semi-conducteur communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction et laisse aussi un trou capable de se mouvoir ; il se crée ainsi un grand nombre de paires électrons-trous. Les porteurs de charges libérés dans la zone de charge d'espace et dans son voisinage direct sont entraînés par le champ électrique de la jonction. Ainsi, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p via les connexions extérieures, donnant lieu à une différence de potentiel : le courant électrique circule [85].

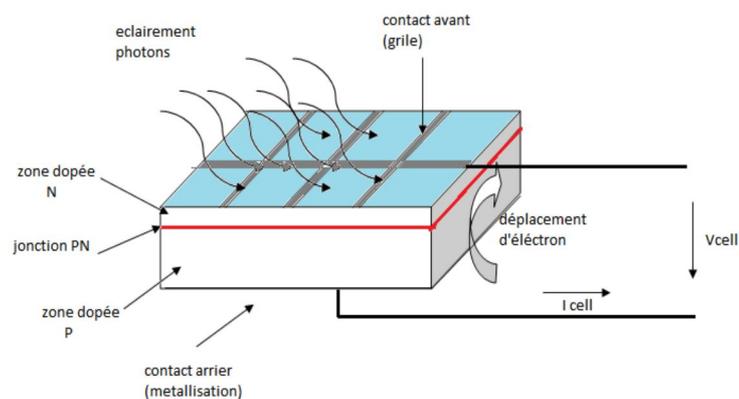


Figure 19 : Schéma descriptif d'une photopile.

#### I-3-4-1 Différents types de diodes photovoltaïques

En fonction du développement technologique, nous distinguerons trois générations de cellules photovoltaïques :

- la première génération : les cellules photovoltaïques de première génération sont basées sur une seule jonction p-n et utilisent le silicium sous forme cristallisé ou amorphe comme semi-conducteur. Leur production reste très onéreuse.
- la deuxième génération : les couches minces constituent la deuxième génération de technologie photovoltaïque. Les semi-conducteurs utilisés sont le silicium, les chalcogénures binaires, ternaires et quaternaires.
- La troisième génération : plusieurs concepts sont envisagés pour mettre sur pied des cellules photovoltaïques de troisième génération à rendement accru. Parmi ces

concepts, les plus en vue sont les cellules à concentration, l'utilisation des photons à basse énergie, les cellules à électrons chauds, la conversion des photons etc. [86].

### I-3-4-2 Pertes d'énergie dans une diode photovoltaïque

Les pertes d'énergie dans une diode photovoltaïque ont des causes diverses. Pour mieux les expliquer il convient de présenter le circuit électrique équivalent à une diode photovoltaïque.

#### 2-a Circuit électrique équivalent à une diode solaire

Parmi les matériaux qui entrent dans la réalisation d'une photodiode, certains sont des conducteurs d'autres des semi-conducteurs ou des isolants. Ces matériaux sont plus ou moins résistants au passage du courant électrique.

Les conducteurs utilisés pour assurer les connexions font intervenir une résistance appelée résistance série souvent notée  $R_s$ . La résistance série est liée à l'impédance des électrodes et du matériau.  $R_s$  entraîne des pertes résistives au sein de la photopile ; du fait de  $R_s$ , la tension aux bornes de la jonction p-n est différente de la tension aux bornes de la photopile. Pour limiter l'influence de  $R_s$ , sa valeur doit idéalement être le plus faible que possible.

La résistance parallèle ou résistance de shunt  $R_{SH}$  correspond à une résistance de fuite entre les zones n et p de la jonction. Il en résulte qu'une partie du courant photo- généré sera dérivée par  $R_{SH}$  et ne pourra être délivrée à la charge. Pour limiter l'influence de  $R_{SH}$  sa valeur doit être le plus élevée possible [87].

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire le circuit électrique équivalent d'une photopile à jonction p-n [88]. La description la plus simple est représentée par la **figure 20**.

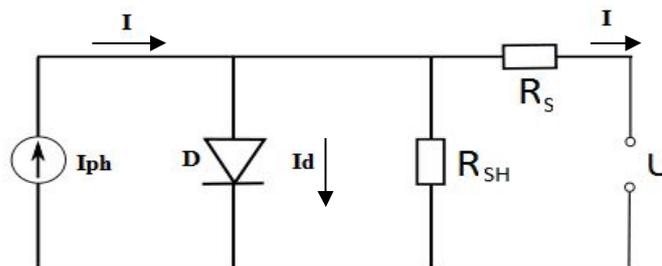


Figure 20 : Circuit électrique équivalent d'une diode solaire à jonction p-n.

- Le générateur de courant (**I<sub>ph</sub>**) : délivre le courant I<sub>ph</sub> correspondant au courant photo- généré
- La diode (**D**) : modélise la jonction p-n
- La résistance série (**R<sub>s</sub>**) : modélise les pertes résistives au sein de la photopile
- La résistance de shunt (**R<sub>SH</sub>**) : correspond à une résistance de fuite entre les deux zones n et p de la jonction

## 2-b Pertes optiques

On désigne sous l'appellation de pertes optiques tous les processus qui empêchent aux photons incidents de produire des paires électron-trou.

- ❖ la réflexion : la surface réceptrice de la diode solaire n'étant pas parfaitement noire, une partie de la lumière incidente est réfléchi.
- ❖ l'ombrage : principalement due aux grilles métalliques qui recouvrent la surface de la cellule, il est responsable de 5 à 15% des pertes dans une diode photovoltaïque au silicium [89]. Les cellules photovoltaïques à films minces ne présentent pas ces recouvrements mais ont des pertes dues aux oxydes conducteurs transparents (OCT) qui ne sont pas parfaitement transparents.
- ❖ la transmission : les photons qui transportent une énergie inférieure au gap du matériau semi-conducteur utilisé, ne produisent pas des paires électron-trou mais sont transmis.

## 2-c Pertes par recombinaisons

Les imperfections dans la cellule solaire peuvent entraîner la recombinaison des porteurs de charge. Les porteurs de charge recombinés entraînent une diminution du courant à l'extérieur de la cellule. Les imperfections à l'origine des recombinaisons sont appelées pièges et comme pièges, nous pouvons citer les atomes d'impuretés dont le gap se trouve au milieu de la bande interdite du semi-conducteur, les joints de grains et les précipités. Les recombinaisons dans la zone de déplétion diminuent aussi la puissance disponible.

## 2-d Réchauffement de la diode solaire

Les photons transportant une énergie supérieure au gap de la cellule peuvent en plus de générer une paire électron-trou, dissiper leur excédant d'énergie sous forme de chaleur et

entraîner le réchauffement de la cellule ; l'ionisation qui en découle inhibe la production ultérieure des porteurs de charge.

## 2-e Pertes électriques

La résistance interne du matériau utilisé pour confectionner la diode solaire et celle des connexions électrique (résistance de série) et la résistance à travers la jonction et celle due aux défauts du matériau (résistance en parallèle ou de shunt) contribuent à la diminution du rendement de la cellule photovoltaïque.

### I-3-5 Caractéristiques électriques d'une diode photovoltaïque

Le comportement électrique d'une cellule photovoltaïque peut être étudié à travers quatre principales grandeurs :  $I_{cc}$  ;  $V_{co}$  ;  $I_m$  et  $V_m$ . De ces grandeurs peuvent être déterminés le facteur de forme (FF) et le rendement de la cellule solaire ( $\eta$ ).

#### I-3-5-1 Courant de court-circuit : $I_{cc}$

Le courant de court-circuit définit la quantité de paires électron-trou créés et qui traverse la jonction sans recombinaison entre les longueurs de diffusion des électrons et des trous.

#### I-3-5-2 Tension en circuit ouvert : $V_{co}$

La tension en circuit ouvert c'est la tension pour laquelle la diode à l'obscurité ( $I=0$  A) fournit un courant égal au courant de court-circuit [88].

#### I-3-5-3 Point de fonctionnement: $P_m (V_m ; I_m)$

La puissance maximale d'une cellule photovoltaïque éclairée est la grandeur essentielle permettant d'évaluer sa performance. Elle est donnée par la relation :  $P_m = I_m V_m$ .  $I_m$  et  $V_m$  sont appelés respectivement courant maximal et tension maximale. Le facteur de forme (FF) se définit comme le rapport entre la puissance maximale et le produit  $I_{cc} V_{co}$ . Il est donné par la relation :  $FF = \frac{I_m V_m}{I_{cc} V_{co}}$

Le facteur de forme, dont la valeur est comprise entre 0 et 1, qualifie la forme plus ou moins rectangulaire de la caractéristique  $I = f(V)$  de la cellule solaire. La valeur idéale du FF est 1, mais généralement elle est comprise entre 0,60 et 0,85.

Les grandeurs caractéristiques d'une cellule solaire sont sommables en une seule qui est le rendement  $\eta$  de la cellule solaire.  $\eta$  se définit comme le rapport entre la puissance maximale produite par la cellule solaire et la puissance du rayonnement solaire incident ( $P_i$ ) [88].

$$\eta = \frac{I_m V_m}{I_{cc} V_{co}} = FF \frac{I_{cc} V_{co}}{P_i} = \frac{I_m V_m}{P_i}$$

Sans illumination, la caractéristique courant-tension d'une photopile est identique à celle d'une diode à jonction p-n polarisée directe. Lorsque la diode est éclairée et commence à produire le courant électrique, les valeurs négatives de courant électrique sont enregistrées, le déplacement de la courbe  $I=f(V)$  vers le bas est d'autant plus important que l'intensité lumineuse est grande. La **figure 21** présente les courbes  $I=f(V)$  d'une photopile à l'obscurité et sous éclairage ainsi que les différents paramètres électriques d'une photodiode.

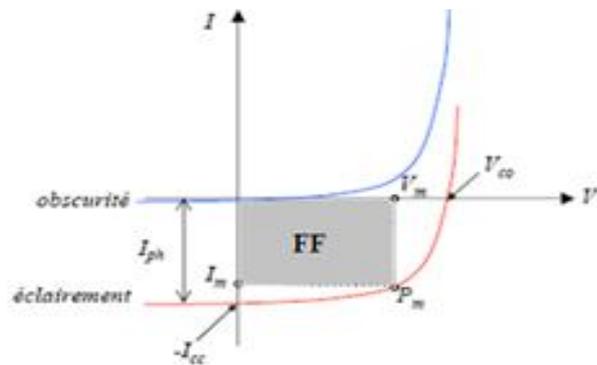


Figure 21 : Caractéristique courant-tension d'une photopile.

## CONCLUSION

Partant de l'état électrique des matériaux, nous nous sommes particulièrement intéressés aux semi-conducteurs qui nous ont permis de présenter ce qu'est une jonction p-n. La jonction p-n constituant le cœur de la photopile, nous avons énuméré quelques matériaux permettant de réaliser une jonction p-n et citer quelques techniques de synthèse desdits matériaux. Les avantages que présentent les couches de monograins de CZTS ayant été présentés, mais aussi les difficultés liées à leur synthèse, le prochain chapitre portera sur la synthèse des sulfures binaires qui serviront par la suite de précurseurs à la cristallisation isotherme de CZTS dans le sodium iodure fondu.

**Chapitre II :**  
**Matériels et Méthodes**  
**Expérimentales**

## INTRODUCTION

Le précédent chapitre nous a permis de présenter les généralités sur les monograins de CZTS ainsi que les avantages qu'ils offrent. La synthèse des monograins dans un sel fondu, permet d'évaluer avec grande précision et simplicité, le matériau utilisé pour la confection d'un film de monograins. Tout au long de ce chapitre, nous présenterons les réactifs utilisés, le matériel de laboratoire, les protocoles expérimentaux de synthèse et les méthodes d'analyses et de caractérisation utilisées.

### II-1 Matériels, équipements de laboratoire et réactifs chimiques utilisés

Au cours de nos différentes manipulations, les équipements de laboratoire ci-dessous ont été utilisés : un mortier en porcelaine ; une balance électrique (mettler h10) ; une scie électrique (multifix m80) ; une étuve (sélecta) ; un chalumeau oxygène-butane ; une pompe à vide ; des tubes en verre de quartz de diamètre intérieur 8mm ; des creusets filtrants de porosité trois ; un tamis fin de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre de mailles ; un pH-mètre un corundum crucible ; un mini autoclave en acier inoxydable de 50 ml ; des fioles à vide ; un four tubulaire (thermoline 1200).

Les différentes synthèses sont réalisées à partir des réactifs suivants : la poudre de cuivre à 97% (Gundong Chemical) ; l'acide chlorhydrique à 37% (Riedel de Haen) ; le soufre pulvérulent à 99% (Riedel de Haen) ; le disulfure de carbone à 99 % (Riedel de Haen) ; le méthanol absolu (Riedel de Haen) l'étain IV sulfate à 98% (Riedel de Haen) ; le zinc sulfure à 98% (Riedel de Haen) ; le sodium iodure à 99% (Riedel de Haen) ; le potassium cyanure à 99% (Merck).

### II-2 Techniques expérimentales de synthèse

Plusieurs techniques expérimentales de synthèse ont été mises en œuvre au cours de ce travail. Ces dernières nous ont permis de synthétiser les composés désirés.

#### II-2-1 Synthèse hydrothermale de la covellite (CuS)

La covellite utilisée dans le cadre de ce travail est obtenue à partir du cuivre pulvérulent et du soufre.

### II-2-1-1 Traitement chimique de la poudre cuivre

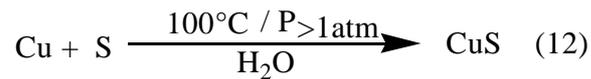
Le cuivre pulvérulent acheté dans le commerce (97%, Gundong Chemical Reagent) est obtenu par précipitation, cette technique a l'inconvénient de produire des poudres de métaux contenant assez d'impuretés ; par ailleurs la coloration marron de la poudre de cuivre est assez distincte du rouge brun qui est la couleur caractéristique de ce métal. Le traitement chimique à l'acide chlorhydrique nous permettra d'éliminer les impuretés hydrosolubles et celles solubles dans cet acide.

Pour le traitement chimique de la poudre de cuivre, nous avons utilisé l'acide chlorhydrique (37 %, Riedel de Haen) et de l'eau distillée. 20 mL d'acide chlorhydrique à 37% sont introduits dans un bécher de 100 mL et placés sous agitation magnétique. 5 g de poudre de cuivre sont introduits dans la solution d'acide chlorhydrique et l'agitation magnétique est poursuivie jusqu'à apparition d'une coloration verdâtre qui n'évolue plus. Le mélange est filtré et le lavage à l'acide chlorhydrique est répété sur le même échantillon de poudre jusqu'à ce que la coloration verdâtre n'apparaisse plus. La poudre de cuivre récupérée est lavée avec 500 mL d'eau distillée et le pH du filtrat est mesuré à l'aide d'un pH-mètre. Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à ce que le pH du filtrat soit neutre. La poudre de cuivre lavée est séchée à l'air ambiant jusqu'à poids constant et utilisée immédiatement afin d'éviter la formation du cuivre oxyde qui, bien que n'étant pas nocif pour la formation de la covellite peut ralentir la réaction.

### II-2-1-2 Protocole de synthèse hydrothermale de la covellite

La synthèse hydrothermale est une technique de cristallisation utilisée en chimie du solide. Elle consiste en l'obtention des poudres cristallines dans un milieu réactionnel fermé en présence d'une phase aqueuse riche en précurseurs, à des températures douces ( $T < 473\text{K}$ ) et à une pression autogène supérieure à la pression atmosphérique. Elle peut se faire soit par germination soit in-situ. Dans le cadre de ce travail, la covellite est obtenue par synthèse hydrothermale in-situ.

La réaction repose sur la corrosion hydrothermale du cuivre par le soufre sous pression et est représentée par l'équation (12). La phase aqueuse permet d'éviter la passivation du cuivre par la covellite qui se forme initialement. La technique utilisée ici dérive de celle décrite par Tézuka et al. [90].



Des quantités équimolaires (0,03mol) de soufre et de cuivre pulvérisés préalablement traités à l'acide chlorhydrique sont intimement mélangés dans un mortier en porcelaine et le mélange est transféré dans un mini autoclave en acier inoxydable de 50 mL contenant 20mL d'eau distillée. Le mini autoclave scellé est chauffé à 100°C pendant 24h et refroidi à la température ambiante. Le produit de la réaction est lavé au disulfure de carbone puis au méthanol absolu et abondamment rincé à l'eau distillée. La poudre obtenue est séchée à l'étuve jusqu'à poids constant et conservée à l'abri de l'humidité de l'air.

### II-2-1-3 Traitement thermique de la covellite

Le traitement thermique de la covellite permet d'obtenir la chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) ou la digénite ( $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ ). La température de la réaction est déterminée par la courbe d'analyse thermogravimétrique de la covellite synthétisée.

10 g de covellite fraîchement synthétisée sont introduits dans un creuset en silice et portés dans un four tubulaire. La température du four est élevée à 345°C et maintenue à cette valeur durant 30 min (durée optimale pour la transformation de la covellite synthétisée en  $\text{Cu}_2\text{S}$  ou  $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ ). Le creuset est retiré du four, refroidi à la température ambiante puis son contenu est prélevé et conservé à l'abri de l'humidité de l'air.

### II-2-2 Synthèse de l'étain (IV) bisulfure ( $\text{SnS}_2$ ) par réaction dans le soufre fondu

La synthèse de l'étain (IV) bisulfure à partir du soufre et de l'étain sulfate sous atmosphère ambiante peut à première vue être considérée comme une réaction à l'état solide. Le soufre liquide peut induire des réactions dans une phase liquide qui agirait comme un sel fondu.

Un brevet d'invention par Goldschmith [91] décrit la synthèse de  $\text{SnS}_2$  de pureté élevée par réaction à l'état solide partant de l'étain sulfate et du soufre sous atmosphère ambiante, dans une plage de températures comprises entre 400°C et 500°C. Les résultats sont surprenants, en effet à partir de 450°C  $\text{SnS}_2$  se décompose en  $\text{SnO}_2$  et en  $\text{SO}_2$  [92]. Par ailleurs, il est bien connu que  $\text{SnSO}_4$  se décompose en  $\text{SnO}_2$  et en  $\text{SO}_2$  à partir de 378°C. Il est donc peu probable que  $\text{SnS}_2$  soit le produit majoritaire d'une réaction entre l'étain sulfate

et le soufre à des températures supérieures ou égales à 400°C. Deux températures de réaction seront retenues dans le cadre de ce travail:  $t_1 = 250^\circ\text{C}$  et  $t_2 = 400^\circ\text{C}$ .

Dans un mortier en porcelaine, 0,042 mol d'étain sulfate sont intimement mélangés à 0,093 mol de soufre. Le mélange est transféré dans un creuset en alumine. Le tout est introduit dans un four tubulaire et la température du four élevée à 250°C est maintenue à cette valeur pendant 40 min. Le creuset et son contenu sont refroidis à la température ambiante. La poudre obtenue suite à la réaction est successivement lavée à l'acide chlorhydrique concentré, au disulfure de carbone, au méthanol absolu puis avec une solution concentrée ( $\text{pH} > 12$ ) de sodium hydroxyde pendant 24h. Le produit obtenu est rincé à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH du filtrat soit neutre. La poudre ainsi synthétisée est séchée à l'étuve jusqu'à poids constant et dénommé P<sub>1</sub>.

Dans un mortier en porcelaine 107 g d'étain sulfate cristallin sont intimement mélangés à 35,2 g de soufre. Le mélange est transféré dans un creuset en alumine. Le tout est introduit dans un four tubulaire et la température du four élevée à 400°C est maintenue à cette valeur pendant 35 min. Le creuset et son contenu sont refroidis à la température ambiante. Le produit obtenu est récupéré et conservé à l'abri de l'humidité de l'air. Ce produit obtenu telle que décrit dans le brevet est nommé P<sub>2</sub>

### **II-2-3 Cristallisation isotherme des monograins de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ dans le sodium iodure fondu**

Les monograins de CZTS sont des monocristaux de ce matériau obtenu dans un milieu liquide à haute température. Les paramètres de synthèse sont définis par la nature du milieu liquide qui est souvent un halogénure alcalin en fusion. Les binaires CuS, Cu<sub>2</sub>S, Cu<sub>1,8</sub>S, ZnS, SnS et SnS<sub>2</sub> sont utilisés comme précurseurs. La décomposition thermique de SnS<sub>2</sub> au environ de 500°C rend son utilisation difficile et impose un chauffage très lent au voisinage de cette température. Cu<sub>2</sub>S ou Cu<sub>1,8</sub>S sont utilisés préférentiellement à CuS qui diffuse plus lentement et a tendance à se transformer en Cu<sub>2</sub>S.

Pour optimiser la croissance des cristaux, le volume de l'halogénure alcalin doit être à peu près égal au volume du mélange des binaires. En outre, le volume de la phase liquide doit se situer aux limites de sintérisation des précurseurs solides initialement présents.

La synthèse de CZTS dans le sodium iodure fondu repose comme mentionnée plus haut sur la diffusion des sulfures binaires dans un milieu liquide à haute température. Les

températures de fusion et d'ébullition du sodium iodure déterminent les températures de réaction.

Dans un mortier en porcelaine, la covellite préalablement chauffée à 345°C est intimement mélangée à l'étain (VI) bisulfure et au zinc sulfure dans des proportions telles que le ratio atomique Cu:Zn:Sn:S soit 2:1:1:4. Du sodium iodure est ajouté au mélange pour un volume à-peu-près égale au volume du mélange de sulfures binaires afin de faciliter la diffusion des réactifs [93]. À l'aide d'une spatule, le mélange est homogénéisé puis séché à l'étuve à 100°C pendant 24 h. Après le séchage, le mélange est broyé et introduit dans un tube en verre de quartz et scellé sous vide. Le tube scellé est porté à la température désirée à la vitesse de chauffe de 10°C par minute jusqu'à 380°C puis à 1°C par minute de 380°C à 450°C et à 10°C par minute de 450°C à la température finale. Le four est maintenu à la température finale pendant 72 heures. Le tube en verre de quartz est Retiré du four, trempé dans de la glace fondante et rompu. Le contenu du tube est récupéré par dissolution et lavage dans de l'eau distillée. Le produit obtenu est séché à l'étuve jusqu'à poids constant.

#### II-2-4 Traitement chimique des monograins obtenus

Dans un bécher de 50 ml contenant 20 ml d'une solution aqueuse de potassium cyanure à 10%, sont introduits 2 g de monograins du matériau obtenu par cristallisation isotherme dans le sodium iodure fondu. Les monograins sont lessivés par agitation magnétique lente pendant dix heures à la température ambiante. Le mélange est Filtré, et les monograins sont abondamment lavés avec de l'eau distillée puis séchés à l'étuve à 100°C jusqu'à poids constant et conservés à l'abri de toutes impuretés.

Les protocoles de synthèses mis en œuvre au cours de ce travail sont récapitulés par le schéma de la **Figure 22**.

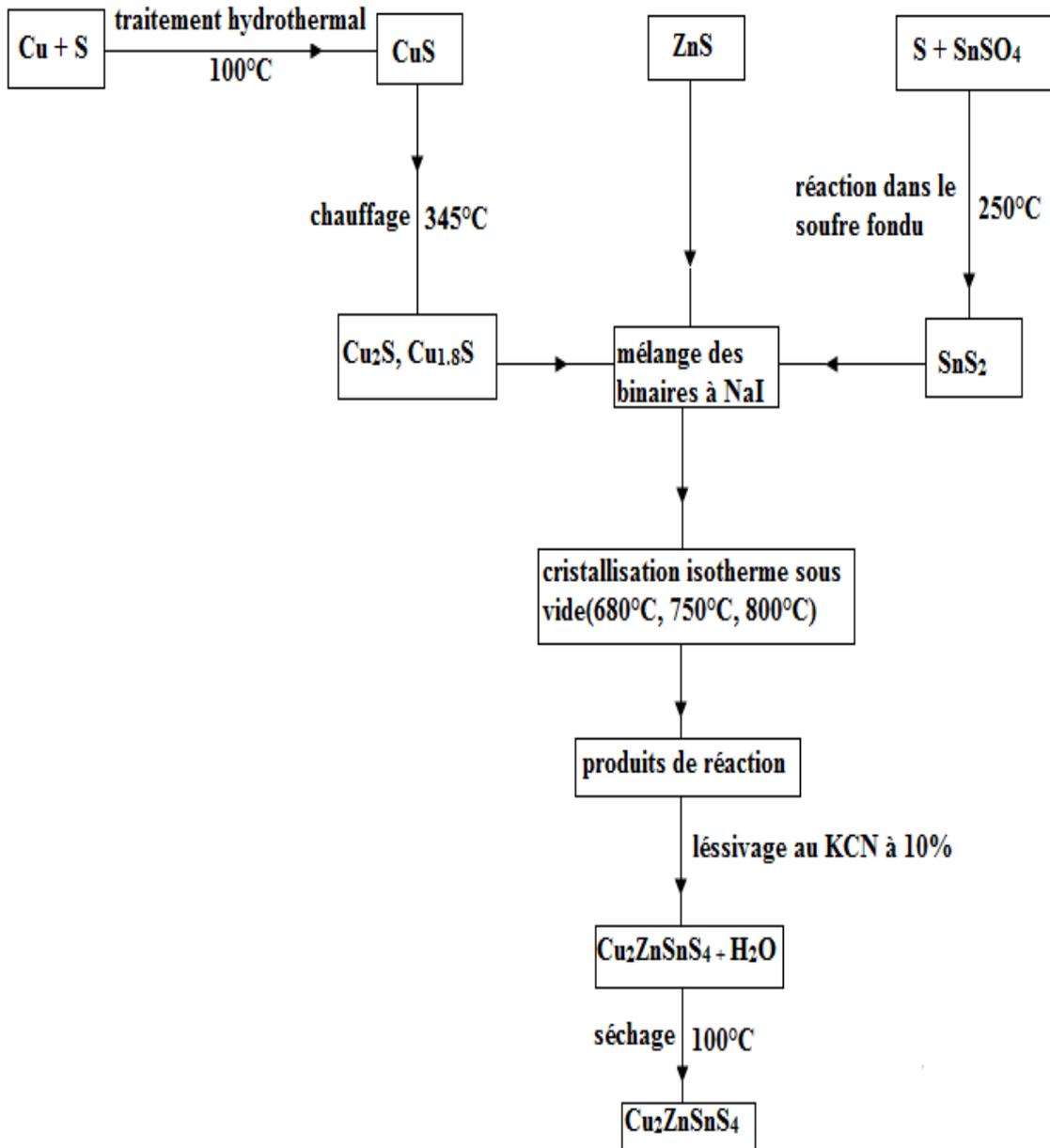


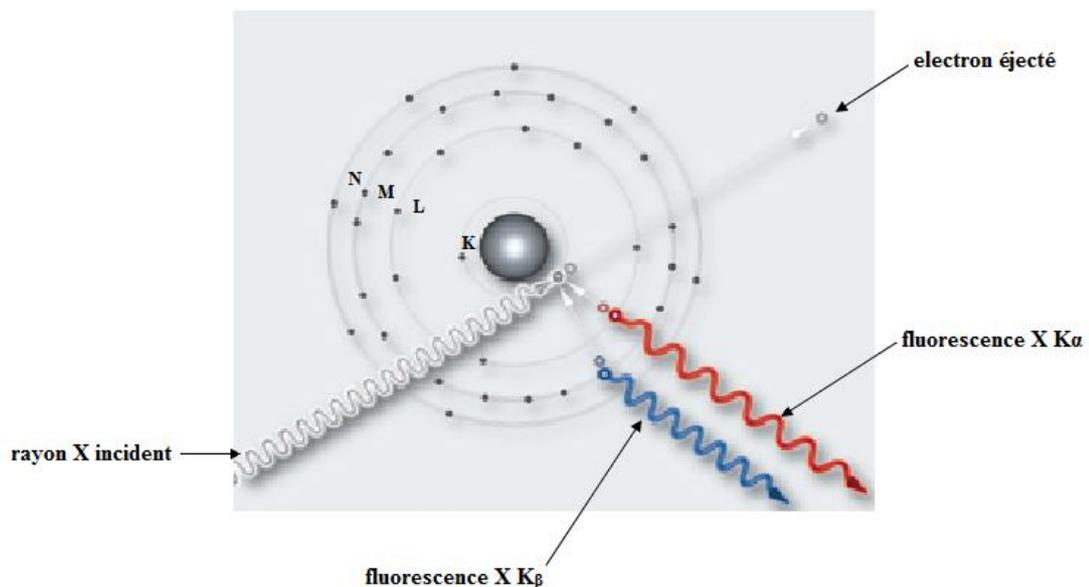
Figure 22: Récapitulatif des protocoles de synthèses mis en œuvre.

### II-3 Techniques de caractérisation et d'analyses des matériaux synthétisés

La structure cristalline des matériaux synthétisés, leur composition chimique, leur morphologie et leur comportement thermique dans l'air ont été étudiés par les techniques de caractérisation et d'analyse ci-dessous énumérées.

### II-3-1 Spectrométrie de fluorescence X (XRF)

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse chimique utilisée pour la détection et la quantification des éléments chimiques présents dans des échantillons liquides, solides ou en poudre. Cette technique repose sur la fluorescence X qui est la réémission d'énergie sous la forme de rayon X, par un échantillon de matière bombardé avec des rayons X ; en effet, un électron des couches internes est éjecté par un photon de la région des rayons X et pendant le processus de désexcitation, un électron saute d'un niveau d'énergie supérieur pour remplir la lacune ainsi formée. La différence d'énergie entre les deux couches apparaît comme un rayon X émis par l'atome. Le spectre de rayon X accumulé pendant ce processus révèle un certain nombre de pics caractéristiques. Le processus de fluorescence X pour un atome de brome est représenté par la **figure 23**.



**Figure 23 : Fluorescence X par un atome de brome.**

Les énergies des pics permettent d'identifier les éléments chimiques présents dans l'échantillon (analyse qualitative) tandis que les intensités des pics fournissent la concentration relative ou absolue des éléments chimiques présents (analyse semi-quantitative ou quantitative).

Le rayonnement fluorescent peut être analysé soit en énergie: on parle d'analyse dispersive en énergie (EDXRF) soit en longueur d'onde: on parle d'analyse dispersive en longueur d'onde (WDXRF).

La XRF présente l'avantage d'être non-destructive, multiélément, rapide et peu coûteuse. Elle permet de doser les éléments chimiques allant du béryllium à l'uranium dans une plage de concentration de cent pour cent à des niveaux inférieurs à une partie par million.

Les analyses chimiques par WDXRF sur nos échantillons ont été effectuées avec le spectromètre S<sub>4</sub> Pioneer, bruker.AXS .Gmbh de la MIPROMALO. La préparation consiste à présenter l'échantillon sous forme d'une cellule remplie d'un gramme de poudre finement broyée. La cellule employée est en polycarbonate à fenêtre de milar (6µm d'épaisseur). Elle est fermée par un filtre en cellulose type Wathman 541 permettant d'éviter les pertes de matières lors de la mise sous vide du spectromètre. La technique WDXRF permet d'effectuer les analyses qualitatives et quantitatives des éléments chimiques présents dans l'échantillon les uns après les autres. Une fois la plage d'éléments et la précision de l'appareil choisies, le logiciel SPECTRA<sup>plus</sup> associé à l'outil informatique contrôle le calibrage de l'appareil, sélectionne automatiquement les meilleurs conditions expérimentales et contrôle le changement du cristal analyseur. La **Figure 24** représente le fonctionnement d'un système WDXRF

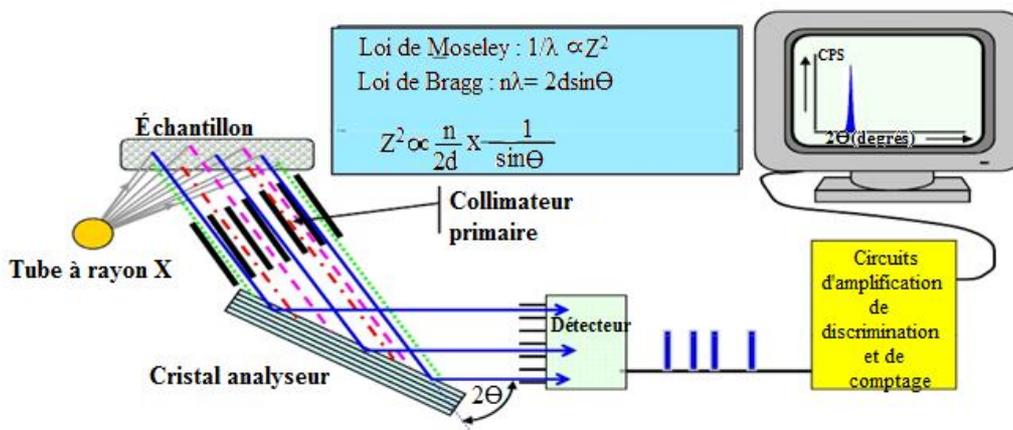


Figure 24 : Fonctionnement d'un système WDXRF.

### II-3-2 Microscopie électronique à balayage(MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie qui repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la matière. L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage.

Le microscope électronique à balayage est constitué d'une source d'électrons qu'un jeu de lentilles 'condensateur' focalise sur un diaphragme. Une deuxième lentille 'objectif' refocalise ce faisceau sur l'échantillon en un spot très fin (15 ´ à 200 ´). Un jeu de bobines

de déflexion permet de déplacer le faisceau et donc de balayer l'échantillon. Ceci forme la sonde.

La Figure 25 représente le schéma de principe du microscope électronique à balayage.

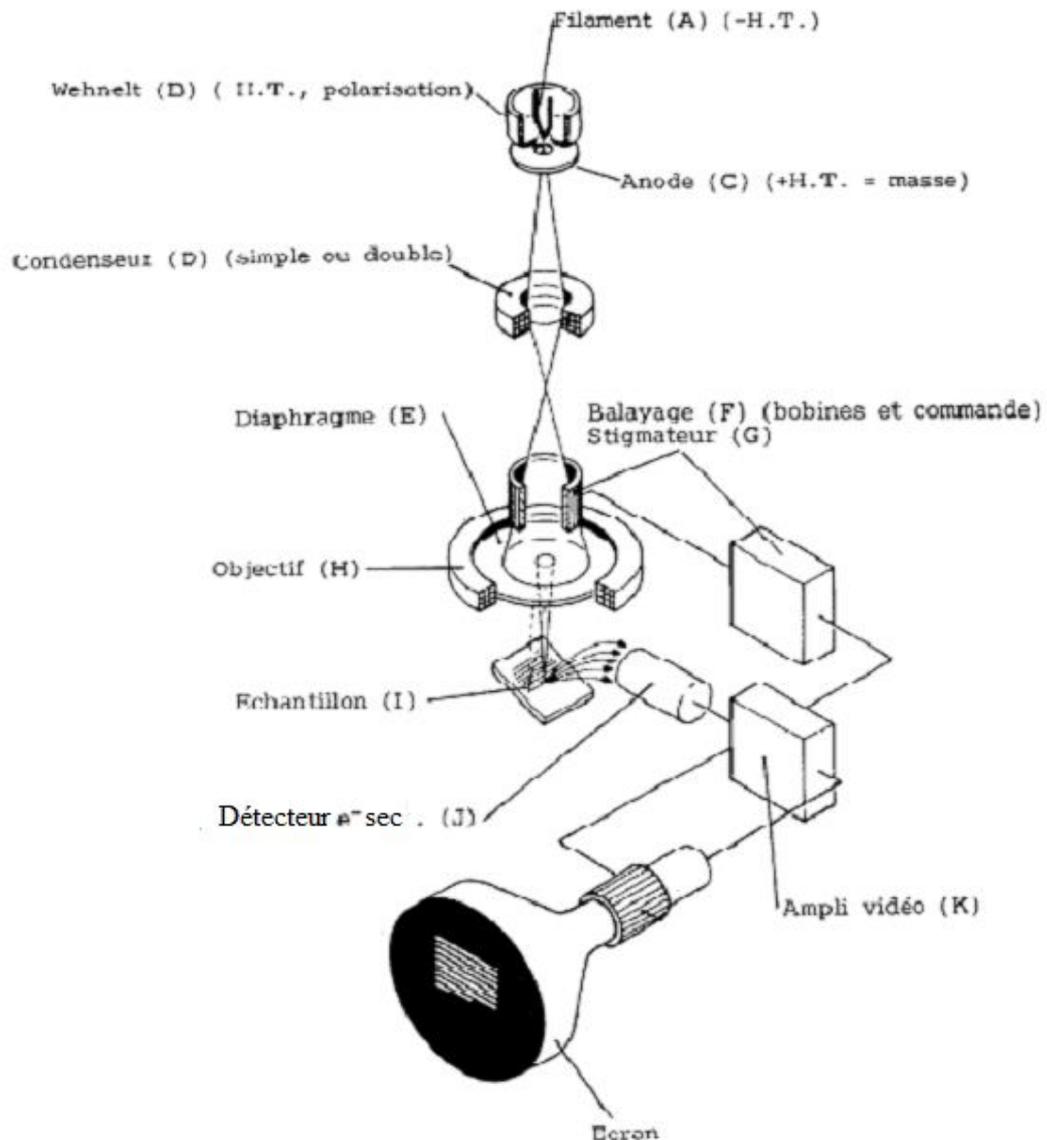


Figure 25 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage.

Lorsque le faisceau d'électron entre en contact avec l'échantillon de matière, il y a essentiellement :

- Rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident avec plus ou moins de perte d'énergie
- Emission d'électrons secondaires de faible énergie provenant des couches externes des atomes de l'échantillon

- Emission des rayons X concurrentiellement avec les électrons Auger
- Emission des photons UV-visible
- Ecoulement d'un courant vers la masse

La **Figure 26** présente les signaux émis sous l'impact du faisceau d'électrons, utilisables et utilisés en MEB.

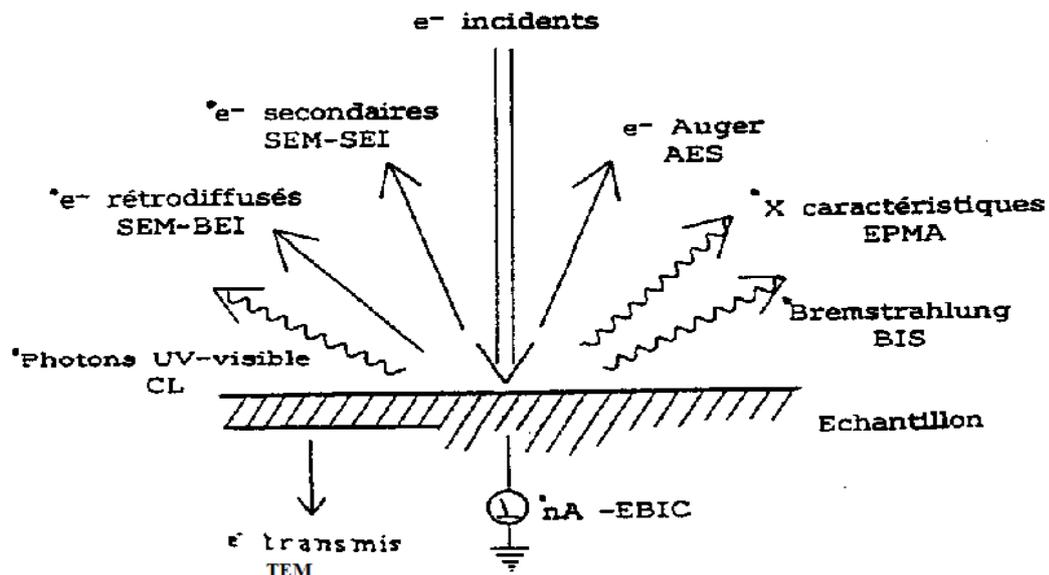


Figure 26 : Signaux émis sous l'impact du faisceau d'électron, utilisables et utilisés en MEB.

Tous les signaux représentés par la **Figure 26** peuvent servir à former une image. Le détecteur de base du microscope électronique à balayage (Everhart Thornley) récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportions dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire et du matériau observé.

L'ensemble des signaux récupérés permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

La morphologie de l'étain (IV) bisulfure a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage du type XL40, Philips Netherlands. Les échantillons de  $SnS_2$  sont sélectionnés et métallisés avant leur introduction dans la chambre d'analyse. La métallisation améliore la conductivité électrique assurant ainsi l'écoulement des charges superficielles d'où une meilleure qualité d'image.

L'échantillon étant un produit de synthèse, les éléments chimiques qui y sont présents sont connus, ce qui nous permet de fixer l'énergie primaire à 10 KV, de choisir une distance d'observation comprise entre 10 mm et 20 mm et d'obtenir les images en électrons

secondaires. Les échantillons sont montés sur des plots en laiton à l'aide des laques de carbone.

Le MEB étant prêt au fonctionnement et sous vide, introduire l'échantillon et choisir une distance de travail de 15 mm. Fixer l'énergie primaire et l'enclencher des que le vide l'autorise. Mettre la tension sur le photomultiplicateur et régler les paramètres d'imagerie (contraste, grandissement, astigmatisme, brillance) au fur et à mesure que l'image se forme. Une fois l'observation effectuée et les photographies prises, éteindre le filament et la haute tension, remettre les paramètres d'observation à leur 'zéro', remettre le grandissement au minimum et le courant condensateur à une valeur moyenne. Baisser l'éclairage de l'écran avant de sortir l'échantillon de la chambre d'observation.

Les analyses microscopiques ont été réalisées dans le laboratoire de Demo-center de l'université de Modena et Reggio Emilia en Italie.

### **II-3-3 Analyses thermiques**

Les différentes techniques d'analyses thermiques consistent en la mesure d'une propriété physique  $\Phi$  de la matière en fonction de la température T d'un flux de chaleur Q. lorsque la grandeur physique  $\Phi$  est la différence de température entre un échantillon et un échantillon témoin, on parle d'analyse thermique différentielle (ATD). Si la grandeur physique  $\Phi$  est la masse d'un échantillon, on parle d'analyse thermogravimétrique (ATG).

#### **II-3-3-1 Analyse thermique différentielle**

L'analyse thermique différentielle est utilisée pour la détermination des températures caractéristiques de changement d'états physiques ou de réactions chimiques. L'ATD peut se faire soit sous atmosphère contrôlée soit sous atmosphère d'air. La technique consiste en la mesure de la différence de température entre un échantillon et un échantillon témoin thermiquement stable dans la gamme de températures utilisée, ceci en fonction de la température du flux de chaleur. Les matériaux témoins souvent utilisées sont :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calciné, MgO calciné, SiO<sub>2</sub> ou une partie de l'échantillon pré calcinée à 1000°C. L'analyse thermique différentielle est souvent couplée à l'analyse thermogravimétrique.

Les analyses thermiques différentielles se sont faites en mode dynamique à l'aide d'une thermo balance couplée (ATG-ATD) TA Instruments STD 2960. Son système de pesée est composé de deux bras horizontaux en alumine placés dans un four tubulaire. Equipée de

thermocouples qui enregistrent les températures de l'échantillon et de la référence ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), la thermo balance permet de visualiser le signal ATD.

### II-3-3-2 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est utilisée pour la détermination du taux d'hydratation, des températures de dégradation et des réactions chimiques (oxydation, décomposition, corrosion). L'ATG consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de l'élévation de la température du flux de chaleur. Les appareils de mesure sont de deux types : mesure du déplacement du fléau de la balance ou compensation électrique du déplacement du fléau.

L'analyseur thermique est au préalable calibré en température avec de la silice cristallisée. La transition de phase  $\alpha$ -quartz -  $\beta$ -quartz attendue entre 571°C et 574°C sert de réaction étalon. L'évaluation de la résolution des pics en ATD se fait à l'aide d'un mélange équimolaire de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . La vitesse de chauffe est réglée à 10°C.min<sup>-1</sup>. Les transitions de phases  $\alpha$ -quartz -  $\beta$ -quartz à  $T_{\text{max}}=574^\circ\text{C}$  et  $\text{K}_2\text{SO}_4$  orthorhombique -  $\text{K}_2\text{SO}_4$  hexagonale à  $T_{\text{max}} = 583^\circ\text{C}$  nous permettent d'évaluer la résolution des pics en ATD [94].

Le calibrage en masse se fait à l'aide de  $\text{KHCO}_3$ . La vitesse de chauffe est réglée à 5°C.min<sup>-1</sup>. La perte de masse observée à 170°C est comparée à la perte de masse théorique (31%) et la précision de l'appareil de mesure évaluée.

Les analyses thermogravimétriques se sont faites en mode dynamique à l'aide d'une thermo balance couplée (ATG-ATD) TA Instruments STD 2960. Son système de pesée est composé de deux bras horizontaux en alumine placés dans un four tubulaire. Equipée de thermocouple qui enregistrent les températures de l'échantillon et de la référence ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), la thermo balance permet aussi de visualiser le signal ATD.

Une masse 'm' de la substance à analyser est introduite dans le creuset porte échantillon, les deux bras horizontaux portant l'un le creuset porte échantillon et l'autre le creuset de référence sont introduits dans le four de telle sorte que les deux creusets soient parallèles. Le système de control de l'atmosphère est réglé sous 'atmosphère ambient' la vitesse de chauffe est fixée à 10°C.min<sup>-1</sup>, La température maximale du four est fixée à 1000°C et le système de chauffage est mis en marche.

Les analyses thermiques ont été réalisées à l'Institut de Matière Condensée et de Nanosciences de l'Université Catholique de Louvain en Belgique.

### II-3-4 Diffraction des rayons X (DRX)

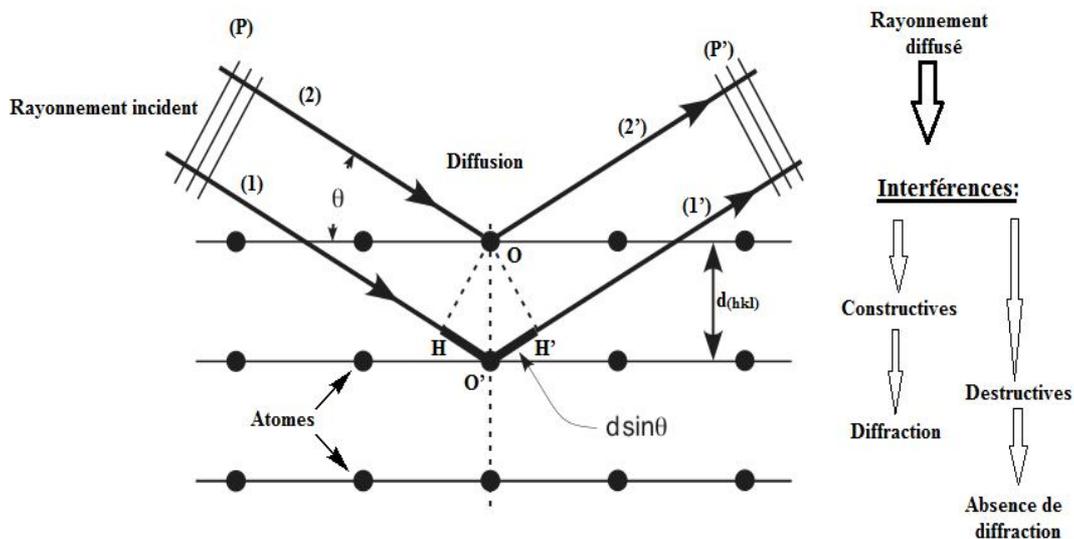
La diffraction des rayons X est une technique qui permet de déterminer la structure cristalline des poudres ou des monocristaux. La structure cristalline caractérise la répartition des atomes sous forme de réseau. Le réseau cristallin est constitué d'un empilement de plans parallèles et équidistants appelés plans réticulaires. La distance  $d$  qui sépare deux plans réticulaires est caractéristique de la structure du matériau.

Soient deux ondes arrivant sur deux plans réticulaires sous un angle d'incidence  $\Theta$  et diffusé sous le même angle telle que présenté par la **figure 27**. La différence de marche entre les ondes, entre les plans **P** et **P'** est donnée par la relation  $\delta = HO + O'H' = 2d_{(hkl)} \sin\Theta_{(hkl)}$ .

La diffraction aura lieu quand la condition d'interférence constructive est vérifiée à savoir :  $\delta = n\lambda$ . La condition de diffraction dite de Bragg est alors :

$$2d_{(hkl)} \sin\Theta_{(hkl)} = n\lambda \quad (13)$$

L'équation (13) représente la relation fondamentale qui régit la diffraction : elle est souvent appelée condition de Bragg.



**Figure 27 : Principe de la loi de Wulff-Bragg : diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires.**

Si on connaît la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau de rayons X, on peut mesurer à partir de l'angle  $\Theta$ , l'équidistance  $d_{(hkl)}$  et ainsi identifier la nature du cristal. La position en  $2\Theta$  est convertie en distance inter réticulaire  $d_{(hkl)}$  par la loi de Bragg, afin d'avoir une valeur indépendante de la longueur d'onde des rayons X. L'intensité relative de chaque pic est exprimée en pourcentage, l'intensité relative la plus grande étant la hauteur du pic le plus

intense. On constitue ainsi des bases de données, et le diagramme obtenu sur le produit inconnu est comparé à toutes les fiches des bases de données.

Les échantillons de nos matériaux sont analysés par la méthode des poudres : le faisceau de rayons x monochromatique est imposé sur la poudre microcristalline disposée sur un support de diffraction et bien étalée. L'hypothèse de base est que parmi tous les petits cristaux présents et en principe non orientés, il s'en trouvera suffisamment pour présenter des faces cristallines telles que des diffractions pourront se faire selon l'angle  $2\theta$  de Bragg.

Les diffractomètres disponibles pour nos analyses utilisent le montage Bragg-Brentano : Dans les diffractomètres à géométrie Bragg-Brentano, le faisceau incident issu de la source directe du tube, ou de l'image de la source donnée par un monochromateur, diverge jusqu'à l'échantillon plan. Le détecteur est placé en un point de focalisation symétrique de la source par rapport à la normale à la surface plane de l'échantillon. Les réflexions collectées sont donc celles des plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon. Lorsque la surface plane de l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence  $\theta$ , la fente du détecteur se trouve en  $2\theta$  par rapport à la direction incidente. La **Figure 28** présente le schéma d'un diffractomètre de poudre à focalisation Bragg- Brentano.

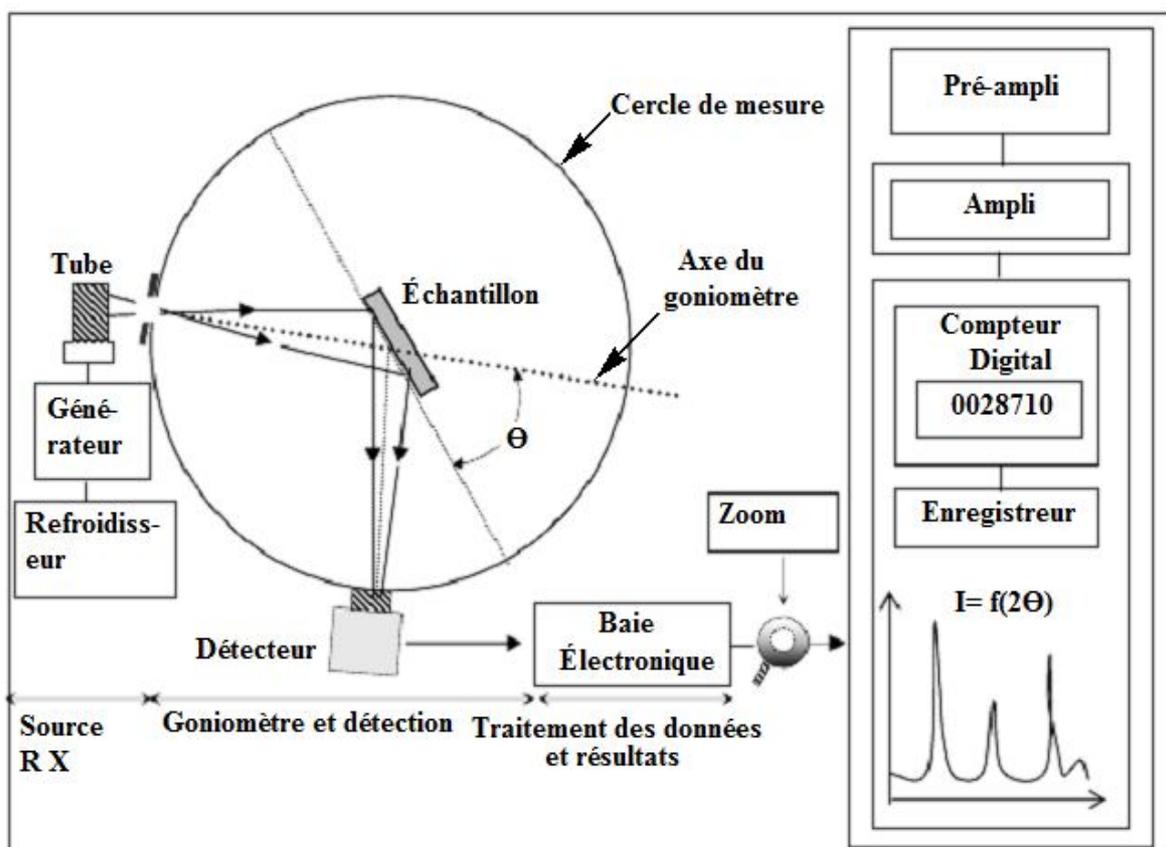


Figure 28 : Schéma descriptif d'un diffractomètre de poudre à focalisation Bragg- Brentano.

Les analyses par diffractométrie des rayons x ont été réalisées en partie à l'Institut de Matière Condensée et de Nanosciences de l'Université de Louvain en Belgique.

Les diffractogrammes de rayons X sont obtenus à l'aide d'un montage Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$  sur un appareil Siemens D5000. Le faisceau incident est la raie K alpha du cuivre ( $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ). Le balayage se fait entre deux degrés et soixante-dix degrés au maximum, à la vitesse de  $0,02^\circ/\text{s}$ . les échantillons à analyser sont dispersés sous forme de poudre sur des plaquettes constituées d'un monocristal de silicium qui ne diffracte pas dans la gamme d'angles utilisés.

Une partie des analyses par diffractométrie des rayons x a été réalisée à la MIPROMALO. Les diffractogrammes de rayons x sont obtenus à l'aide d'un montage Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$  utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda=1,5406\text{\AA}$ ) sur un appareil D8 Bruker advance

Le balayage s'effectue entre cinq degré et soixante-dix degré au maximum. Le pas du balayage est de  $0,02^\circ$  et le temps de comptage est de dix secondes. Le dépouillement des diffractogrammes se fait par comparaison avec les fichiers JCPDS de l'ICDD ou les fichiers standards ASTM.

## CONCLUSION

Le présent chapitre a été consacré à la présentation du matériel de laboratoire et des méthodes expérimentales. Une attention particulière a été accordée aux différents protocoles de synthèse et aux méthodes de caractérisation et d'analyses. Les résultats obtenus après caractérisations et analyses nous ont permis d'avoir des informations précises sur la composition chimique, les phases en présence, la morphologie et le comportement thermique des matériaux synthétisés. La présentation, l'interprétation et la discussion des résultats obtenus feront l'objet du prochain chapitre.

**Chapitre III :**

**Résultats**

**et Discussion**

## INTRODUCTION

Les deux premiers chapitres de ce travail ont porté sur la revue de la littérature pour le premier et sur le matériel de laboratoire et les méthodes expérimentales pour le second. Le troisième chapitre dont il est ici question sera consacré à la présentation des résultats expérimentaux et à leur interprétation. Ces résultats seront discutés et suivis par une conclusion générale et des perspectives.

### III-1 Caractéristiques de la covellite (CuS) synthétisée

#### III-1-1 Caractéristiques de la poudre de cuivre achetée dans le commerce

La poudre de cuivre achetée dans le commerce a été caractérisée par spectrométrie de fluorescence X, par diffractométrie des rayons X, par analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle.

##### ➤ compositions chimiques de la poudre de cuivre métallique

Le **Tableau III** présente les compositions chimiques de la poudre de cuivre

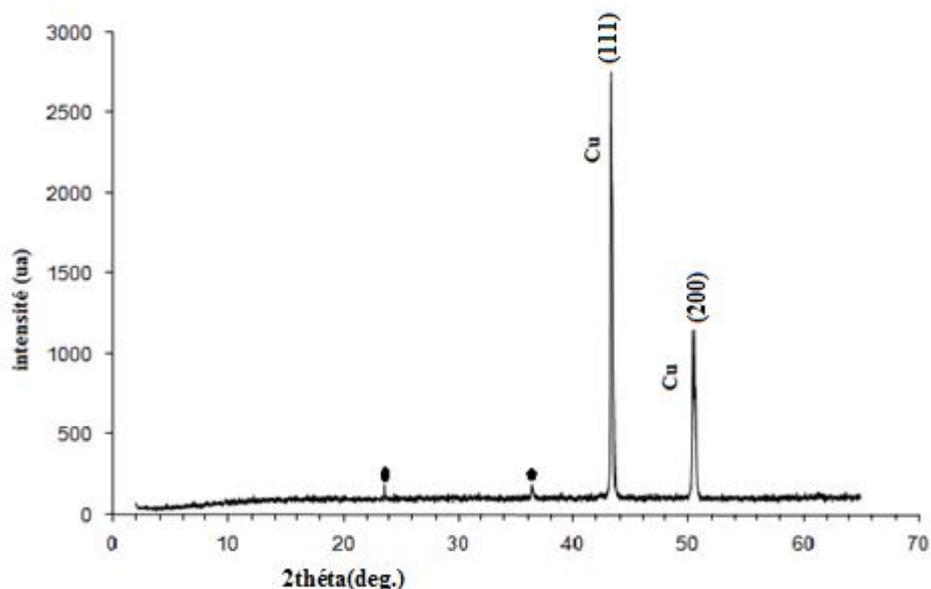
**Tableau III : Compositions chimiques de la poudre de cuivre.**

<b>Eléments Chimiques</b>	<b>Concentration (%)</b>	<b>ppm</b>
<b>Cu</b>	96,022	96,0220 x10 <sup>4</sup>
<b>Cl</b>	0,768	0,7680 x10 <sup>4</sup>
<b>P</b>	0,180	0,1800 x10 <sup>4</sup>
<b>Ca</b>	0,087	0,0878 x10 <sup>4</sup>
<b>Fe</b>	0,017	0,0175 x10 <sup>4</sup>
<b>indéterminés</b>	2,926	2,9260 x10 <sup>4</sup>

Des analyses chimiques, il ressort que la poudre de cuivre a un taux de pureté de 96,022 %. Le chlore, le phosphore, le calcium et le fer sont présents dans la poudre de cuivre, les indéterminés soit 2,926% correspondent aux éléments non détectés par la spectrométrie de fluorescence X. Des impuretés décelées, le fer est celle qui présente le plus d'inconvénients. En effet, ce métal peut substituer partiellement ou totalement le zinc lors de la cristallisation isotherme de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>.

➤ **Résultats de la diffractométrie des rayons X de la poudre de cuivre**

La **Figure 29** présente le diffractogramme des rayons X de la poudre de cuivre métallique.



**Figure 29 : Diffractogramme des rayons X de la poudre de cuivre métallique.**

Le diffractogramme des rayons X de la **Figure 29** présente des pics de diffraction bien résolus qui apparaissent à  $2\theta = 43,30^\circ$  et à  $2\theta = 50,43^\circ$  et dont les intensités relatives sont respectivement 100 % et 46 %. Le pic le plus intense indexe le plan réticulaire (111) du cuivre métallique et celui à  $2\theta = 50,43^\circ$  indexe le plan (200) du même métal. Les autres pics de diffraction du cuivre métallique apparaissent pour des valeurs de  $2\theta$  supérieures à  $70^\circ$ , raison pour laquelle ils ne sont pas visibles sur le DRX de la **figure 29** [95]. Deux autres pics de diffraction de faible intensités apparaissent à  $2\theta = 23,6^\circ$  et  $2\theta = 36,33^\circ$ . Ces derniers n'indexent aucune phase cristalline des impuretés décelées. Le fer et les autres impuretés révélées par la spectrométrie de fluorescence X se trouvent à l'état amorphe ou en dessous des limites de détection de l'appareil de mesure. Les analyses thermiques effectuées sur la poudre de cuivre métallique pourraient nous apporter des compléments d'informations sur les autres phases présentes.

➤ **comportement thermique de la poudre de cuivre**

Le comportement thermique du cuivre pulvérulent que nous nous sommes procuré est étudié par ATD et ATG. Les résultats des analyses sont représentés par les thermogrammes de la **Figure 30**.

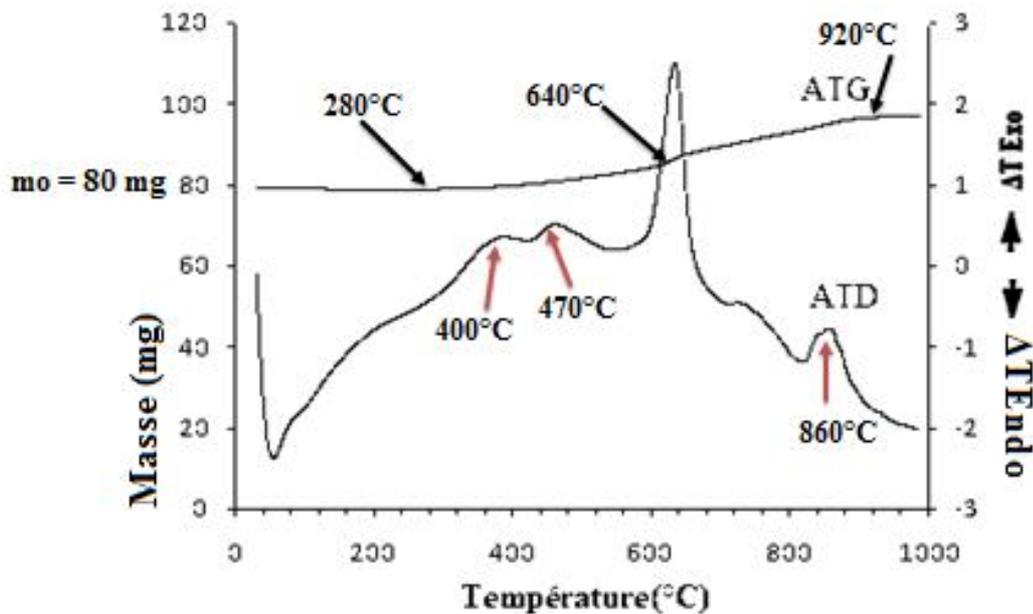


Figure 30 : Thermogrammes ATD et ATG de la poudre de cuivre métallique.

Le thermogramme ATG de la **Figure 30** se décline en quatre parties principales :

Une partie horizontale qui va de 40°C à 280°C ; un premier gain de masse qui va de 280°C à 640°C ; un second gain de masse de 640°C à 920°C et un palier de 920°C à 1000°C.

Le thermogramme ATD quant à lui présente cinq pics caractéristiques :

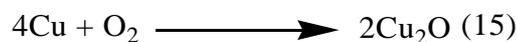
Un pic endothermique à forte amplitude qui culmine à  $T_{\max} = 54$  °C ; un crochet exothermique à faible amplitude qui culmine à  $T_{\max} = 387$  °C ; un autre crochet exothermique à faible amplitude qui culmine à  $T_{\max} = 460$  °C ; un pic exothermique à forte amplitude qui culmine à  $T_{\max} = 640$  °C ; un pic exothermique qui culmine à  $T_{\max} = 863$  °C

L'oxydation thermique du cuivre métallique sous atmosphère ambiante conduit à la formation de deux oxydes : le cuivre (I) oxyde ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et le cuivre (II) oxyde ( $\text{CuO}$ ). Suivant les conditions réactionnelles et la granulométrie du matériau de départ, les deux oxydes peuvent se former simultanément, l'oxyde cuivreux peut se former avant l'oxyde cuivrique ou inversement. Bien que la formation de ces deux oxydes repose sur la diffusion des ions à travers les joints de grains ou leur diffusion à travers la maille cristalline, l'ordre de formation des oxydes  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$  ne fait pas l'unanimité [95-97]. L'enthalpie standard de formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est de  $-170 \text{ KJ.mol}^{-1}$  et celle de  $\text{CuO}$  est de  $-156 \text{ KJ.mol}^{-1}$  soit une différence de 14

$\text{KJ.mol}^{-1}$ , ceci explique d'un point de vue thermodynamique la coexistence de ces deux phases au-delà de  $500^\circ\text{C}$  [97]. L'équilibre de phase  $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$  et  $\text{Cu}_2\text{O-Cu}$  existe au-delà de  $1050^\circ\text{C}$  [98] d'où la difficulté à prévoir l'oxyde qui se forme en premier lieu. La formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  tout comme celle de  $\text{CuO}$  entraîne une augmentation de masse de  $16 \text{ g.mol}^{-1}$  ce qui limite l'intérêt des données en analyse thermogravimétrique. De ce qui précède, l'interprétation des thermogrammes ATD et ATG de l'oxydation thermique du cuivre sous atmosphère ambiante dépend du matériau de départ.

La partie horizontale de la courbe ATG indique une faible variation de la masse de cuivre. La perte de masse dans cet intervalle de température est pratiquement imperceptible. Nous pouvons envisager le départ des molécules d'eau se trouvant en très faible quantité, mais dont l'évaporation nécessite une quantité d'énergie considérable.

Les gains de masse observés de  $280^\circ\text{C}$  à  $640^\circ\text{C}$  indiquent la formation simultanée des oxydes  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$  suivant les équations (14) et (15). Dans le milieu réactionnel il persiste encore du cuivre métallique.



Ces réactions sont précédées des oxydations exothermiques du cuivre métallique suivant les équations (16) et (17).



Entre  $640^\circ\text{C}$  et  $920^\circ\text{C}$  nous assistons à la formation des ions  $\text{Cu (II)}$  par oxydation des ions  $\text{Cu (I)}$  contenus dans  $\text{CuO}$  et par oxydation du cuivre métallique encore présent dans le milieu réactionnel. Ces réactions d'oxydation sont suivies de la formation du cuivre (II) oxyde ce qui explique l'augmentation de masse observée à partir de  $640^\circ\text{C}$ . La formation de  $\text{CuO}$  se poursuit jusqu'à  $920^\circ\text{C}$ , température à laquelle  $\text{CuO}$  s'est complètement formé d'où le palier observé entre  $920^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ .

Le pic endothermique à forte amplitude observé entre  $33^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$  et qui culmine à  $T_{\text{max}} = 54^\circ\text{C}$  traduit le départ des molécules d'eau adsorbées sur la poudre de cuivre

métallique. Ces molécules d'eau sont présentes en faible quantité mais leur départ requiert une quantité d'énergie considérable. Les crochets exothermiques à faible amplitude qui culminent l'un à  $T_{\max} = 387 \text{ °C}$  et l'autre à  $T_{\max} = 460 \text{ °C}$  étayent l'oxydation exothermique du cuivre métallique en Cu (I) et Cu (II). En raison des pics exothermiques à forte amplitude qui culminent l'un à  $T_{\max} = 640 \text{ °C}$  et l'autre à  $T_{\max} = 863 \text{ °C}$ , l'oxydation thermique de la poudre de cuivre métallique entre  $208\text{°C}$  et  $640\text{°C}$  donne majoritairement l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Le pic exothermique observé entre  $587\text{°C}$  et  $667\text{°C}$  et qui atteint son maximum à  $640\text{°C}$  confirme la formation des ions Cu (II) à partir du cuivre métallique et des ions Cu(I) présents dans l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ . L'augmentation de masse présente une accélération à  $640\text{°C}$ . À cette température le cuivre métallique s'oxyde complètement en ion Cu(II) d'où l'augmentation de masse observée à partir de  $640\text{°C}$ . Ces résultats sont confirmés par la coexistence possible des oxydes  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$  à partir de  $500\text{°C}$  [97].

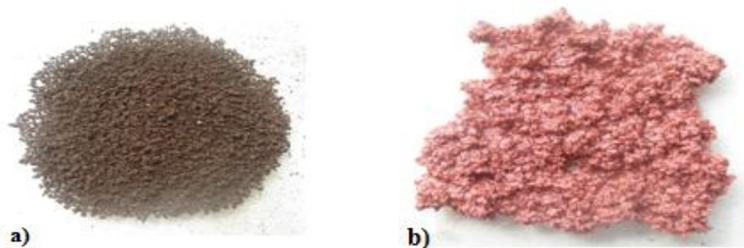
Le pic exothermique présent entre  $827\text{°C}$  et  $893\text{°C}$  avec  $T_{\max}=863\text{°C}$  explique la formation de  $\text{CuO}$  à partir de  $\text{Cu}_2\text{O}$  résiduaire. La formation de  $\text{CuO}$  se produit jusqu'à  $920\text{°C}$ .

Les phénomènes thermiques majeurs, observés sur les thermogrammes ATD et ATG de la **Figure 30** sont attribuables aux transformations du cuivre métalliques en ses oxydes.

Le gain de masse observé est  $\Delta m = +16 \text{ g}$ .

Les impuretés décelées par les analyses chimiques n'ont pas d'influence notoire sur l'oxydation thermique du cuivre et n'appartiennent pas à une phase qui pourrait être nocive à la synthèse de la covellite.

Un lavage à l'acide chlorhydrique nous permet d'éliminer le fer et les autres impuretés solubles dans cet acide.



**Figure 31 : Photographie de la poudre de cuivre : a) avant le traitement chimique, b) après le traitement chimique.**

La **figure 31** présente la poudre de cuivre avant le traitement chimique et après le traitement chimique. La couleur rougeâtre de la poudre après le traitement chimique est caractéristique du cuivre métallique.

### III-1-2 Aspect visuel de la covellite synthétisée

La **figure 32** présente la poudre de cuivre (II) sulfure (CuS) obtenu suite au traitement hydrothermal du mélange de cuivre et de soufre. Il s'agit d'une poudre de couleur bleue profond, coloration bien connue de la covellite [90, 99,100].



Figure 32 : Photographie de la poudre de CuS obtenue suite au traitement hydrothermal à 100°C.

### III-1-3 Compositions chimiques qualitative et quantitative de la covellite

Les compositions chimiques obtenues par spectrométrie de fluorescence X sont ramenées à 100 % par rapport au cuivre et au soufre. Les résultats, sont consignés dans le **tableau IV**.

Tableau IV : Résultats des Analyses chimiques effectuées sur la covellite.

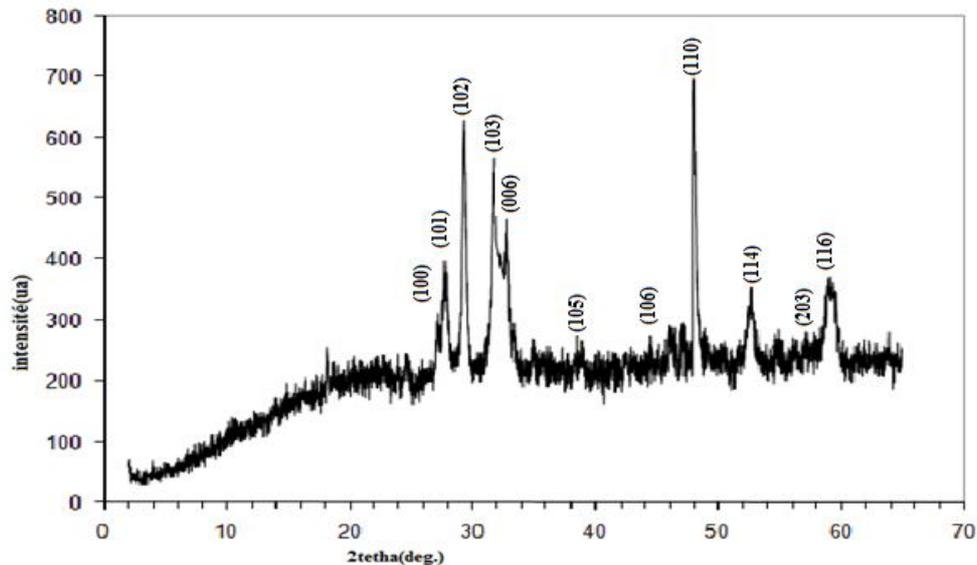
Eléments chimiques	ppm
<b>Cu</b>	49,5 x 10 <sup>4</sup>
<b>S</b>	49,0 x 10 <sup>4</sup>
<b>Total</b>	98,5 x 10 <sup>4</sup>

Des analyses chimiques élémentaires effectuées sur la covellite synthétisée, il ressort que les éléments cuivre et soufre sont présents dans un ratio atomique Cu:S =1,01:1 ce qui laisse entrevoir la formation du composé stœchiométrique CuS. Le binaire obtenu est légèrement riche en cuivre. Lors de la synthèse, une partie du soufre reste en suspension dans l'eau et ne réagit que lors du séchage à l'étuve. Ceci pourrait expliquer que le cuivre ayant

totallement réagit ait une teneur légèrement supérieure à celle du soufre. Des résultats semblables ont déjà été observés par Potter [101].

### III-1-4 Résultats de la diffraction des rayons X de la covellite synthétisée

La **Figure 33** ci-dessous présente le diffractogramme des rayons x de la covellite.



**Figure 33 : Diffractogramme des rayons X de la covellite.**

Les valeurs de  $2\theta$  extraites du diffractogramme de la **Figure 33** sont comparées à celles décrites dans la littérature et présentées dans le **Tableau V**.

**Tableau V : Comparaison des valeurs de  $2\theta$  trouvées à celles décrites dans la littérature (fiche ASTM 78-877 et ASTM 6-0464).**

(h k l)	$2\theta$ trouvés (°)	$2\theta$ (°) littérature	Paramètres de maille calculés		Paramètres de maille standard	
			a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
(1 0 0)	27,24	27,24	<b>3,7900</b>	<b>16,3404</b>	3,7938	16,3410
(1 0 1)	28,00	28,14				
(1 0 2)	29,40	29,57				
(1 0 3)	32,00	32,15				
(0 0 6)	33,50	33,06				
(1 0 5)	40,00	41,00				
(1 0 6)	45,00	46,00				
(1 1 0)	48,00	48,30				
(1 1 4)	52,80	52,31				
(2 0 3)	58,00	58,00				
(1 1 6)	60,00	59,13				

Le **Tableau V** présente une comparaison des valeurs de  $2\theta$  trouvées à celles décrites dans la littérature. Les pics de diffraction observés à  $2\theta = 40^\circ$ ;  $45^\circ$  et  $58^\circ$  sont indexés à l'aide de la fiche ASTM 6-0464 et les autres le sont à l'aide de la fiche ASTM 78-877. Les pics de diffraction indexent tous la phase hexagonale de CuS (groupe d'espace P63/mmc;  $a = 3,7938$ ;  $c = 16,341$ ;  $Z = 6$ ). Les valeurs des paramètres de maille calculées sont  $a = 3,7900 \text{ \AA}$  et  $c = 16,3404 \text{ \AA}$  soit  $c/a = 4,3110$ . Les valeurs trouvées sont en accord avec les valeurs standard.

### III-1-5 Valeurs statistiques des diamètres des cristallites de la covellite synthétisée

Les cristallites de covellite obtenue suite au traitement hydrothermal ont une forme polyédrique que l'on peut assimiler à des sphères [90]. La formule de Scherrer (équation 18) nous permet d'évaluer le diamètre des cristallites.

$$D = 0.91\lambda/\beta\cos\theta \quad (18)$$

$\lambda$  est la longueur d'onde de la radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ),  $D$  est le diamètre des cristallites,  $\theta$  est l'angle de Bragg et  $\beta$  est la largeur du pic de diffraction à mi-hauteur (LPDMH). Seuls les pics de diffraction bien résolus et d'intensité relative supérieure à 10% peuvent être considérés [102]. Les résultats sont consignés dans le **tableau VI**.

**Tableau VI : Diamètres des cristallites de CuS.**

<b><math>2\theta</math> (deg)</b>	28	29,4	32	48	52,8
<b>LPDMH <math>\times 10^3</math> (rad)</b>	3,75	3,73	2,98	4,01	3,77
<b>D (nm)</b>	38,53	38,85	48,94	38,26	41,51

La valeur moyenne du diamètre des cristallites est  $D_{\text{moy}} = 41,22 \text{ nm}$ . Des travaux récents [103,104] ont montré que le comportement thermique de la covellite dépend de son origine et de la taille des grains ou des cristallites. L'intérêt de l'espèce  $\text{Cu}_2\text{S}$  lors de la cristallisation isotherme de CZTS nous a amené à étudier le comportement thermique de la covellite synthétisée afin de déterminer la température de transformation de cette covellite en chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) ou en digénite ( $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ ).

### III-1-6 Comportement thermique de la covellite obtenue

Le comportement thermique de la covellite dans l'air ambiant est étudié par analyse thermique différentielle et par thermogravimétrie. La **Figure 34** présente les thermogrammes ATG et ATD.

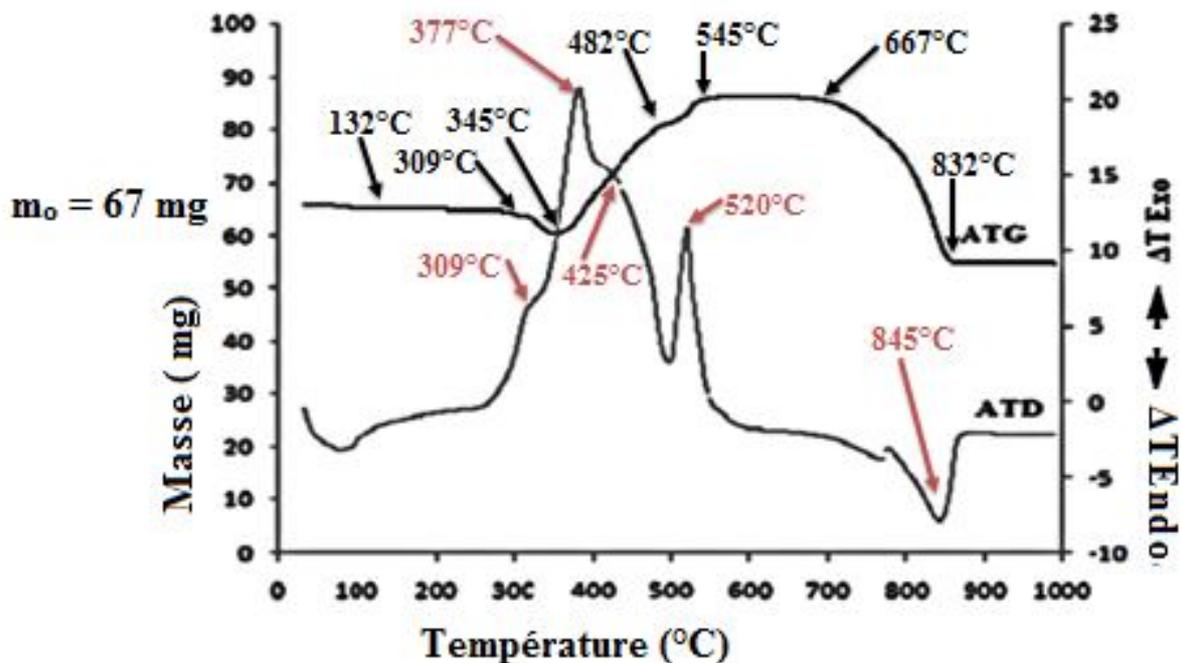


Figure 34 : Thermogrammes ATG et ATD de CuS.

Le comportement thermique de la covellite à l'air se décline en quatre étapes principales [103].

La formation d'un sulfure pauvre en soufre ; l'oxydation du sulfure formé ; la formation du cuivre oxysulfate ; la décomposition du cuivre oxysulfate suivie de la formation du cuivre (II) oxyde.

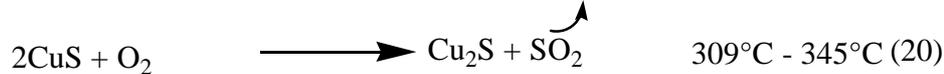
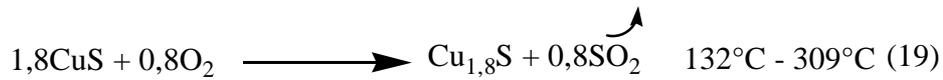
Si la covellite est hydratée, ces principales étapes sont précédées du départ des molécules d'eau.

Le thermogramme ATG de la **figure 34** présente six parties principales :

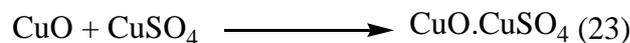
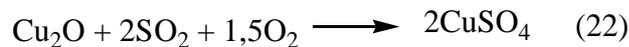
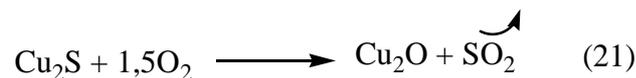
Une légère perte de masse qui se produit de 34°C et 309°C ; une perte de masse importante entre 309°C et 345°C ; une forte augmentation de masse de 345°C à 545°C ; un palier observé de 545°C à 667°C ; une perte de masse importante observée de 667°C à 832°C ; un palier qui s'étend de 832°C à 961°C.

La décomposition thermique de CuS avec des cristallites de diamètre moyen  $D_{\text{moy}} = 41,22 \text{ nm}$  commence par une perte de masse graduelle se produisant de 34°C à 309°C ( $\Delta m = -5 \text{ mg}$ ). Cette perte de masse se fait en deux étapes : entre 34°C et 132°C nous assistons au départ des molécules d'eau ( $\Delta m = -1,25 \text{ mg}$ ). De 132°C à 309°C débute la formation de la digénite ( $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ ) et de la chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) [103,105]. Entre 309°C et 345°C la perte de

masse devient plus importante et est principalement due à la formation de  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Les principales réactions qui se produisent sont représentées par les équations (19) et (20).



Le gain de masse observé de  $345^\circ\text{C}$  à  $545^\circ\text{C}$  ( $\Delta m = +30$  mg) se fait en deux étapes. Plusieurs phases ont été identifiées dans cet intervalle de température :  $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$  ;  $\text{Cu}_2\text{S}$  ;  $\text{Cu}_2\text{O}$  ;  $\text{CuO}$  ;  $\text{CuSO}_4$  et  $\text{CuO.CuSO}_4$  [103-105]. Le gain de masse est attribué à la formation du cuivre sulfate ( $\text{CuSO}_4$ ) de  $345^\circ\text{C}$  à  $482^\circ\text{C}$  et à celle du cuivre oxysulfate ( $\text{CuO.CuSO}_4$ ) de  $482^\circ\text{C}$  à  $545^\circ\text{C}$ . Les principales réactions qui se produisent sont représentées par les équations (21), (22) et (23)



Le palier observé entre  $545^\circ\text{C}$  et  $667^\circ\text{C}$  traduit la stabilité thermique du cuivre oxysulfate formé. Entre  $667^\circ\text{C}$  et  $832^\circ\text{C}$  le thermogramme ATG présente une perte de masse importante ( $\Delta m = -33$  mg) ; cette perte de masse s'explique par la décomposition thermique du cuivre oxysulfate avec formation du cuivre (II) oxyde suivant l'équation (24)



Le thermogramme ATG présente un second palier entre  $845^\circ\text{C}$  et  $961^\circ\text{C}$  qui traduit la stabilité thermique de  $\text{CuO}$  dans cet intervalle de température.

Le thermogramme ATD de la **Figure 34** présente six accidents thermiques caractéristiques :

Un crochet endothermique qui culmine à  $T_{\text{max, ATD}} = 73^\circ\text{C}$  ; un épaulement à  $309^\circ\text{C}$  ; un pic exothermique à forte amplitude à  $T_{\text{max, ATD}} = 377^\circ\text{C}$  ; un épaulement à  $425^\circ\text{C}$  ; un pic

exothermique à forte amplitude qui culmine à  $T_{\max, \text{ATD}} = 520^{\circ}\text{C}$  ; un crochet endothermique à  $T_{\max, \text{ATD}} = 845^{\circ}\text{C}$  ;

Le crochet endothermique observé entre  $34^{\circ}\text{C}$  et  $136^{\circ}\text{C}$  et qui atteint son maximum à  $73^{\circ}\text{C}$  confirme le départ des molécules d'eau adsorbées par la covellite. La formation de la digénite et de la chalcocite est suivie par l'oxydation du soufre, qui se combine en suite à l'oxygène. L'oxydation du soufre est une réaction très exothermique d'où le pic exothermique à forte amplitude qui culmine à  $T_{\max, \text{ATD}} = 377^{\circ}\text{C}$ . L'évolution de ce pic masque deux autres pics exothermiques, ce qui explique les épaulements observés à  $309^{\circ}\text{C}$  et  $425^{\circ}\text{C}$ . Entre  $309^{\circ}\text{C}$  et  $346^{\circ}\text{C}$  l'oxydation du soufre se fait en deux étapes, la formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  s'accompagne également de l'oxydation du soufre, raison pour laquelle le pic à  $T_{\max, \text{ATD}} = 377^{\circ}\text{C}$  est très intense et s'étale au-delà de  $346^{\circ}\text{C}$ .

L'épaulement exothermique observé à  $425^{\circ}\text{C}$  traduit d'une part l'oxydation des ions  $\text{Cu(I)}$  en ion  $\text{Cu(II)}$  et d'autre part l'oxydation des ions  $\text{S (-II)}$  en ion  $\text{S (VI)}$  suivie de la formation des ions sulfates d'où la présence de cet épaulement durant le gain de masse observé en ATG.

Aux environs de  $520^{\circ}\text{C}$ , le pic exothermique observé en ATD coïncide avec le changement d'allure de la courbe ATG. A cette température, les ions  $\text{Cu(I)}$  contenu dans  $\text{Cu}_2\text{O}$  encore présent s'oxydent en ions  $\text{Cu(II)}$ , il se forme  $\text{CuO}$  dont la présence accélère la formation de  $\text{CuO.CuSO}_4$ . L'oxydation exothermique de  $\text{Cu(I)}$  en  $\text{Cu(II)}$  explique le pic exothermique qui culmine à  $520^{\circ}\text{C}$  et la formation plus rapide de  $\text{CuO.CuSO}_4$  explique le changement d'allure de la courbe ATG.

L'artéfact observé à  $768^{\circ}\text{C}$  et qui est sans incidence sur le thermogramme ATG est probablement dû à une baisse de température accidentelle, survenue lors de la manipulation ceci d'autant plus qu'il n'est mentionné par aucun auteur. Le crochet endothermique à  $T_{\max, \text{ATD}} = 845^{\circ}\text{C}$  traduit la réduction du soufre (VI) en soufre (IV) lors de la décomposition de  $\text{CuO.CuSO}_4$  avec formation de  $\text{CuO}$  ;  $\text{SO}_2$  et  $\text{O}_2$  suivant l'équation (24).

Le comportement thermique de la covellite synthétisée, présente les principales étapes généralement observées durant l'oxydation thermique de la covellite dans l'air. Cependant, plusieurs particularités sont observées, au regard de la stabilité thermique du cuivre oxysulfate formé et des températures de réactions chimiques.

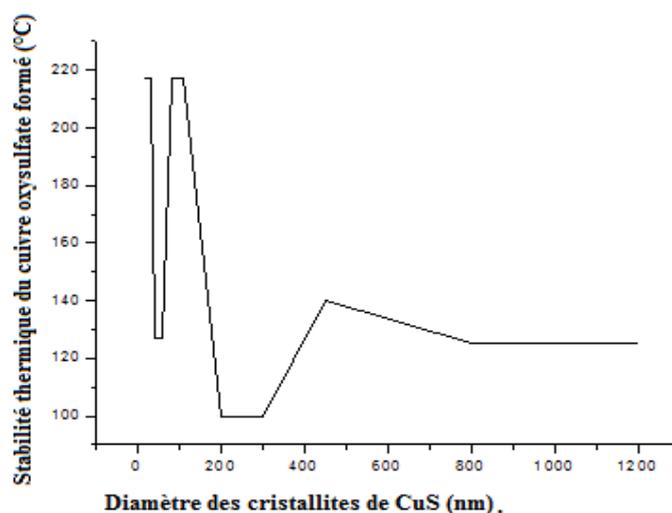
### III-1-7 Stabilité thermique du cuivre oxysulfate formé

Le **Tableau VII** présente une étude comparative faite pour des cristallites de covellite de forme plus ou moins sphérique. De cette étude, il ressort que la stabilité thermique du cuivre oxysulfate dépend du diamètre des cristallites du matériau de départ.

**Tableau VII : Variation de la stabilité thermique du cuivre oxysulfate qui se forme en fonction du diamètre des cristallites de CuS pour des particules de forme plus ou moins sphérique.**

Diamètre des cristallites (nm)	20 - 30	38,5 - 41,5	80 - 110	200 - 300	450	800 - 1200	45000-90000
Stabilité thermique du cuivre oxysulfate (°C)	217	122	217	100	140	125	70
Intervalle de stabilité thermique	435° - 652°C	545°C -667°C	435°C -652°C	500°C -600°C	500°C-640°C	550°C -675°C	583°C -653°C
Références	[103]	CuS obtenu	[103]	[103]	[103]	[105]	[104]

La **Figure 35** présente la courbe de variation de la stabilité thermique du cuivre oxysulfate avec le diamètre des cristallites de CuS.



**Figure 35: Variation de la stabilité thermique de CuO.CuSO<sub>4</sub> avec le diamètre des cristallites de CuS.**

La stabilité thermique du composé CuO.CuSO<sub>4</sub> présente une variation en dent de scie par intervalle. Mais globalement, elle diminue lorsque le diamètre des cristallites augmente.

### III-1-8 Températures des phénomènes thermiques

Le **Tableau VIII** présente les variations des températures des phénomènes thermiques en fonction du diamètre des cristallites pour les cristaux répertoriés. La covellite obtenue par synthèse hydrothermale se transforme en digénite et en chalcocite à 346°C, température la plus élevée, observée pour cette transformation. Pour des cristallites de forme plus ou moins sphérique, les températures de début et de fin des réactions thermiques évoluent en dents de scie.

**Tableau VIII : Variations des températures des phénomènes thermiques en fonction du diamètre des cristallites pour les matériaux répertoriés.**

<b>Diamètre des cristallites (nm)</b>	20-30	<b>38,5-41,5</b>	80-110	200-300	450	800-1200	45000-90000
Formation de Cu <sub>1,8</sub> S ou de Cu <sub>2</sub> S (°C)	181-311	<b>132-346</b>	103-240	160-322	161-322	150-275	→ 330
Oxydation des sulfures formés (°C)	311-435	<b>346-520</b>	240-584	322-486	322-586	275-380	330-422
Formation de CuO.CuSO <sub>4</sub> (°C)	435-652	<b>520-545</b>	584-652	486-500	470-608	550-660	480-540
Décomposition de CuO.CuSO <sub>4</sub> (°C)	652-855	<b>667-845</b>	652-900	600-908	608-934	700-830	653-820
Références	[103]	<b>CuS obtenu</b>	[103]	[103]	[103]	[105]	[104]

### III-2 Caractéristiques de l'étain (IV) bisulfure (SnS<sub>2</sub>) Synthétisé

L'étain bisulfure synthétisé est caractérisé par XRF, DRX, ATD, ATG et par MEB. Les résultats des analyses sont ci-dessous présentés.

#### III-2-1 aspect visuel des produits P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub>

La **Figure 36** présente les photographies des produits **P<sub>1</sub>** et **P<sub>2</sub>**.

Le produit **P<sub>1</sub>** se présente sous forme d'une poudre de couleur jaune-or. **P<sub>2</sub>** est un mélange d'une poudre jaune-or et d'une autre de couleur grise. L'aspect visuel de cette dernière laisse entrevoir un mélange de plusieurs phases bien qu'une couleur unique n'implique pas toujours l'existence d'un composé pur.

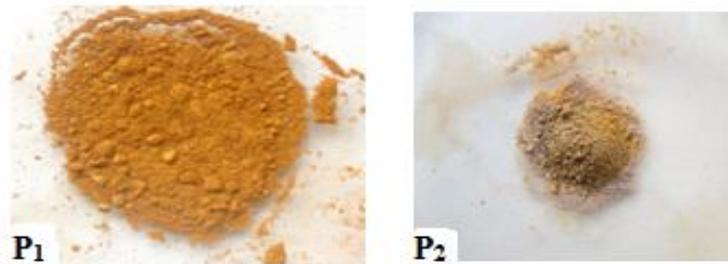


Figure 36 : Photographies des produits P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub>.

### III-2-2 Résultats de la diffraction des rayons X du produit P<sub>2</sub>

La Figure 37 ci-dessous présente le diffractogramme des rayons x de P<sub>2</sub>.

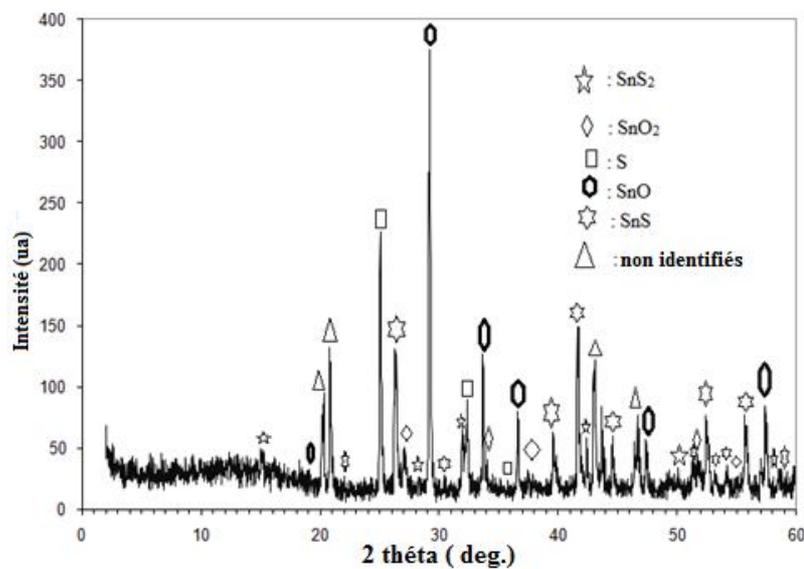


Figure 37 : Diffractogramme des rayons X de P<sub>2</sub>.

Le diffractogramme des rayons x du produit P<sub>2</sub> présente des pics de diffraction attribuables à plusieurs phases cristallines. Ceux indexant SnS<sub>2</sub> sont d'intensité relativement faible, ce qui traduit soit une faible teneur de SnS<sub>2</sub> dans le mélange soit la présence de SnS<sub>2</sub> faiblement cristallisé. Comme autres phases cristallines nous avons identifié le soufre [106], l'étain (IV) oxyde [108], l'étain (II) oxyde [108], l'étain (II) sulfure [109]. Le diffractogramme présente des pics de diffraction que nous n'avons pas pu indexer (voir **annexe 3**) ce qui indique la présence d'une ou de plusieurs phases cristallines non identifiées. La formation des phases inconnues a déjà été observée par Dai et al. lors de la cristallisation de SnO<sub>2</sub> et de SnO [110].

A 400°C nous obtenons un mélange d'étains oxydes et d'étains sulfures. La formation des oxydes qui sont les produits les mieux cristallisés est favorisée par l'atmosphère du milieu réactionnel.

### III-2-3 Comportement thermique de P<sub>2</sub>

L'analyse thermogravimétrique et l'analyse thermique différentielle dont les thermogrammes sont représentés par la **Figure 38** nous renseignent sur le comportement thermique de P<sub>2</sub>.

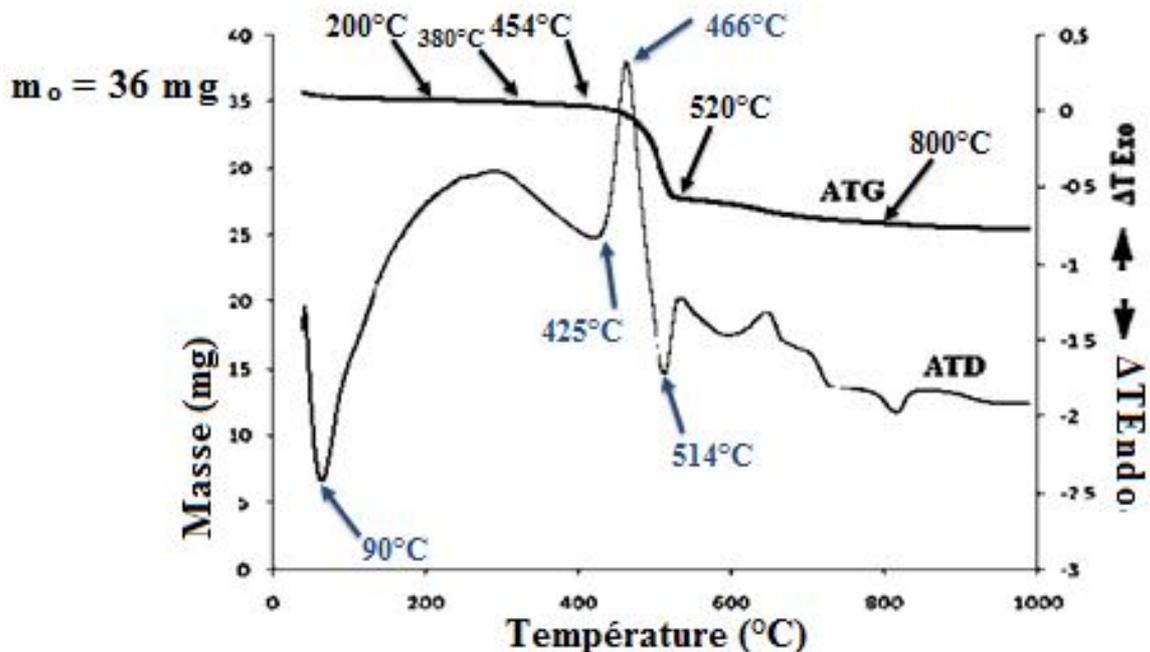


Figure 38 : Thermogrammes ATD et ATG de P<sub>2</sub>.

La décomposition thermique de P<sub>2</sub> commence par une perte de masse qui se produit graduellement de 37°C à 200°C. Cette perte de masse se traduit par une encoche sur la courbe ATD. Cette légère perte de masse est attribuable au départ des molécules d'eau adsorbées. De 200°C à 454°C nous assistons à une perte graduelle de masse. Dans cet intervalle de température, le thermogramme ATD présente un pic endothermique ( $T_{\max, \text{ATD}} = 425^\circ\text{C}$ ). Le thermogramme ATD reste en dessous de zéro jusqu'à 434°C. Les transformations endothermiques qui se produisent sont les suivantes :

- La transformation endothermique du soufre orthorhombique en soufre monoclinique à 95°C (25)
 
$$S_\alpha \longrightarrow S_\beta \quad 95^\circ\text{C} \quad (25)$$
- Au environ de 115°C se produit la fusion endothermique du soufre (26)
 
$$S_{\beta(S)} \longrightarrow S_{(L)} \quad 115^\circ\text{C} \quad (26)$$

Entre 280°C et 380°C le soufre liquide se combine à l'oxygène (27)



Les équations (25) et (26) expliquent partiellement le pic endothermique observé sur le thermogramme ATD. L'équation (27) explique la perte de masse se produisant de 280°C à 380°C.

De 380°C à 520°C le thermogramme ATG présente une perte de masse considérable (% de perte de masse calculée sur % perte de masse théorique = 18,6/17,6). Cette perte de masse traduit l'oxydation de l'étain bisulfure suivant l'équation (28). Cette oxydation se traduit sur le thermogramme ATD par le pic exothermique à  $T_{\text{max ATD}} = 466^\circ\text{C}$  et par le pic endothermique à 514°C [92]. Le pic exothermique traduit l'oxydation du soufre tandis que le pic endothermique traduit la formation de l'oxyde stannique.



Les pertes de masse entre 520°C et 800°C correspondent aussi à la formation de SnO<sub>2</sub> mais aucun pic de la courbe ATD ne lui est attribuable [111,112].

A 400°C, l'oxydation exothermique du sulfure stanneux débute et se déroule suivant la réaction (29).



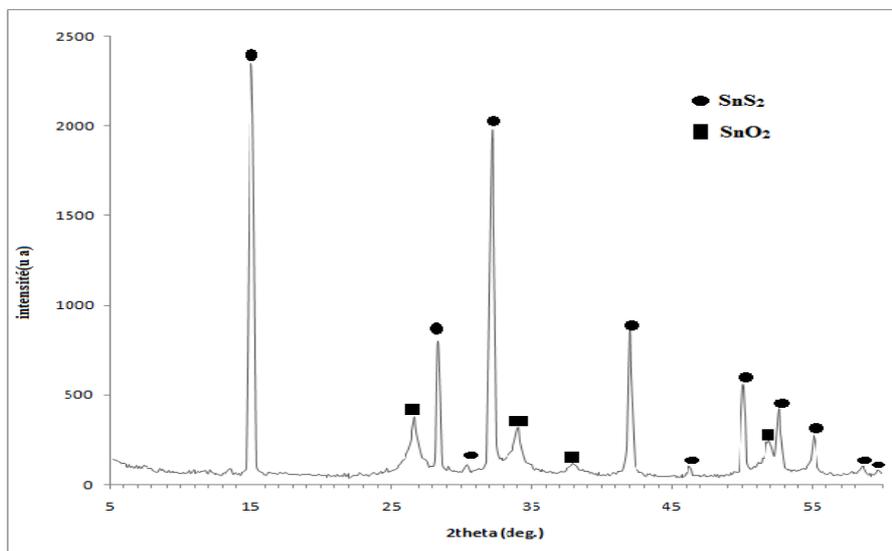
Les accidents thermiques observés sur le thermogramme ATD de 534°C à 1000°C sont similaires à ceux observés sur le thermogramme ATD du soufre [113]. Ces accidents thermiques ont cependant un aspect plus prononcé, certainement dû à la présence d'autres phases. Dans cet intervalle de température le soufre gazeux réagit avec l'oxygène ambiant pour donner des oxydes de soufre gazeux.

### III-2-4 Résultats de la diffraction des rayons X de P<sub>1</sub>.

Le produit P<sub>1</sub> après synthèse subit deux séquences de lessivage : la première se fait à l'acide chlorhydrique, au carbone disulfure, au méthanol et à l'eau distillée. Le deuxième lessivage complète le premier par un traitement au sodium hydroxyde (pH >11) à froid (t < 25°C), ce deuxième traitement sera appelé lessivage alcalin.

### III-2-4-1 Résultats de la diffraction des rayons X de P<sub>1</sub> après le premier lessivage.

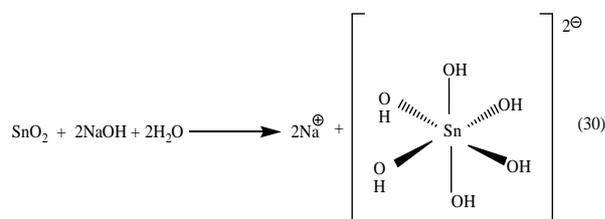
La **Figure 39** présente le diffractogramme des rayons X de P<sub>1</sub> après le premier lessivage.



**Figure 39 :** Diffractogramme des rayons X de P<sub>1</sub> après le premier lessivage.

Le produit synthétisé à 250°C après le premier lessivage, présente deux phases cristallines clairement identifiables : l'étain bisulfure (JCPDS 23-677) et l'oxyde stannique (JCPDS 41-1445). Les pics de diffraction indexant SnS<sub>2</sub> sont plus intenses que ceux indexant SnO<sub>2</sub> : la phase cristalline prépondérante est l'étain bisulfure. Les pics de diffraction indexant l'oxyde stannique présentent une base élargie qui laisse entrevoir des nanoparticules de SnO<sub>2</sub>.

L'oxyde stannique est soluble dans les hydroxydes alcalins, en particulier dans le sodium hydroxyde. La mise en solution est suivie de la formation du sodium stannate suivant l'équation (30). Le sodium stannate qui se forme est soluble dans l'eau et sa solubilité est d'autant plus élevée que la température est basse d'où le traitement alcalin à froid [114].



### III-2-4-2 Compositions chimiques de P<sub>1</sub> après le lessivage alcalin

Le **Tableau IX** présente les résultats des analyses chimiques effectuées sur P<sub>1</sub> après le lessivage alcalin.

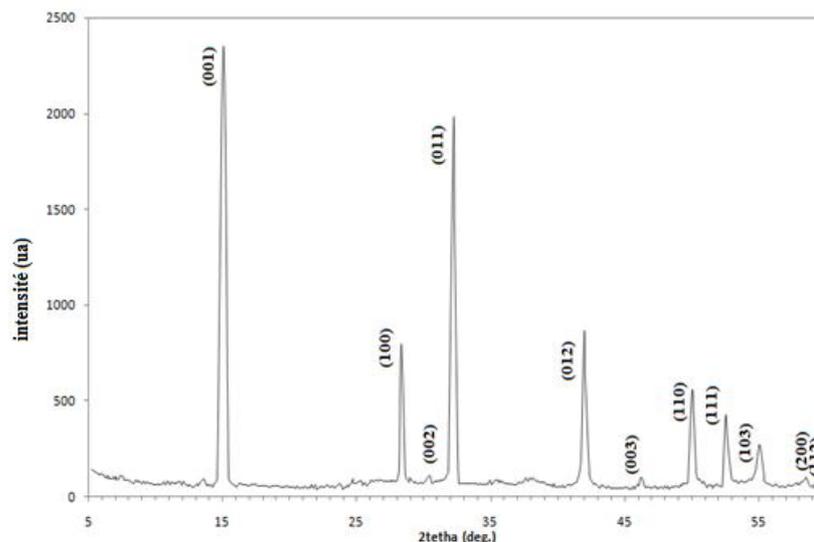
Tableau IX : Résultats des analyses chimiques de P<sub>1</sub> après le lessivage alcalin.

Éléments chimiques	Concentration (%)
Sn	33,24
S	66,76
<b>Total</b>	<b>100</b>

Après le lessivage alcalin, les analyses chimiques élémentaires, effectuées sur P<sub>1</sub> nous donnent pour les éléments soufre et étain le ratio atomique Sn:S = 32,48:65,23 soit 1,00:2,01. L'échantillon est légèrement riche en soufre, ceci est dû au fait que le milieu réactionnel soit riche en soufre et la température de réaction relativement basse.

### III-2-4-3 Résultats de la diffraction des rayons X de P<sub>1</sub> après le lessivage alcalin

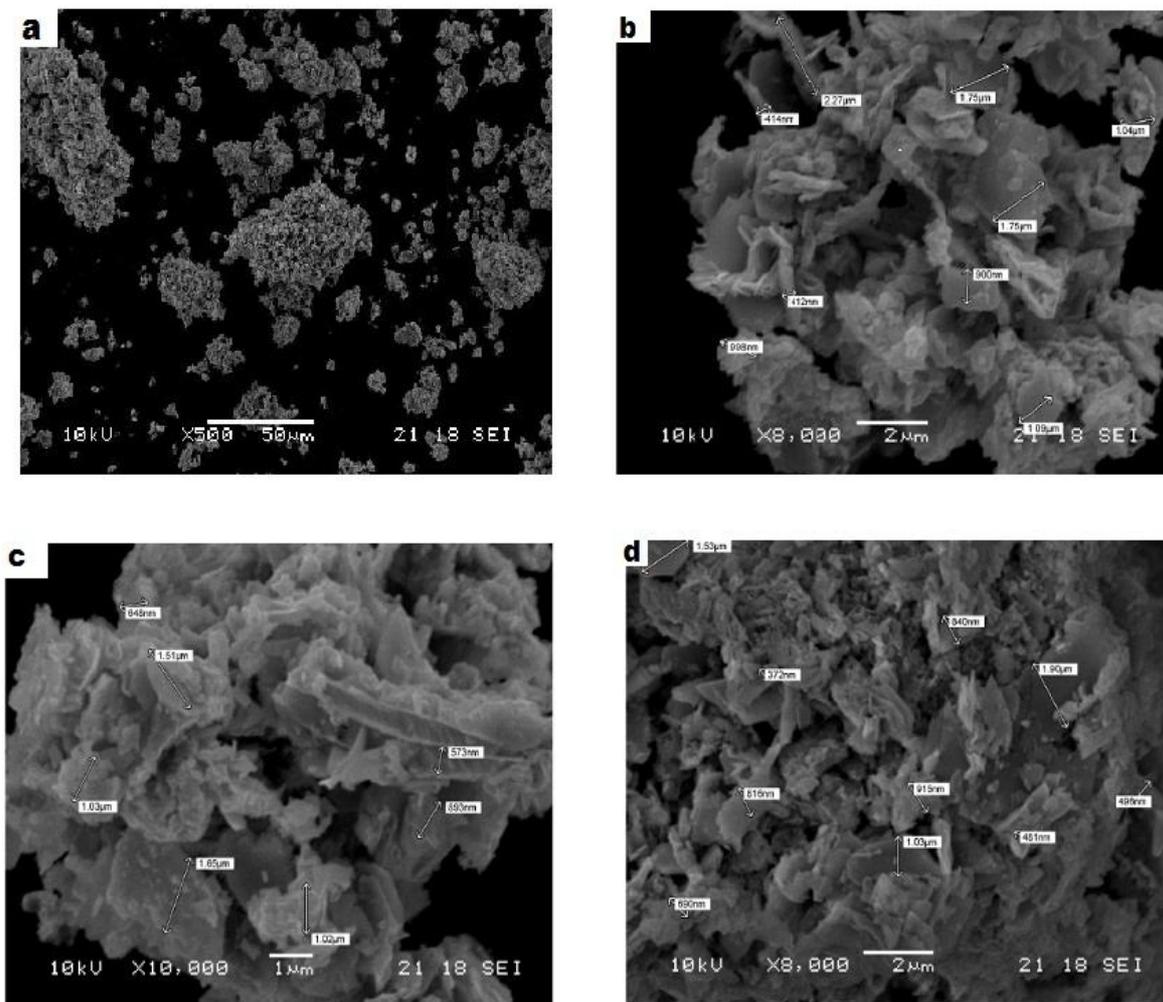
La Figure 40 présente le diffractogramme des rayons x du produit P<sub>1</sub> après le lessivage alcalin.

Figure 40 : Diffractogramme des rayons X de P<sub>1</sub> après le lessivage alcalin.

Le diffractogramme des rayons x de P<sub>1</sub> après le lessivage au sodium hydroxyde présente des pics de diffraction qui indexent la phase hexagonale de SnS<sub>2</sub> pur dont le groupe d'espace est P3m1 et la multiplicité de maille Z=1 [115]. Les paramètres de maille calculés sont a = 3,6370Å et c = 5,8661Å, nous trouvons c/a = 1,613. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs standards (JCPDS 23-677). La réflexion de Bragg à 2θ = 15,09° donne le pic de diffraction le plus intense : la croissance des cristaux de SnS<sub>2</sub> se fait préférentiellement suivant l'axe C. Le lessivage alcalin nous permet d'éliminer l'oxyde stannique afin d'obtenir le sulfure stannique dont la morphologie sera étudiée par MEB.

### III-2-5 Résultats de l'analyse microscopique de SnS<sub>2</sub> synthétisé

La **figure 41** présente les micrographies de SnS<sub>2</sub> obtenu à différents grossissements



**Figure 41 :** Micrographes MEB de SnS<sub>2</sub> pur. Distribution des agglomérats et des microplaquettes isolées de SnS<sub>2</sub> (a). Mesure de l'épaisseur des microplaquettes de SnS<sub>2</sub> (b). Dimensions des microplaquettes de SnS<sub>2</sub> (c et d).

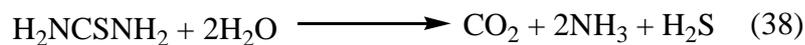
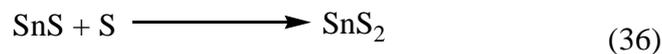
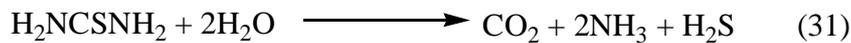
Suite au deuxième lessivage, le produit **P<sub>1</sub>** séché a été observé au microscope électronique à balayage, à des grossissements différents. L'image **a** présente des agglomérats tandis que les images **b ; c** et **d** présentent des plaquettes alvéolaires à bordure duveteuses. Le produit **P<sub>1</sub>** est formé de microplaquettes qui sont soit agglomérées les unes aux autres soit isolées. Les microplaquettes de SnS<sub>2</sub> ont une épaisseur d'environ 412 nm et une longueur comprise entre 573 nm et 2,27 µm. les microplaquettes obtenues ne sont pas uniformes en taille mais varient très peu en épaisseur. La forme en microplaquettes de SnS<sub>2</sub> peut être expliquée par l'anisotropie de ce composé qui a une structure type CdI<sub>2</sub> [116].

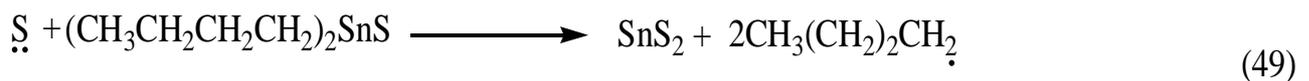
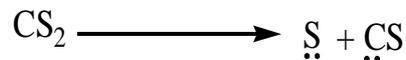
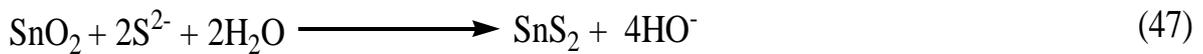
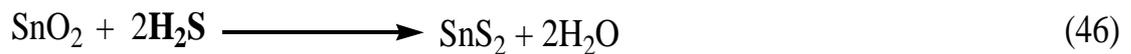
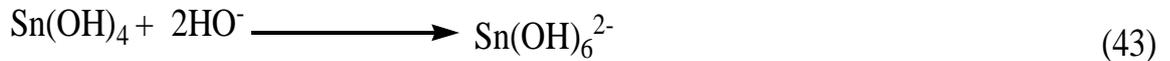
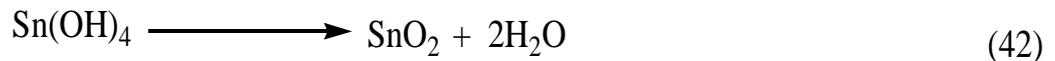
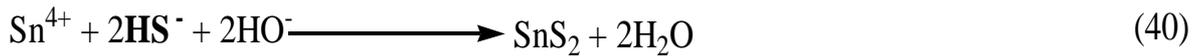
### III- 3 Séquence réactionnelle de la formation de SnS<sub>2</sub>

Le rôle du soufre durant la formation de l'étain bisulfure a déjà été discuté. Le soufre fondu accroît l'interface et la surface de contact entre les réactifs ce qui a pour effet d'augmenter la vitesse de la réaction. Le soufre fondu empêche l'oxydation à l'air de l'étain bisulfure [117].

Lors de la synthèse de l'étain bisulfure à partir de la thio-urée et de l'étain dichlorure dihydrate, *Zhang et al.* suggèrent la réaction en milieu sel fondu [118] alors que *Manoharan et al.* dans des conditions réactionnelles similaires, proposent des réactions à l'état solide [119], preuve de la difficulté à proposer une séquence réactionnelle unanime, même pour des conditions réactionnelles identiques.

Les séquences réactionnelles proposées à ce jour sont les suivantes : [120 -124]





Les séquences réactionnelles ci-dessus sont pour la plupart basées sur la formation de  $\text{H}_2\text{S}$  ou celle de  $\text{HS}^-$ . En effet ces espèces rendent le milieu réactionnel fortement oxydant, favorisant ainsi la formation des ions  $\text{S}^{2-}$ . La réaction entre le soufre fondu et l'étain sulfate n'offre pas les conditions favorables à la formation de  $\text{H}_2\text{S}$  ou de  $\text{HS}^-$ , d'où la nécessité de proposer une nouvelle séquence réactionnelle. Les conditions réactionnelles présentent des particularités à savoir : la présence du soufre fondu et celle des ions sulfate.

Le produit obtenu à  $400^\circ\text{C}$  présente trois couches bien distinctes par leurs colorations. L'analyse aux rayons X de ces couches nous fournit des informations utiles pour proposer une séquence réactionnelle plausible.

La **figure 42** montre une photographie du produit **P<sub>2</sub>** juste après sa synthèse.



Figure 42 : Photographie de  $P_2$  juste après sa synthèse.

La **figure 43** indique l'ordre de superposition des différentes couches présentes dans le produit  $P_2$ . Leur épaisseur indique leur abondance relative dans le produit de réaction.

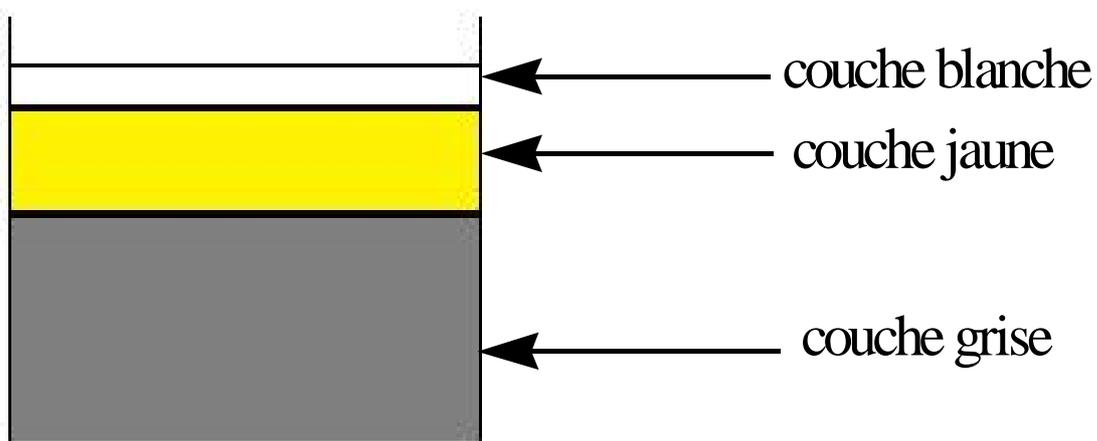


Figure 43 : Représentation schématique du produit  $P_2$ . L'épaisseur de chaque couche indique son abondance relative dans le produit.

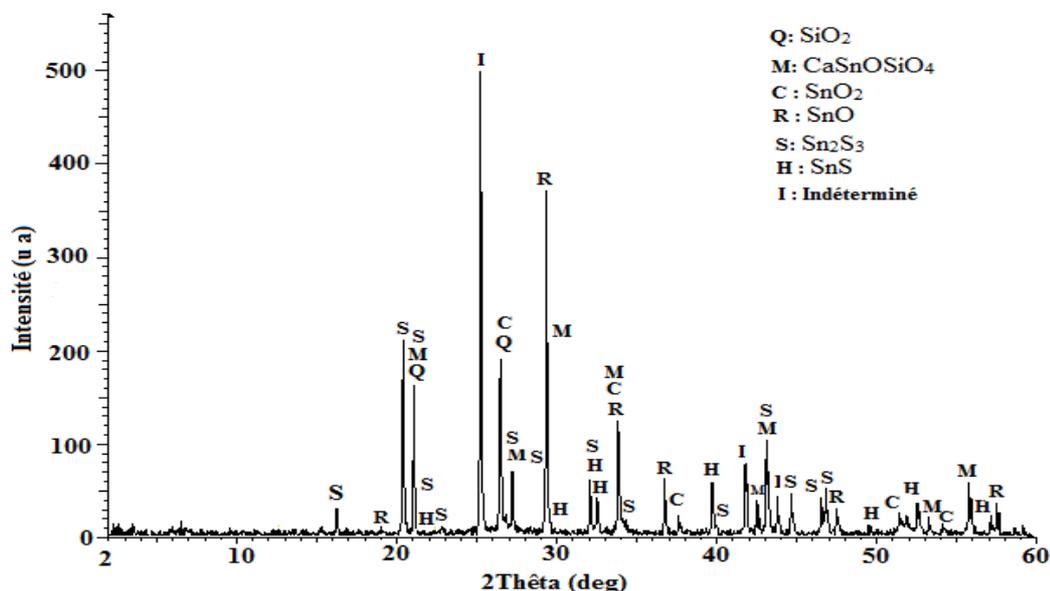
Le produit **P<sub>2</sub>** est formé d'une couche grise très abondante au-dessus de laquelle se trouve une couche jaune plus légère. La couche jaune est recouverte d'une pellicule blanche dont la consistance est très proche de celle de la silice.

### III-3-1 Résultats de la diffraction des rayons x de la couche superficielle de **P<sub>2</sub>**

Les analyses chimiques qualitatives et quantitatives effectuées sur la couche superficielle de **P<sub>2</sub>** sont présentées dans le **Tableau x**. Celles-ci nous ont permis d'indexer les pics de diffraction de la **Figure 44**.

**Tableau X : Compositions chimiques de la couche superficielle de **P<sub>2</sub>**.**

Eléments chimiques	Concentration (%)
Sn	55,14
S	28,61
Si	15,00
Ca	0,58
Fe	0,04
Sr	0,03
indéterminés	0,60
<b>Total</b>	<b>100,00</b>



**Figure 44 : Diffractogramme des rayons X de la couche superficielle de **P<sub>2</sub>**.**

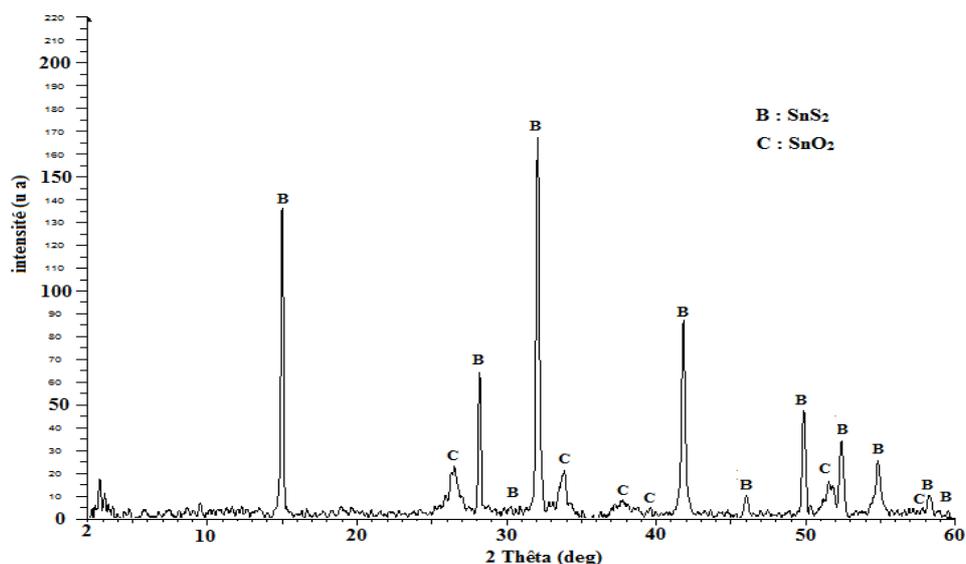
Le diffractogramme des rayons x de la couche superficielle de **P<sub>2</sub>** présente les pics de diffraction qui indexent le quartz  $\alpha$  ( $\text{SiO}_2$ ) [125] et la malayaite ( $\text{CaSnOSiO}_4$ ) [126]. La

présence de ces deux phases ne s'explique que par les impuretés venant du four tubulaire ; en effet le matériau réfractaire qui protège la résistance électrique du four est fait de quartz ; d'où la contamination possible. Les autres phases indexées sont : l'oxyde stanneux, l'oxyde stannique, le sulfure stanneux et l'étain (II) étain (IV) sulfure (JCPDS 14-619). La présence de  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  lors de la formation de  $\text{SnS}$  et de  $\text{SnS}_2$  a déjà été observée par *Kniep et al.* [127]. Une ou plusieurs phases restent cependant non identifiées (voir **annexe 3**).

Les étains oxydes se formeraient par oxydation à l'air d'un étain sulfure qui se serait formé à une température plus basse. Cette hypothèse est confirmée par la présence de l'herzenbergite ( $\text{SnS}$ ) qui est un intermédiaire réactionnel lors de la formation de la berndtite ( $\text{SnS}_2$ ), mais plus encore par la présence de l'ottemannite ( $\text{Sn}_2\text{S}_3$ ) qui proviennent de la transformation de  $\text{SnS}_2$  à des températures comprises entre  $300^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$  lorsque le refroidissement se fait lentement dans un milieu pauvre en oxygène [128]. La présence de  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  indique la présence des ions stanneux et stanniques qui se sont combinés au soufre durant la montée en température. Nous avons constaté que l'épaisseur de la couche jaune diminuait avec la durée du chauffage : les couches d'étain oxyde formées pourraient relayer la passivation de  $\text{SnS}_2$  par le soufre fondu qui passerait à l'état vapeur aux environs de  $400^\circ\text{C}$  d'où la présence de la couche jaune au-dessus de la couche grise.

### III-3-2 Résultats de la diffraction des rayons x de la couche intermédiaire de $\text{P}_2$

La **Figure 45** présente le diffractogramme des rayons X de la couche mitoyenne du produit  $\text{P}_2$ .



**Figure 45 : Diffractogramme des rayons X de la couche mitoyenne de  $\text{P}_2$ .**

La **Figure 45** présente un diffractogramme des rayons x qui est similaire à celui de la **Figure 39**. Nous observons cependant que le pic de diffraction qui apparaît à  $2\theta = 32^\circ$  est plus intense que celui qui apparaît à  $2\theta = 15,091^\circ$  : un plus grand nombre de cristallites présentent la face (011). Entre  $2^\circ$  et  $4^\circ$  nous observons deux pics de diffraction de faibles intensités que nous n'avons pu attribuer. Après indexation des pics de diffraction, nous constatons que la couche jaune de  $P_2$  est en majorité formée de sulfure stannique et d'oxyde stannique. La persistance de ces deux phases à  $400^\circ\text{C}$  étaye l'hypothèse selon laquelle les étains oxydes qui se forment, en particulier  $\text{SnO}_2$  protègent le sulfure stannique qui se serait au préalable formé. L'absence de soufre dans cette couche exclut son action. La réduction de la quantité d'étain (IV) sulfure formé s'explique par la transformation d'oxyde stannique en oxyde stanneux et l'oxydation de  $\text{SnS}_2$  suivant les équations (50) et (51) au niveau de la surface de séparation couche jaune - couche grise. La quantité de  $\text{SnS}_2$  étant en diminution, il en va de même pour l'épaisseur de la couche jaune.



### III-3-3 Résultats de la diffractométrie des rayons X de la couche grise de $P_2$

Le **Tableau XI**, présente les résultats des analyses chimiques qui ont été effectuées sur la couche profonde de couleur grise. Ils nous ont permis d'indexer les pics de diffraction de la **Figure 46**.

**Tableau XI : Compositions chimiques la couche grise de  $P_2$ .**

Eléments chimiques	Concentration (%)
<b>Sn</b>	55,16
<b>S</b>	44,61
<b>P</b>	0,16
<b>Fe</b>	0,04
<b>Sr</b>	0,02
<b>Total</b>	100,00

Des analyses chimiques, il ressort que la couche grise de  $P_2$  est essentiellement constituée d'étain et de soufre. Les concentrations des éléments soufre et étain permettent de prévoir la présence de tous les binaires d'étain et de soufre connus. Nous notons l'absence de

silicium et de calcium et une faible diminution de la teneur de strontium par rapport à la couche superficielle. La diffraction des rayons x nous permettra de détecter les phases cristallines présentes.

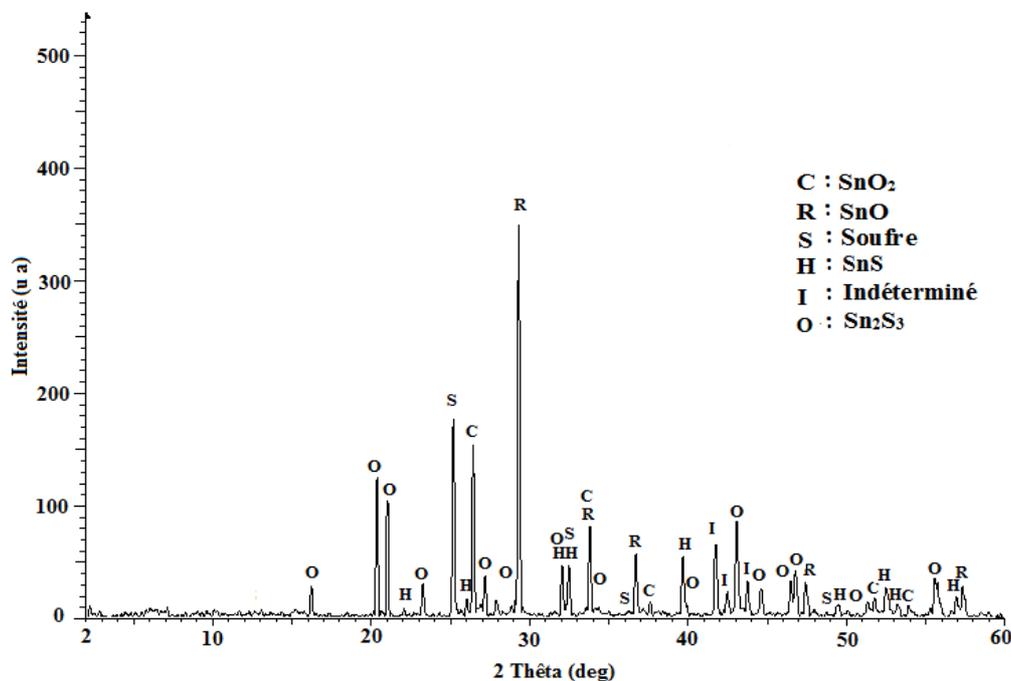


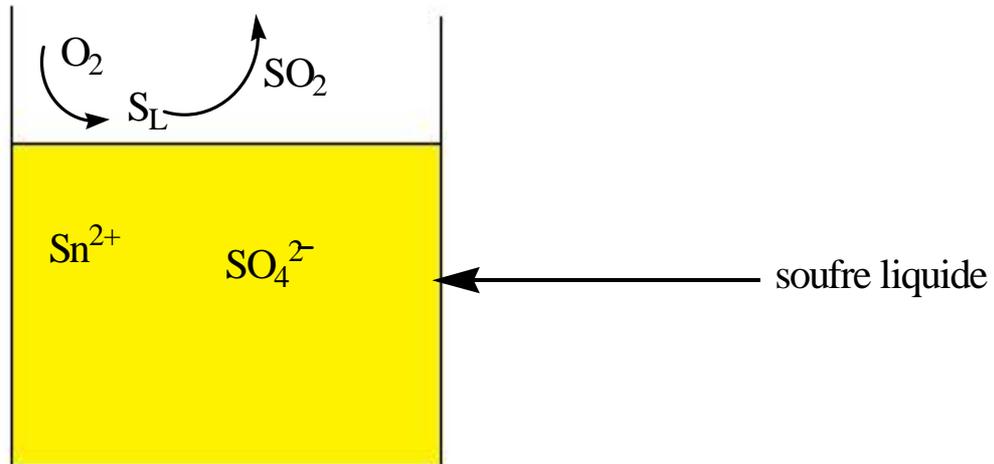
Figure 46 : Diffractogramme des rayons X de la couche grise de P2.

Le diffractogramme des rayons x de la **Figure 46** présente des pics de diffraction qui indexent  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  ;  $\text{SnO}_2$  ;  $\text{SnO}$  ;  $\text{SnO}_2$  et S. la prépondérance de l’ottemannite ( $\text{Sn}_2\text{S}_3$ ) s’explique par le gradient de température qui est plus élevé au contact avec la paroi du four. Une ou plusieurs phases n’ont pu être identifiées (voir **annexe 3**). La présence du soufre indique la raréfaction de l’oxygène à un moment donné de la chaîne de réaction. Les diffractogrammes des rayons x des **Figures 44 et 46** apportent beaucoup d’informations qui nous renseignent sur la chaîne de réactions qui se produit avec le gradient thermique. La présence de  $\text{SnS}_2$  dans la phase intermédiaire indique la formation quasi-instantanée de ce produit dès que la température adéquate de réaction est atteinte. Son absence dans la couche grise indique sa disparition au profit des oxydes et de  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  qui se forment avec la montée en température.

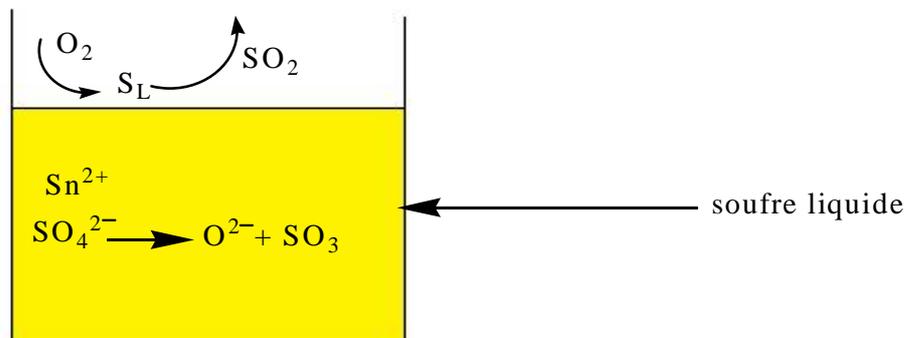
### III-3-4 Séquence réactionnelle conduisant à la formation de $\text{SnS}_2$ dans le soufre fondu

La théorie des acides et des bases de Lux-Flood, la présence de l’étain bisulfure à  $400^\circ\text{C}$ , la formation de  $\text{SnS}_2$  entre  $200^\circ\text{C}$  et  $280^\circ\text{C}$ , intervalle de température dans lequel le soufre se trouve à l’état liquide nous permettent de proposer une séquence réactionnelle :

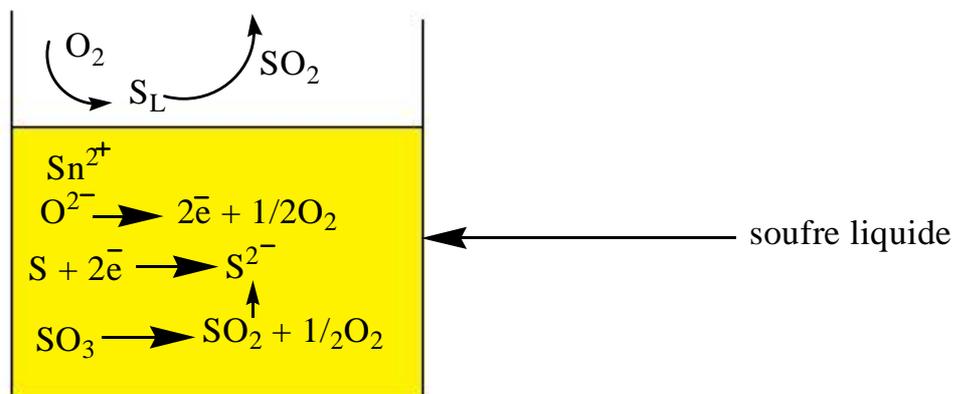
- 1- Les réactions se déroulent dans le soufre fondu qui joue le rôle de solvant anhydre pour l'étain sulfate. A l'interface air-soufre liquide, il se forme  $\text{SO}_2$  ce qui inhiberait la formation de l'oxyde stanneux.



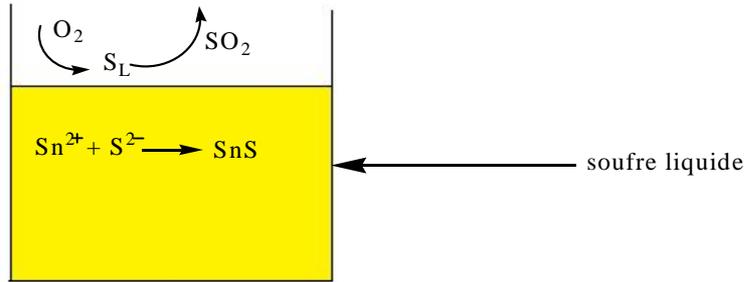
- 2- En l'absence des molécules d'eau dans le soufre fondu et sous l'effet de la température, les ions sulfate réagissent comme des bases de Lux-Flood.



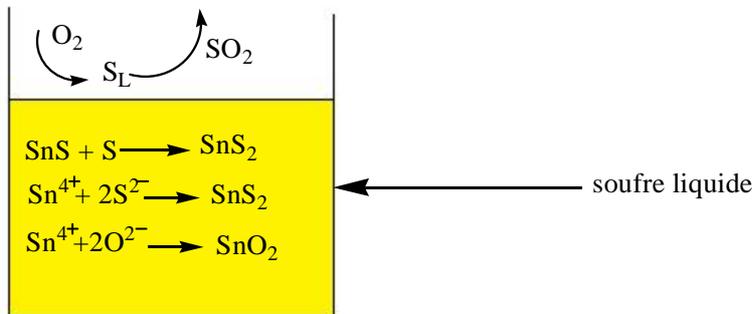
- 3- Le soufre se réduit tandis que les ions oxydes s'oxydent



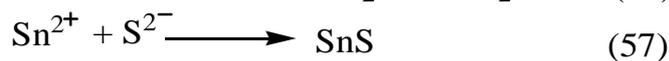
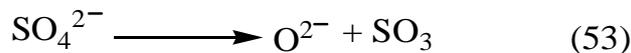
4- Les ions stanneux se combinent aux ions sulfures



5- Les ions stanneux s'oxydent en ions stannique et se combinent à l'oxygène et au soufre mais la combinaison à l'oxygène est limitée par la raréfaction de l'oxygène, l'effet protecteur du soufre liquide et celle de l'oxyde stannique qui se forme.



La séquence réactionnelle que nous avons proposée repose sur la base de Lux-Flood qu'est l'ion sulfate et l'action du soufre liquide qui se comporte comme un sel fondu dans lequel des réactions d'oxydoréduction inhabituelles sont possibles. Les principales équations de réactions qui régissent le mécanisme réactionnel que nous proposons sont les suivantes :



### III-4 Caractéristiques des produits de cristallisation isotherme à 680°C, 750°C et 800°C

Les produits obtenus par cristallisation isotherme dans le sodium iodure fondu aux températures 680°C, 750°C et 800°C sont caractérisés par diffractométrie des rayons x, analyses thermogravimétriques, analyses thermiques différentielles et par spectrométrie de fluorescence x. Au-delà de trois jours de cristallisation, la composition chimique du mélange n'évolue plus ; il en est de même pour les phases cristallines en présence.

#### III-4-1 Résultats de la diffraction des rayons X du produit obtenu à 680°C

Le diffractogramme des rayons x de la **Figure 47** nous permet d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans le mélange obtenu à 680°C.

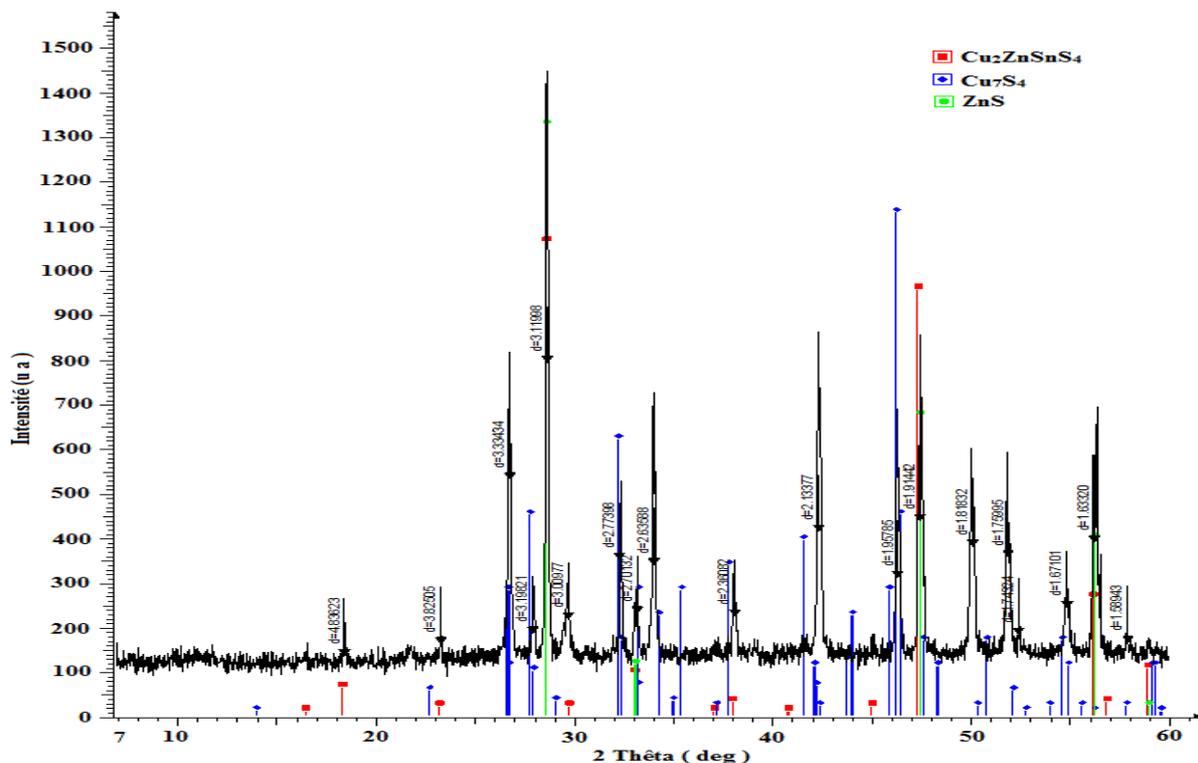


Figure 47 : Diffractogramme des rayons X du produit obtenu à 680°C.

Le produit obtenu à 680°C est un mélange de trois phases cristallines. Le diffractogramme des rayons x de la **Figure 47** présente des pics de diffractions qui indexent l'anillite (Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub>) (ASTM 72-617), la sphalérite (ZnS) (JCPDS 5-0566) et la Kestérite (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>) (JCPDS 26-0575). Des réactifs de départ, seul persiste la sphalérite, la présence

de l'anillite indique la diffusion des cuivre sulfures ( $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$  et  $\text{Cu}_2\text{S}$ ) qui sont les binaires qui diffusent le plus rapidement tel que mentionné au chapitre premier. La présence de la kestérite à cette température montre l'efficacité du sodium iodure fondu comme liquide vecteur. En effet, au moment où nous initions ces travaux, seul le potassium iodure avait fait ses preuves comme sel fondu lors de la synthèse des monograins de CZTS. A  $680^\circ\text{C}$  la vitesse de diffusion des réactifs est encore faible ce qui explique d'une part la formation de CZTS et d'autre part la formation et la persistance de  $\text{Cu}_7\text{S}_4$ .

Les données de la littérature [48] indiquent qu'il est très difficile de différencier les pics de diffraction les plus intenses de la sphalérite de ceux de la kestérite ; bien que d'intensités relatives différentes, ceux-ci apparaissent à des valeurs de  $2\theta$  très voisines et sont donc pratiquement superposables d'où l'intérêt de la présence des pics de faibles intensités lorsque les limites de détection de l'appareil de mesure permettent de les identifier. Les pics de diffraction à  $2\theta = 16,28^\circ$  ;  $18,33^\circ$  et  $23,19^\circ$  sont les seuls qui indexent exclusivement la kestérite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ; leur présence confirme irréfutablement la formation de ce composé.

Le **Tableau XII**, nous permet de faire une étude comparée des distances interréticulaires calculées et celles décrites dans la littérature (JCPDS 26-0575) pour des plans cristallins de faible densité atomique.

**Tableau XII : Valeurs comparées des  $d_{hkl}$  (Å) calculées aux  $d_{hkl}$  (Å) décrites dans la littérature**

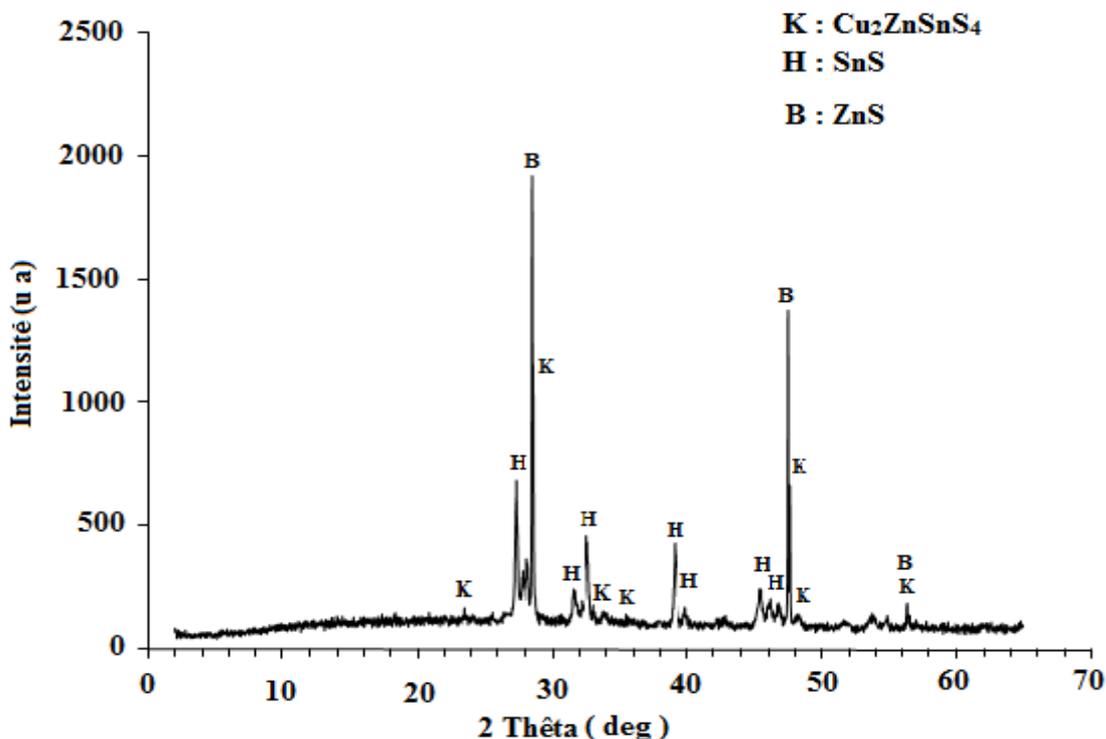
(h k l)	$d_{hkl}$ (Å) ce travail	$d_{hkl}$ (Å) littérature
(0 0 2)	5,4386	5,4355
(1 0 1)	4,8362	4,8556
(1 1 0)	3,8250	3,8375
(1 1 2)	3,1199	3,1349

Les valeurs des distances interréticulaires trouvées pour les plans cristallins dont les pics de diffraction sont de faibles intensités sont en bon accord avec celles de la littérature.

A  $680^\circ\text{C}$ , certes la kestérite se forme déjà mais la sphalérite persiste dans le produit de réaction et il se forme l'anillite suite à la réaction entre la chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) et la digénite ( $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ ). Une élévation de la température de cristallisation pourrait accroître la vitesse de diffusion des réactifs et permettre une réaction complète des binaires.

### III-4-2 Résultats de la diffraction des rayons X du produit obtenu à 750°C

Après trois jours de cristallisation isotherme à 750°C, les phases cristallines présentes sont identifiées à l'aide du diffractogramme des rayons x de la **Figure 48**.



**Figure 48** : Diffractogramme des rayons X du produit obtenu à 750°C.

Le produit de recristallisation isotherme à 750°C est un mélange de trois phases cristallines. Les pics de diffraction observés indexent l'herzenbergite (SnS) (JCPDS 39-354), la sphalérite (ZnS) et la kestérite (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>). Comparativement au DRX de la **Figure 47**, nous observons la disparition de l'anillite et la formation de l'herzenbergite. La coexistence de la kestérite et de l'herzenbergite a déjà été observée. Les travaux de Weber et al. [79] font état de la décomposition de SnS<sub>2</sub> en SnS et S pour faciliter l'incorporation de ZnS.

Sur le diffractogramme des rayons X de la **Figure 48**, nous remarquons que les pics de diffraction de la kestérite sont un peu plus distincts de ceux de la sphalérite. Les pics de diffraction d'intensité relativement faible n'apparaissent plus, ceci est dû aux limites de détection de l'appareil de mesure.

Le **Tableau XIII** nous permet de faire une étude comparée des distances interréticulaires calculées à celles décrites dans la littérature.

**Tableau XIII : Comparaison des valeurs calculées de  $d_{hkl}$  à celles que rapporte la littérature pour les plans de forte densité atomique.**

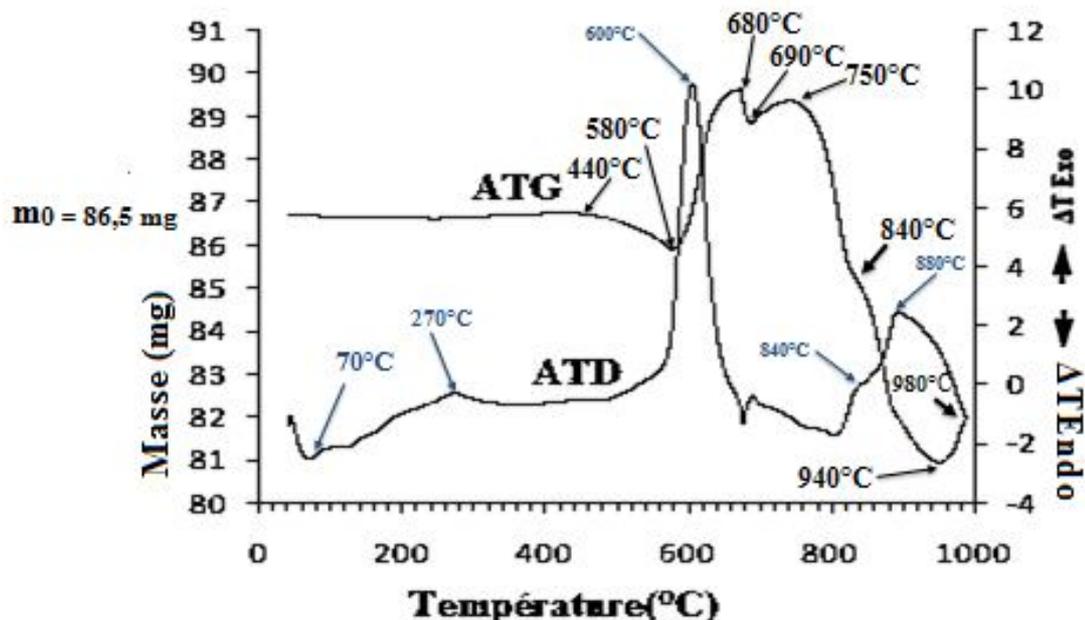
(h k l)	$d_{hkl}$ (Å) ce travail	$d_{hkl}$ (Å) littérature
(1 1 2)	3,1253	3,1349
(2 0 4)	1,9135	1,9202
(2 2 0)	1,9125	1,9187
(3 1 2)	1,6308	1,6365

Les valeurs des distances interréticulaires trouvées pour les plans réticulaires de forte densité atomique sont en bon accord avec celles que donne la littérature, avec une variation inférieure à 1%. Nous remarquons que le plan (112) qui présente le pic de diffraction le plus intense apparaît à une valeur de  $2\theta$  encore plus proche de la valeur donnée dans la littérature.

La présence de l'étain (II) sulfure est souvent associée à celle d'un cuivre sulfure [129]. Le diffractogramme des rayons X de la **Figure 48** ne nous révèlent pas la présence d'un binaire de cuivre et de soufre cristallisé.

### III-4-3 Comportement thermique du produit obtenu à 750°C

La **Figure 49** présente les thermogrammes ATD et ATG du produit de cristallisation isotherme à 750°C.



**Figure 49 : Thermogrammes ATD et ATG du produit de cristallisation isotherme à 750°C.**

Le comportement thermique de CZTS sous atmosphère d'oxygène n'a pas encore fait l'objet d'une étude particulière.

Le thermogramme ATG présente sept parties principales : une partie horizontale (masse presque constante) jusqu'à 440°C ; une perte de masse qui se produit entre 440°C et 580°C ; une forte augmentation de masse entre 580°C et 680°C ; une légère perte de masse entre 680°C et 690°C ; un léger gain de masse entre 690°C et 750°C ; une perte de masse importante entre 750°C et 940°C avec inflexion à 840°C ; un gain de masse entre 940°C et 980°C.

De la température ambiante à 440°C, le thermogramme ATG présente une partie pratiquement horizontale, due à la constance de la masse. De 440°C à 580°C, nous observons une légère perte de masse ( $\Delta m = -1$  mg). Cette perte de masse est due à une oxydation en surface de SnS en SnO ; en effet à la température ambiante, SnS s'oxyde légèrement en surface pour donner SnO. Sous l'effet du gradient de température, cette oxydation est accrue et atteint sa limite aux environs de 500°C [130]. Ceci explique la perte de masse sensible observée entre 440°C et 580°C.

Entre 580°C et 680°C, le thermogramme ATG présente une forte augmentation de masse ( $\Delta m = + 3,75$  mg). Les calculs thermodynamiques permettent de prévoir des réactions d'oxydation parmi lesquelles la plus plausible est représentée par l'équation (60) [131].



Cette réaction fortement exothermique, nous permet d'expliquer le gain de masse observé de 580°C à 680°C. La perte de masse observée entre 680°C et 700°C correspond à la transformation de la sphalérite en zincite (ZnO) suivant l'équation (61) [132].



Entre 700°C et 750°C, nous observons un léger gain de masse ( $\Delta m = + 0,5$  mg). Nous attribuons ce gain de masse à la formation de SnO<sub>2</sub>.

La perte de masse importante ( $\Delta m = - 8,25$  mg) qui se produit entre 750°C et 940°C est due à la formation de SnO suite à la décomposition de SnSO<sub>4</sub>. A 840°C nous assistons à la formation de SnO<sub>2</sub>, qui se décompose immédiatement en SnO d'où l'inflexion observée à cette température. Le léger gain de masse observé entre 940°C et 980°C peut s'expliquer par la formation éventuelle de SnO<sub>2</sub>.

Le thermogramme ATD de la **Figure 49** présente dix accidents thermiques visibles. Un crochet endothermique à  $T_{\max, \text{ATD}} = 70^{\circ}\text{C}$  ; un crochet endothermique à très faible amplitude à  $T_{\max, \text{ATD}} = 125^{\circ}\text{C}$  ; un crochet endothermique à très faible amplitude à  $T_{\max, \text{ATD}} = 160^{\circ}\text{C}$  ; un crochet exothermique qui culmine à  $T_{\max, \text{ATD}} = 270^{\circ}\text{C}$  ; un pic exothermique à très forte amplitude à  $T_{\max, \text{ATD}} = 600^{\circ}\text{C}$  ; un pic exothermique à très faible amplitude à  $T_{\max, \text{ATD}} = 690^{\circ}\text{C}$  ; un crochet endothermique à faible amplitude à  $T_{\max, \text{ATD}} = 760^{\circ}\text{C}$  ; un crochet endothermique à faible amplitude à  $T_{\max, \text{ATD}} = 805^{\circ}\text{C}$  ; un épaulement à  $840^{\circ}\text{C}$  ; un crochet exothermique à  $880^{\circ}\text{C}$ .

Le crochet endothermique qui culmine à  $70^{\circ}\text{C}$  traduit le départ des molécules d'eau adsorbées. Les crochets endothermiques observés à  $T_{\max, \text{ATD}} = 125^{\circ}\text{C}$  et  $T_{\max, \text{ATD}} = 160^{\circ}\text{C}$ , tous de faible amplitude, s'expliquent par la formation en très faible quantité de SnO, avec production du soufre liquide [132]. Aux environs de  $270^{\circ}\text{C}$ , le soufre liquide se combine à l'oxygène d'où le pic exothermique à  $T_{\max, \text{ATD}} = 270^{\circ}\text{C}$ .

La formation de l'étain sulfate est précédée de l'oxydation du soufre qui passe de S (+II) à S (+VI), ceci explique le pic exothermique à très forte amplitude à  $T_{\max, \text{ATD}} = 600^{\circ}\text{C}$ . L'oxydation du soufre lors de la transformation de la sphalérite (ZnS) en zincite (ZnO) avec dégagement de  $\text{SO}_2$  est à l'origine du pic exothermique qui culmine à  $T_{\max, \text{ATD}} = 690^{\circ}\text{C}$ . Les pics endothermiques à  $T_{\max, \text{ATD}} = 760^{\circ}\text{C}$  et  $T_{\max, \text{ATD}} = 805^{\circ}\text{C}$ , compte tenu de leurs amplitudes très faibles et de leur absence dans la littérature consultée, peuvent être considérés comme des artefacts. L'épaulement observé à  $840^{\circ}\text{C}$  correspond à l'oxydation de Sn (+II) en Sn (+IV) lors de la formation de  $\text{SnO}_2$ . Cette oxydation se poursuit jusqu'à  $880^{\circ}\text{C}$  d'où le pic exothermique à  $T_{\max, \text{ATD}} = 880^{\circ}\text{C}$ .

A  $775^{\circ}\text{C}$  et à  $850^{\circ}\text{C}$  nous n'observons aucun accident thermique qui indique la présence de CTS ( $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ) [133,134]. La fusion de CZTS ne peut être clairement observée en raison de la température finale des analyses soit  $1000^{\circ}\text{C}$ . En effet CZTS fond à  $991^{\circ}\text{C}$  [132].

La température de cristallisation isotherme est élevée de  $750^{\circ}\text{C}$  à  $800^{\circ}\text{C}$  afin d'accroître la réactivité des binaires dans le sel fondu.

### III-4-4 Résultats de la diffraction des rayons X du produit obtenu à 800°C

Le diffractogramme des rayons x de la **Figure 50** indique les phases cristallines présentes dans le produit de cristallisation isotherme à 800°C.

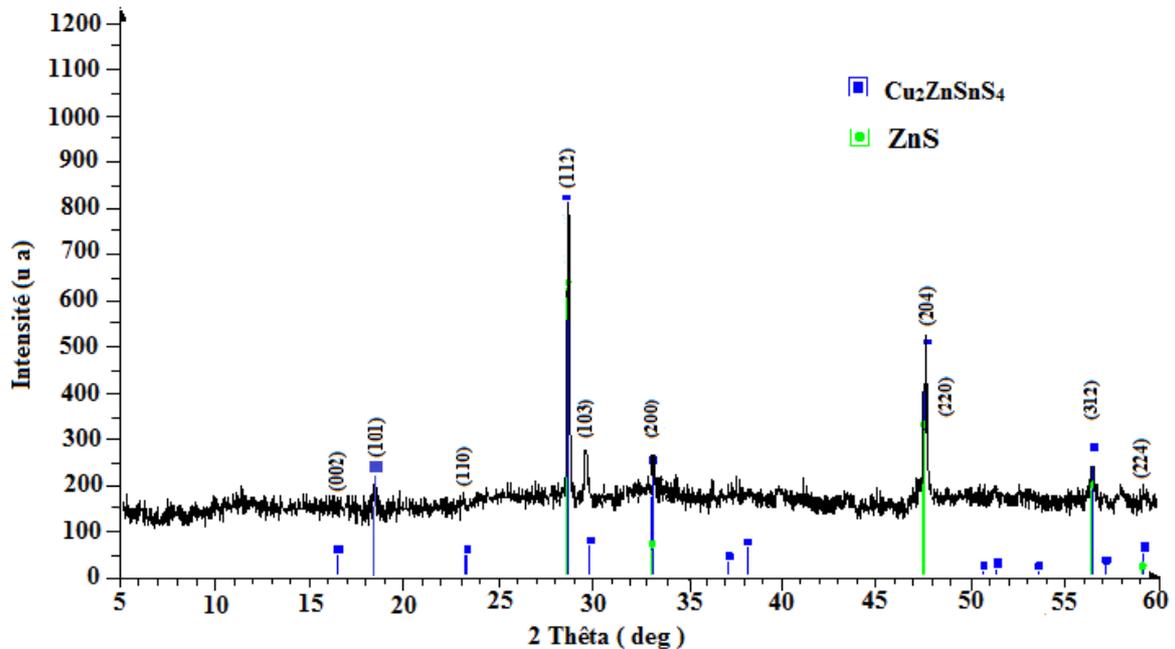


Figure 50 : Diffractogramme des rayons X du produit obtenu à 800°C.

Les pics de diffraction de la **Figure 50** indexent la kestérite ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ). La croissance des cristaux se fait préférentiellement suivant le plan réticulaire (112). Le plan réticulaire (103) présente une intensité relative bien supérieure à la valeur standard (2,2 %) : un nombre plus important de cristallites s'orientent suivant ce plan.

A 800°C les étains sulfures et les cuivre sulfures ont totalement réagi. Aucun de ses binaires n'apparaît dans la phase cristalline ; à cette température, la vitesse de diffusion des réactifs est suffisante pour permettre l'incorporation totale des réactifs à une matrice de CTS qui se forme en début de réaction. L'amorphisation de la chalcocite et de la digénite accroît leur réactivité.

Sur la **Figure 50**, nous observons des pics de diffraction qui indexent exclusivement la kestérite mais les pics de diffraction les plus intenses indexent aussi la sphalérite. A 800°C nous avons synthétisé CZTS dans le sodium iodure fondu mais nous ne pouvons exclure systématiquement la présence de la sphalérite. Comme présenté au chapitre premier, l'intégration de la sphalérite au composé  $\text{CuSnS}_3$  se fait à la dernière étape de tous les

mécanismes réactionnels plausibles, d'où sa précipitation en fin de réaction. La stabilité thermique de la sphalérite expliquerait sa persistance dans le produit de réaction à 800°C s'il en est le cas.

Nous sommes partis du ratio atomique Cu:Zn:Sn:S = 2:1:1:4 qui rend presque inévitable la précipitation de la sphalérite. Seul le spectre Raman du produit de cristallisation isotherme à 800°C permettra d'exclure la sphalérite. Pour le système quadratique la relation liant les indices de Miller, les paramètres de maille et les distances inter-réticulaires est donnée par l'équation (62). Les équations (13) et (62) nous permettent de dresser le **Tableau XIV**.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2(a/c)^2}} \quad (62)$$

**Tableau XIV : Comparaison des données cristallographiques de CZTS de notre travail à celles de la littérature.**

(h k l)	d <sub>hkl</sub> (Å) (ce travail)	d <sub>hkl</sub> (Å) (littérature)	Δd <sub>hkl</sub> (Å)	Paramètres de maille calculés		Paramètres de maille donnés par la littérature	
				a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
(0 0 2)	<b>5,4204</b>	5,4355	-0,0151	<b>5,4209</b>	<b>10,8408</b>	5,4270	10,8480
(1 0 1)	<b>4,8602</b>	4,8556	0,0046				
(1 1 0)	<b>3,8332</b>	3,8375	-0,0043				
(1 1 2)	<b>3,1151</b>	3,1349	-0,0198				
(1 0 3)	<b>3,0136</b>	3,0136	0,0000				
(2 0 0)	<b>2,7157</b>	2,7135	0,0022				
(2 0 4)	<b>1,9202</b>	1,9202	0,0000				
(2 2 0)	<b>1,9007</b>	1,9187	-0,018				
(3 1 2)	<b>1,6284</b>	1,6365	-0,0081				
(2 2 4)	<b>1,5673</b>	1,5675	-0,0002				

CZTS cristallise dans le système quadratique et son groupe d'espace est  $I\bar{4}$  [42]. Les paramètres de maille ont pour valeurs standard a = 5,4270 Å et c = 10,8480Å. Les valeurs

calculées pour CZTS que nous obtenons sont  $a = 5,4209\text{\AA}$  et  $c = 10,8408\text{\AA}$ . Les valeurs trouvées pour les paramètres de mailles de même que pour les distances interréticulaires sont en bon accord avec les valeurs de la littérature.  $C_{\text{standard}}/a_{\text{standard}} = 1,998$ .  $C_{\text{calculé}}/a_{\text{calculé}} = 1,999$ .

### III-4-5 Compositions chimiques du produit obtenu à 800°C

Le **Tableau XV** présente les résultats des analyses chimiques qualitative et quantitative effectuées sur le produit obtenu à 800°C.

**Tableau XV : Comparaison des pourcentages atomiques des éléments présents à la stœchiométrie.**

Eléments chimiques	% atomique	Stœchiométrie
<b>Cu</b>	27,08	25,00
<b>Zn</b>	10,06	12,50
<b>Sn</b>	12,86	12,50
<b>S</b>	45,00	50,00
<b>I</b>	2,15	0,00
<b>P</b>	0,18	0,00
<b>Ca</b>	0,06	0,00
<b>indéterminés</b>	2,61	0,00
<b>Total</b>	100	100

Les analyses chimiques effectuées révèlent la présence des impuretés telles que l'iode, le phosphore et le calcium. Les indéterminés représentent 2,61%. Les impuretés se trouvent dans une phase qui précipite lors du refroidissement. Le matériau obtenu est riche en cuivre et en étain et pauvre en soufre et en zinc d'où le problème de solubilité de ZnS et de Cu<sub>2</sub>S dans le sodium iodure à 800°C. Les pourcentages atomiques des éléments cuivre, zinc et étain permettent de situer le matériau obtenu sur le diagramme de phase du système Cu-Zn-Sn.

La **Figure 51** présente le diagramme de phase du système Cu-Zn-Sn, une teneur de cinquante pourcent en soufre est supposée. Le point d'intersection des lignes rouge, bleue et verte situe notre matériau sur ce diagramme de phase. De par sa composition chimique, CZTS que nous obtenons se trouve en dehors de l'étroite zone de formation de CZTS stœchiométrique.

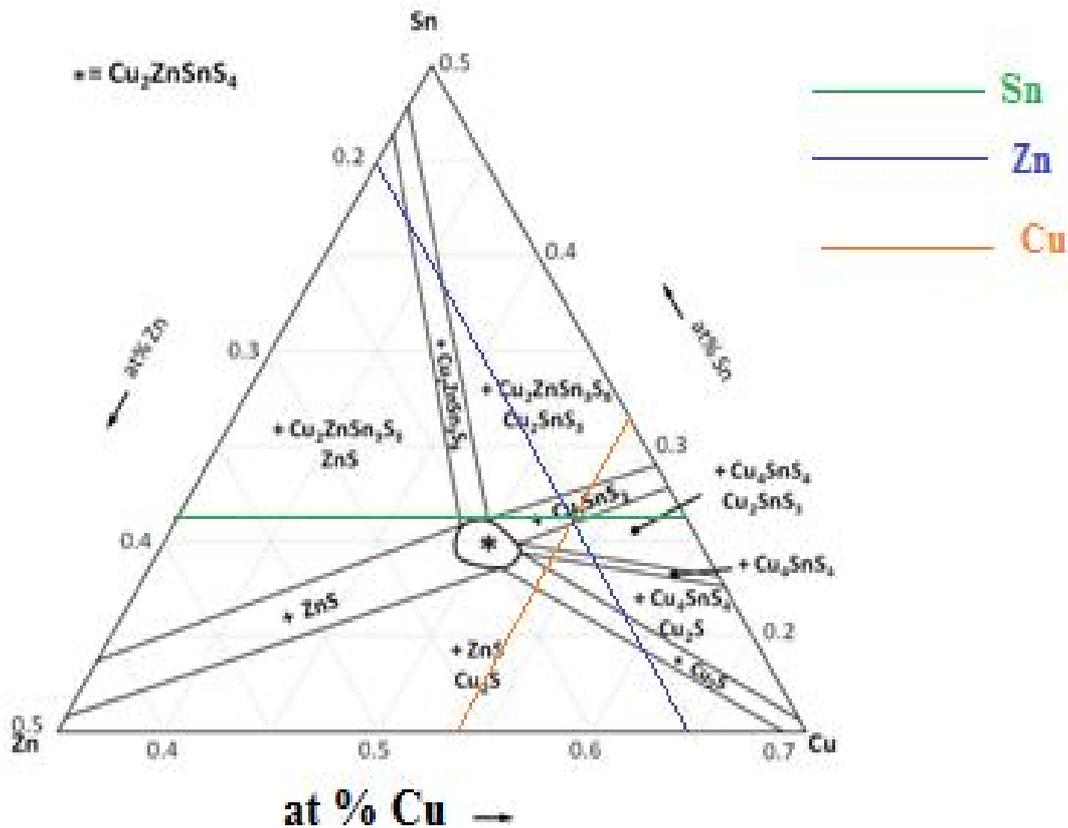


Figure 51 : Position du produit de cristallisation isotherme à 800°C sur le diagramme de phases du système Cu-Zn-Sn.

Le diagramme de phase de la **Figure 51**, montre que CTS est une phase secondaire possible dans le domaine de composition de notre matériau ; cependant elle n'a pas été révélée par les analyses thermiques et ne le peut par DRX.

### III-4-6 Variation du diamètre des cristallites en fonction de la température

La relation de Debye et Scherrer de l'équation (18) P.58 nous permet d'obtenir des valeurs statistiques des diamètres des cristallites pour les matériaux obtenus à 680°C et à 800°C. Le produit de cristallisation isotherme à 750°C est exclu de l'étude car le diffractomètre des rayons x utilisé pour le caractériser est différent de celui utilisé pour caractériser les deux autres produits. Le **Tableau XVI** présente les résultats obtenus.

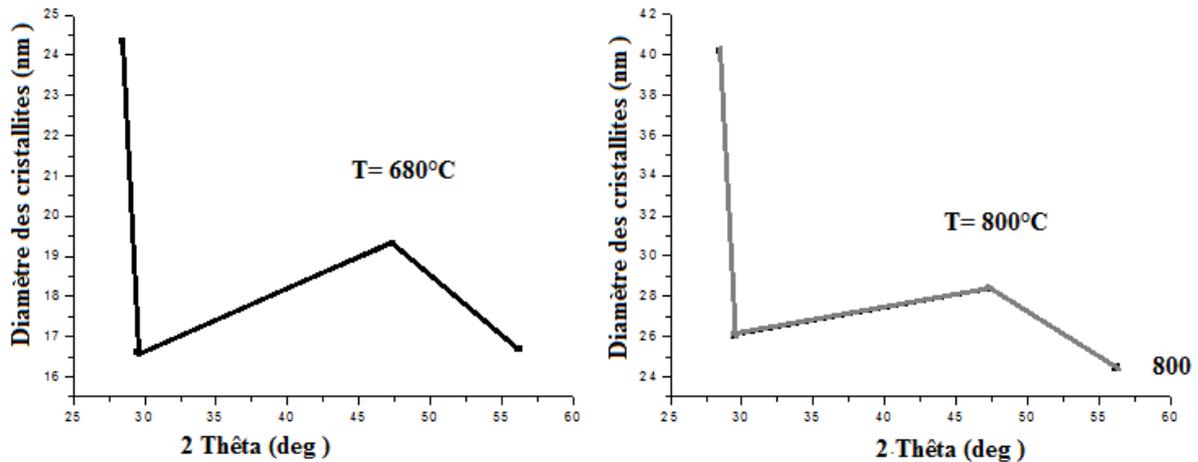
Du **Tableau XVI**, il ressort qu'à 800°C les diamètres des cristallites sont compris entre 24,45 nm et 40,20 nm avec une valeur moyenne  $D_{moy} = 29,77$  nm.

A 680°C les diamètres des cristallites sont compris entre 16,60 nm et 24,34 nm avec une valeur moyenne  $D_{moy} = 19,23$  nm.

**Tableau XVI : Diamètres des cristallites des produits de cristallisation isotherme à 680°C et à 800°C.**

2θ (deg)	T (°C)	LPDMH (rad) x 10 <sup>3</sup>	D (nm)
28,47	680	3,90	24,34
	<b>800</b>	<b>3,60</b>	<b>40,20</b>
29,54	680	8,70	16,60
	<b>800</b>	<b>5,55</b>	<b>26,07</b>
47,34	680	7,90	19,30
	<b>800</b>	<b>5,40</b>	<b>28,35</b>
56,21	680	9,51	16,70
	<b>800</b>	<b>6,50</b>	<b>24,45</b>

Les courbes de la **Figure 52** présentent l'évolution du diamètre des cristallites en fonction de l'angle de Bragg 2θ pour les températures de 680°C et 800°C.



**Figure 52 : Courbes de variation du diamètre des cristallites de CZTS en fonction de l'angle de Bragg pour les températures 680°C et 800°C.**

Les courbes de la **Figure 52** montrent que les diamètres des cristallites suivent une même évolution à 680°C et à 800°C. Une étude comparative des deux courbes montre que les diamètres des cristallites croissent lorsqu'on passe de 680°C à 800°C. Cette variation corrobore l'effet de la température de cristallisation sur la vitesse de diffusion des réactifs comme mentionné précédemment. En effet plus la température de cristallisation est élevée, plus grande est la vitesse de diffusion des réactifs et plus gros sont les cristallites de CZTS.

Le rendement d'une cellule photovoltaïque aux monograins de CZTS est étroitement lié au nombre de joints de grains donc au diamètre des cristallites. La température de cristallisation isotherme devient de fait un paramètre déterminant pour le rendement photovoltaïque.

## CONCLUSION

Le présent chapitre a été consacré à la présentation des résultats expérimentaux et à leur interprétation. Les matériaux synthétisés ont été caractérisés et une séquence réactionnelle a été proposée pour la synthèse de l'étain (IV) bisulfure. A 800°C dans le sodium iodure fondu nous avons obtenu  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  sans exclure systématiquement la présence de la sphalérite (ZnS) bien que la composition chimique du matériau sur le diagramme de phase du système ternaire Cu-Zn-Sn exclut la sphalérite comme phase secondaire. La formule de Scherrer nous a permis de calculer les valeurs statistiques des diamètres des cristallites des produits de cristallisation isotherme à 680°C et à 800°C. Les analyses par spectroscopie Raman pourront par la suite confirmer l'absence de la sphalérite du produit de cristallisation isotherme du mélange  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{SnS}_2$  et ZnS dans le sodium iodure fondu à 800°C partant du ratio atomique  $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Sn}:\text{S} = 2:1:1:4$ .

# **Conclusion Générale et Perspectives**

## CONCLUSION

Le présent travail a porté sur la synthèse et la caractérisation des sulfures binaires CuS et SnS<sub>2</sub> qui ont servi de précurseurs à la cristallisation isotherme de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> dans le sodium iodure fondu aux températures 680°C, 750°C et 800°C. Le zinc sulfure étant thermiquement très stable, sa synthèse n'a pas été nécessaire. La covellite (CuS) est synthétisée à partir du soufre et du cuivre pulvérulent. La berndtite (SnS<sub>2</sub>) est obtenu à partir du soufre et de l'étain sulfate.

Il ressort de la caractérisation de la covellite que la corrosion hydrothermale du cuivre par le soufre à 100°C permet de l'obtenir avec un ratio Cu:S=1,01:1,00 donc légèrement riche en cuivre. La covellite obtenue est constituée de cristallites de diamètre moyen  $D_m = 41,22\text{nm}$ .

Le comportement thermique de CuS synthétisé présente les principales transformations thermiques décrites dans la littérature, cependant, des spécificités sont observées au niveau des températures de réactions thermiques et de la stabilité thermique du cuivre oxysulfate qui se forme. Une étude comparative nous a permis de constater que pour des cristallites de forme plus ou moins sphérique, la stabilité thermique du cuivre oxysulfate formé décroît avec le diamètre des cristallites.

La réaction entre le soufre et l'étain sulfate aux températures  $t_1 = 250^\circ\text{C}$  et  $t_2 = 400^\circ\text{C}$  nous donne deux produits dénommés P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub>.

P<sub>2</sub> est un mélange de soufre, d'étain oxydes et d'étain sulfures. Une phase cristalline de P<sub>2</sub> reste non identifiée. Les courbes ATD et ATG de P<sub>2</sub> présentent des accidents thermiques qui confirment la présence des phases autres que SnS<sub>2</sub>. Le produit obtenu à 250°C subit un premier lavage après lequel la diffractométrie des rayons X révèle la présence de l'étain (VI) bisulfure et de l'étain (VI) oxyde. Les pics de diffraction les plus intenses et les mieux résolus indexent l'étain (VI) bisulfure. Un traitement alcalin permet d'éliminer l'étain (VI) oxyde. La microscopie électronique à balayage montre que l'étain (VI) bisulfure synthétisé est formé des microplaquettes.

L'analyse aux rayons X des différentes couches que présente P<sub>2</sub> nous a permis de proposer une séquence réactionnelle basée sur la théorie des acides et des bases de Lux-Flood expliquant la formation de SnS<sub>2</sub> dans le soufre fondu.

Après caractérisation des produits de cristallisation isotherme dans NaI aux températures mentionnées plus haut, il ressort que le produit de cristallisation à 680°C présente trois phases cristallines à savoir la sphalérite (ZnS), l'anillite (Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub>) et la kestérite (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>). A 750°C nous obtenons aussi un mélange de trois phases cristallines parmi lesquelles l'herzenbergite (SnS), l'anillite ne figurant plus. Des courbes ATD et ATG, il ressort qu'à 750°C les binaires de cuivre et de soufre sont présents mais à l'état amorphe, ce qui facilite leur réactivité et accroît la vitesse de diffusion.

Le produit de cristallisation à 800°C est formé d'une seule phase : Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>. Mais la DRX à elle seule ne nous permet pas d'exclure la présence de la sphalérite. Les paramètres de maille de CZTS obtenu à cette température sont en accord avec ceux décrits dans la littérature où nous observons néanmoins une contraction de la maille cristalline.

Des analyses chimiques il ressort qu'à 800°C le matériau obtenu est riche en cuivre et en étain, pauvre en soufre et en zinc, ce qui soulève le problème de solubilité de ZnS et de CuS dans NaI à 800°C. A cette température les cristallites de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> ont un diamètre moyen de 29,77 nm.

Les diamètres des cristallites de CZTS suivent une même évolution à 680°C et à 800°C. Une étude comparative montre que les diamètres des cristallites croissent lorsqu'on passe de 680°C à 800°C. Cette variation corrobore l'effet de la température de cristallisation sur la vitesse de diffusion des réactifs.

Le rendement d'une diode photovoltaïque aux monograins de CZTS est étroitement lié au nombre de joints de grains donc aux diamètres des cristallites. La température de cristallisation isotherme devient de fait un paramètre déterminant pour le rendement photovoltaïque. Le sodium iodure peut servir comme milieu de cristallisation isotherme de CZTS.

## **PERSPECTIVES**

A la suite de ce travail nous nous proposons d'étudier la solubilité de ZnS et celle de CuS dans NaI fondu, de faire varier la stœchiométrie des réactifs de départ afin d'optimiser la synthèse et la composition chimique de CZTS. Nous nous proposons de refaire les analyses thermiques en intégrant la ligne de base, de faire les analyses par spectroscopie Raman afin d'étudier les propriétés optoélectroniques de CZTS obtenu et d'utiliser d'autres sels fondus comme milieu de cristallisation isotherme.

**Références**

**Bibliographiques**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. Andruleit , H. G. Babies, J. Meßner, S. Rehder, M. Schauer, S. Schmidt, Reserves, resources and availability of energy resources 2011, German Raw Materials Agency (DERA) in the Federal Institute for Geosciences and Natural Resources (BGR) 2011, p 13.
- [2] Agence Internationale de l'Énergie, Perspectives économiques de l'OCDE no 76, 2003.
- [3] **W. Dürrschmidt, G. Zimmermann**, Renewable energies Innovations for the future, Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety (BMU) Public Relations Unit • 11055 Berlin 2004, p 91.
- [4] **A. Khare**, Synthesis and Characterization of Copper Zinc Tin Sulfide Nanoparticles and Thin Films, Ph.D Thesis, Faculty of the graduate school of the University of Minnesota, USA, 2012.
- [5] **C. Kittel**, Introduction à la physique de l'état solide, *Dunod, Paris* 1958, p 343 ; 505
- [6] **M. Garric**, Chimie générale, *Dunod Université 3<sup>e</sup> édition* 1983, p 16.
- [7] **A. Casalot, A. Durupthy**, Chimie Inorganique, *Hachette Supérieur* 1993, p 343.
- [8] **B. Brousse**, Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques obtenues par dépôt physique, Thèse de doctorat, faculté de sciences et technique, spécialité : Électronique des hautes fréquences et optoélectronique, université de Limoges, France, 2004.
- [9] **J. Bernard**, Energie solaire calcul et optimisation, 1<sup>ère</sup> édition, ELLIPES, 2004, p 20.
- [10] **W. Gruter, H. Guillard, Moser, W. Monget, J. Palz, W. Raschke, E. Reinhardt, P. R. Scwarzmann , and L. Wald**, Solar Energy R&D in the European Community, chapter Solar Radiation Data from Satellite Images. Serie F, Volume 4, *D. Riedel Publishing Company*. The Netherlands 1986, p 6.
- [11] **P. Chabloz**, Les couches épaisses en silicium amorphes, application comme détecteurs de rayons X, Thèse de Doctorat en Sciences Techniques, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, 1996.

- [12] **A.V. Moholkar, S. S. Shinde, A. R. Babar, K. Sim, H. K. Lee, K.Y. Rajpure, P.S. Patil , C. H. Bhosale, J. H. Kim**, Synthesis and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films grown by PLD: Solar cells, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 7439-7446.
- [13] **T. K. Todorov, K. B. Reuter, D. B. Mitzi**, High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber, *Adv. Mater* 22 (2010) 156-159.
- [14] **A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, D. Abou-Ras, I. Kötschau, H-W. Schock, R. Schurr , A. Hölzing , S. Jost , R. Hock , T. Voß, J. Schulze , A. Kirbs**,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells from electroplated precursors: Novel low-cost perspective, *Thin Solid* 517(2009) 2511-2514.
- [15] **J. Krustok, R. Josepson, M. Danilson, D. Meissner**, Temperature dependence of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_4$  monograin solar cells , *Solar Energy*, 84 (2010) 379-383.
- [16] **M. Altosaar, M. Danilson, M. Kauk, J. Krustok, E. Mellikov, J. Raudoja, K. Timmo, T. Varema**, Further developments in CIS monograin layer solar cells technology, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 87 (2005) 25-32.
- [17] **Z. Zhou , Y.Wang, D. Xu, Y. Zhang**, Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  screen printed layers for solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 2042-2045.
- [18] **H. J. Lewerenz, H. Jungblut**, Photovoltaik. Grundlagen und Anwendungen. – Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1995, p 259.
- [19] **E. Mellikov , M. Altosaar, M. Krunks, J. Krustok, T. Varema, O. Volobujeva, M. Grossberg, L. Kaupmees, T. Dedova, K. Timmo, K. Ernits, J. Kois, I. Oja Acik, M. Danilson, S. Bereznev**, Research in solar cell technologies at Tallinn University of Technology, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7125-7134.
- [20] **D. J. Harris, K. B. Kulbinder, A. D. Scheiman, A. M. Smith, H. C. M. Jin, F.A. Hepp**, Characterization of  $\text{CuInS}_2$  films prepared by atmospheric pressure spray chemical vapor deposition, *Materials Science and Engineering B* 98 (2003) 150- 155.
- [21] **D.Y. Lee and J. Kim**, Spray Deposition of Chalcogenides Thin Films, *Journal of the Korean Physical Society* 57 (2010) 1600-1604.
- [22] **O. Meglali, A. Bouraiou and N. Attaf** , Characterization of  $\text{CuInSe}_2$  thin films

- elaborated by electrochemical deposition, *Revue des Energies Renouvelables* 11 (2008) 19- 24.
- [23] **E. Molva**, Les accepteurs dans le tellure de cadmium, identification et structure Électronique. Thèse de doctorat d'état, Centre des études nucléaires de Grenoble, France, 1983.
- [24] **A. Helmaoui, A. Belghachiet, A.V. Simachkevitch**, Etudes des Propriétés Electriques des Couches Minces n-CdTe sur ZnSe pour des Applications Photovoltaïques, *Revue des Energies Renouvelables Physique Energétique* (1998) 89- 93.
- [25] **K. Ito and T. Nakazawa**, electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin film, *Japanese journal of applied physics* 27 (1988) 2094-2097.
- [26] **T. M. Friedlmeier, N. Wieser, T. Walter, H. Dittrich, H. W. Schock**, Hetero-junctions based on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films, Proceedings of the 14<sup>th</sup> European PVSEC and Exhibition, 1997.
- [27] **H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota**, Preparation and evaluation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors, Technical Digest of the 9<sup>th</sup> International PVSEC-Miyazaki, Japan, 1996, 745-746.
- [28] **L. Shao, Y. Fu, J. Zhang, D. He**, Electrical and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared for solar cell absorber, *Chinese. Journal of. Semiconductors* 28 (2007) 337-340.
- [29] **J. Zhang, L. Shao, Y. Fu, E. Xie**,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared by sulfurization of ion beam sputtered precursor and their electrical and optical properties, *Rare Met* 25 (2006) 315-319.
- [30] **A. Weber, I. Kotschau, S. Schorr, H. W. Schock**, Formation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{-CuInS}_2$  thin films investigated by in-situ energy dispersive X-ray diffraction, *Mater.Res.Soc.Symp.Proc.*1012 (2007) 201-208.
- [31] **K. Moriya, J. Watabe, K. Tanaka, H. Uchiki**, Characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared by photo-chemical deposition, *Phys. Status Solidi (C)* 3 (2006) 2848-2852.

- [32] **K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, W. Maw, H. Araki, K. Oishi, H. Katagiri**, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>-type thin film solar cells using abundant materials, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5997-5999.
- [33] **E. Kask, T. Raadik, M. Grossberg, R. Josepson, J. Krustok**, Deep defects in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> monograin solar cells, *Energy Procedia* 10 ( 2011 ) 261-265.
- [34] **J. Seol, S. Lee, J. Lee, H. Nam, K. Kim**, Electrical and optical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films prepared by rf magnetron sputtering process, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 75 (2003) 155-162.
- [35] **T. Tanaka, T. Nagatomo, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, A. Wakahara, A. Yoshida, H. Ogawa**, Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by hybrid sputtering, *J. Phys.Chem.Solids* 66 (2005) 1978-1981.
- [36] **T.Tanaka, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, H. Ogawa**, Fabrication of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by co-evaporation, *Phys.StatusSolidi C* 3 (2006) 2844-2847.
- [37] **K. Sekiguchi, K.Tanaka, K. Moriya, H. Uchiki**, Epitaxial growth of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by pulsed laser deposition, *Phys.Status Solidi C* 3 (2006) 2618-2621.
- [38] **S. Schorr, H. J. Hoebler, M. Tovar**, A neutron diffraction study of the stannite–kesterite solid solution series, *European Journal Of Mineralogy* 19 (2007) 65-75.
- [39] **S. Botti, D. Kammerlander, and A. L. Miguel Marques**, Band structures of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> from many-body methods, *applied physics letters* 98 (2011) 241915.
- [40] **S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S-H Wei**, Crystal and electronic band structure of Cu<sub>2</sub>ZnSnX<sub>4</sub> (X= S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights, *applied physics letters* 94 (2009) 041903.
- [41] **S. Schorr**, the crystal structure of kesterite type compounds: a neutron and X-ray diffraction study, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011) 1482-1488.
- [42] **P.Bonazzi, L. Bindi, G. P. Bernardini and S. Menchetti**, A model for the mechanism of incorporation of Cu, Fe and Zn in the stannite-kesterite series

- $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4 - \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , *The Canadian Mineralogist* 41 (2003) 639-647.
- [43] **S.R. Hall, J.T. Szymanski, J. M. Stewart**, Kestérite,  $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$  and stannite,  $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$  structural similar but distinct minerals, *Canadian Mineralogist* 16 (1978) 131-137.
- [44] **S. Siebentritt and S. Schorr**, Kestérite-a challenging material for solar cells, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 20 (2012) 512-519.
- [45] **S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S-H Wei**, Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , *Applied physics letters* 96 (2010) 021902.
- [46] **H. Araki, A. Mikaduki, Y. Kubo, T. Sato, K. Jimbo, W. S. Maw, H. Katagiri, K.Yamazaki, A. Oishi, Takeuchi**, Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurisation of stacked metallic layers. *Thin solid films* 517 (2008) 1457-1460.
- [47] **M.J. Romero, H. Du, G. Teeter, Y.Yan, M. M. Al-Jassim**, Comparative study of the luminescence and intrinsic point defects in the kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and chalcopyrite  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin films used in photovoltaic applications, *Physical Review* 84 (2011) 165324.
- [48] **M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, J. Krustok, E. Mellikov**,  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_4$  solid solutions as absorber materials for solar cells, *Physica Status Solidi* 205 (2008) 167-170.
- [49] **M. Grossberg, J. Krustok, K. Timmo, M. Altosaar**, Radiative recombination in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  monograins studied by photoluminescence spectroscopy, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2489-2492.
- [50] **A.V. Moholkar, S. S. Shinde, A.R. Babar, K-U Sim, H. K. Lee, K.Y. Rajpure, P.S. Patil, C.H. Bhosale, J.H. Kim**, Development of CZTS thin films solar cells by pulsed laser deposition: Influence of pulse repetition rate, *Solar Energy* 85 (2011) 1354-1363.
- [51] **S. M. Pawar, A.V. Moholkar, I. K. Kim, S.W. Shin, J. H. Moon, J. I. Rhee, J.H. Kim**, Effect of laser incident energy on the structural, morphological and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin films, *Current Applied Physics* 10 (2010) 565-569.

- [52] **S.M. Pawar, B. S. Pawar, A.V. Moholkar, D.S. Choi, J. H. Yun, J. H. Moon, S.S, Kolekar, J. H. Kim**, Single step electrosynthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin films for solar cell application, *electrochimica Acta* 55 (2010) 4057-4061.
- [53] **C. P. Chan, H. Lam, C. Surya**, Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films by electrodeposition using ionic liquids, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 207-211.
- [54] **Y.B. Kishore Kumar, G. Suresh Babu, P. U. Bhaskar, V. S. Raja**, Preparation and characterization of spray-deposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 1230-1237.
- [55] **K.Timmo, M. Altosaar, J. Raudoja, K. Muska, M. Pilvet, M. Kauk, T.Varema, M. Danilson, O. Volobujeva, E. Mellikov**, Sulfur-containing  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  monograin powders for solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 1889-1892.
- [56] **C. Persson**, Electronic and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , *Journal of Applied Physics*, 107 (2010) 053710-053718.
- [57] **J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya, G. Kresse**,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study, *Physical Review B* 79 (2009) 115126-115134.
- [58] **M. L. Liu, F. Q. Huang, L. D. Chen, and I. W. Chen**, A wide-band-gap *p*-type thermoelectric material based on quaternary chalcogenides of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnQ}_4$  ( $Q=\text{S,Se}$ ), *applied physics letter* 94 (2009) 202103.
- [59] **C. S. Riha, A. B. Parkinson and L. A. Prieto**, Solution-Based Synthesis and Characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Nanocrystals, *Journal of American Chemical society* 131 (2009) 12054-12055.
- [60] **C.S. Riha, J. S. Fredrick, B. J. Sambur, Y. Liu, L. A. Prieto, and A. B. Parkinson**, Photoelectrochemical Characterization of Nanocrystalline Thin-Film  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Photocathodes, *Applied materials and interfaces* 3 (2011) 58-66.
- [61] **T. Kameyama, T. Osaki, K. I Okazaki, T. Shibayama, A. Kudo, S. Kuwabata and T. Torimoto**, Preparation and photoelectrochemical properties of densely immobilized  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticle films, *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010)

- 5319-5324.
- [62] **Y. Miyamoto, K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake, and H. Uchiki**, Optical Properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Films Prepared by Sol-Gel and Sulfurization Method, *Japanese Journal of Applied Physics* 47 (2008) 596-597.
- [63] **I. D. Olekseyuk, I. V. Dudchak, and L. V. Piskach**, Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{ZnS}$ - $\text{SnS}_2$  system, *Journal of Alloys and Compounds* 368 (2004) 135-143.
- [64] **J. J. Scragg**, *Studies of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films prepared by sulphurisation of electrodeposited precursors*, these de doctorat PHD University of Bath, Angleterre, 2010.
- [65] **R. Wagner, H. D. Wiemhöfer**, Hall effect and conductivity in thin films of low temperature chalcocite  $\text{Cu}_2\text{S}$  at  $20^\circ\text{C}$  as a function of stoichiometry, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 44 (1983) 801-805.
- [66] **H. Nozaki, K. Shibata, N. Ohhashi**, Metallic hole conduction in  $\text{CuS}$ , *Journal of Solid State Chemistry* 91 (1991) 306-311.
- [67] **T. Shibata, Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi**, Photoconductive properties of single-crystal  $2\text{H-SnS}_2$ , *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 51 (1990) 1297-1300.
- [68] **D. R. Lide**, Handbook of Chemistry and Physics. 79th. CRC press, 1998-1999.
- [69] **C. Wu, Z. Hu, C. Wang, H. Sheng, J. Yang, Y. Xie**, Hexagonal  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  with metallic character: Another category of conducting sulfides, *Applied Physics Letters* 91 (2007) 143104.
- [70] **P.A. Fernandes, P. M. P. Salome, and A. F. da Cunha**, Growth and Raman scattering characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2519-2523.
- [71] **P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, and A. F. da Cunha**,  $\text{Cu}_x\text{SnS}_{x+1}$  ( $x = 2, 3$ ) thin films grown by sulfurization of metallic precursors deposited by DC magnetron sputtering, *physica status solidi C* 7 (2010) 901-904.
- [72] **R. Schurr, A. Holzing, R. Hock**, real time investigations on the formation reactions during annealing of sulfurized Cu-Sn precursors, *Thin solid film* 519 (2011) 7412-7415.

- [73] **R. Schurr, A. Hölzing, S. Jost, R. Hock, T. Voß, J. Schulze, A. Kirbs, A. Ennaoui, M. L. Steiner, A. Weber, I. Kötschau, H.-W. Schock**, The crystallization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cell absorbers from co-electroplated Cu-Zn- Sn precursors, *Thin Solid Films* 517 (2009). 2465-2468.
- [74] **A. Weber, R. Mainz, T. Unold, S. Schorr, H. W. Schock**, In-situ XRD on formation reactions of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films, *physica status solidi C* 6 (2009) 1245-1248.
- [75] **F. Hergert, and R. Hock**, Predicted formation reactions for the solid-state syntheses of the semiconductor materials  $\text{Cu}_2\text{SnX}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$  (X = S, Se) starting from binary chalcogenides, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5953-5956.
- [76] 3<sup>rd</sup> Nordic PV Conference 18-19 May 2009 Tallinn, Estonia.
- [77] **J. J. Scragg, P. J. Dale, L. M. Peter, G. Zoppi, I. Forbes**, New routes to sustainable photovoltaics: evaluation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  as an alternative absorber material, *Phys. Status Solidi B* 245 (2008) 1772-1778.
- [78] **H. Araki, Y. Kubo, A. Mikaduki, K. Jimbo, W. S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi, A. Takeuchi**, Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurizing electroplated precursors, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 996-999.
- [79] **J. J. Scragg, D.M. Berg, P.J. Dale**, A 3.2% efficient kesterite device from electro-deposited stacked elemental layers, *J. Electroanal. Chem.* 646 (2010) 52-59.
- [80] **N. Nakayama, K. Ito**, Sprayed films of stannite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , *Applied Surface Science* 92 (1996) 171-175.
- [81] **Y. B. K. Kumar, P. U. Bhaskar, G. S. Babu, V. S. Raja**, Effect of copper salt and thiourea concentrations on the formation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by spray pyrolysis, *Phys. Status Solidi A* 207 (2010) 149-156.
- [82] **K. Tanaka, N. Moritake, H. Uchiki**, Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91(2007) 1199-1201.
- [83] **K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake, H. Uchiki**,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells prepared by non-vacuum processing, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93(2009)

- 583-587.
- [84] **N. Moritake, Y. Fukui, M. Oonuki, K. Tanaka, H. Uchiki**, Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells under non-vacuum condition, *Phys.Status Solidi C* 6(2009) 1233-1236.
- [85] **S. Alem-boudjemline**, Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques plastiques, Thèse de Doctorat en Physique, Université d'Angers, France, 2004.
- [86] **R. Angel**, optics for astronomy and solar energy , *Proc. SPIE* 9186, Fifty Years of Optical Big Sciences at The University of Arizona, 918607, October 20, 2014.
- [87] **B. Equer**, Energie solaire photovoltaïque, volume1, physique et technologie de la conversion photovoltaïque' 1<sup>ère</sup> édition, *ELLIPES, Paris*, 1993, p 55.
- [88] **W.C. Benmoussa, S. Amara et A. Zerga**, Etude comparative des modèles de la caractéristique courant-tension d'une cellule solaire au silicium monocristallin, *Revue des Energies Renouvelables* 7 (2007) 301- 306.
- [89] **G. A. Martin**, Solar cells, The University of New South Wales, 1998, p 23.
- [90] **K. Tezuka, C.W. Sheets, R. Kurihara, Y. Jin Shan, H. Imoto, J.T. Marks, R.K. Poeppelmeier**, Synthesis of covellite ( $\text{CuS}$ ) from the elements, *Solid State Sciences* 9 (2007) 95-99.
- [91] **A.G. Goldschmith**, brevet European No 0960857 du 30/04/1999.
- [92] **T. Shibada, Y. Muranushi, T. Muira, T. Kishi**, Chemical and structural characterization of  $\text{SnS}_2$  single crystals grown by low-temperature chemical vapour transport, *journal of materials Sciences* 26(1991) 5107-5112.
- [93] **E. Mellikov, M. Altosaar, M. Krunks, J. Krustok, T. Varema, O. Volobujeva, M. Grossberg, L. Kaupmees, T. Dedova, K. Timmo, K. Ernits, J. Kois, I. Oja Acik, M. Danilson, S. Bereznev**, Research in solar cell technologies at Tallinn University of Technology, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7125–7134.
- [94] **Maria Foldvari**, Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. Innova-Print kft, Bidapest 2011, p 20

- [95] **F. C. Laia, S. Lina, Z. G. Chena, H. L. Hub, L. M. Lina**, Wrinkling and Growth Mechanism of CuO Nanowires in Thermal Oxidation of Copper Foil, *Chinese Journal of Chemical Physics* 26 (2013) 585-589.
- [96] **U. Nerle and M. K. Rabinal**, thermal oxidation of copper for favorable formation of cupric Oxide (CuO) semiconductor, *Journal of Applied Physics*, 5 (2013) 01-07.
- [97] **C. H. Xu, C. H. Woo, S. Q. Shi**, formation of CuO nanowires on Cu foil, *Chemical Physics Letters*, 399 (2004) 62-66.
- [98] **Y. Zhu , K. Mimura , J.W. Lim , M. Isshiki , Q. Jiang** , brief review of oxidation kinetics of copper at 350 °C to 1050 °C, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37 (2006), 1231-1237.
- [99] **A. Betekhtin**, a Course of Mineralogy, Translated from Russian by A. Agol, *Peace Publishers, Moscow*, (1964) 197-199.
- [100] **M. A. Freeda, N. R. Madhav, C. K. Mahadevan and S. Ramalingom**, Synthesis and characterization of nano-structured materials CuS Covellite for their applications, *Nanotechnology and Nanoscience*,1 (2010) 04-07.
- [101] **R. W. Potter**, An electrochemical investigation of the system copper-sulfur, *economic geology* 72 (1977) 1524-1542.
- [102] **I. Fatimah , S. Wang , D. Wulandari**, ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue, *Applied Clay Science* 53 (2011) 553-560.
- [103] **C.M. Simonescu, V. S. Teodorescu, O. Carp, L. Patron and C. Capatina**, thermal behaviour of CuS (covellite) obtained from Copper–thiosulfate system, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 88 (2007) 71-76.
- [104] **J. G. Dunn, C. Muzenda**, Thermal oxidation of covellite (CuS), *Thermochimica Acta* 369 (2001) 117-123.
- [105] **S. E. Khalafalla, I. D. shah**, Oxidative roasting of covellite with minimal retardation from the CuO.CuSO<sub>4</sub> film, *metallurgical and materials transactions B.1* (1970) 2151-

- 2156.
- [106] **W. A Crichton, G. B. M Vaughan, M. Mezouar**, In situ structure solution of helical sulphur at 3 GPa and 400 deg C, *Zeitschrift fur Kristallographie* 216 (2001) 417-419.
- [107] **H. N. Lim , R. Nurzulaikha , I. Harrison , S. S. Lim, W. T. Tan , M. C. Yeo**, Spherical Tin Oxide, SnO<sub>2</sub> Particles Fabricated via Facile Hydrothermal Method for Detection of Mercury (II) Ions, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 4329- 4340.
- [108] **S. Arunkumar, P. Basak, L. Satyanarayana, S. V. Manorama**, One-pot Hydrothermal Synthesis of SnO and SnO<sub>2</sub> Nanostructures: Enhanced H<sub>2</sub> Sensing Attributed to in-situ p-n Junctions, The 14th International Meeting on Chemical Sensors 2012.
- [109] **D. S. Koktysh, J. R. Mc Bride, S. J. Rosenthal**, Synthesis of SnS nanocrystals by the solvothermal decomposition of a single source precursor, *Nanoscale Res Lett* 2 (2007) 144-148.
- [110] **Z. R. Dai, Z. W. Pan, and Z. L. Wang**, Growth and Structure Evolution of Novel Tin Oxide Diskettes, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 8673-8680.
- [111] **T. H. Guo, J. Li, Y. C. Zhang, Z. J. Yang**, in situ thermal oxidation route to SnO<sub>2</sub> nanostructure, *Key Engineering Materials*, 538 (2013) 150-153.
- [112] **B. Luo ,Y. Fang, B. Wang, J. Zhou, H. Song, and L. Zhi**, Two Dimensional Graphene/SnS<sub>2</sub> Hybrids with Superior Rate Capability for Lithium ion Storage, *Electronic Supplementary Material (ESI) for Energy & Environmental Science* (2011) 1-10.
- [113] **B. R. Currell , A. J. Williams**, Thermal analysis of elemental sulphur, *Thermochimica Acta* 9 (1974) 255-259.
- [114] **G. H. Jeffry, J. Bassett, J. Mendhan, R. C. Denney**, Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, *Longman Group*, London, fifth edition 1998, p18.
- [115] **M.H. Robert and L.W. Finger**, the crystal structures and compressibilities of layer minerals at high pressure. SnS<sub>2</sub>, berndtite, *American Mineralogist* 63 (1978) 289-292.
- [116] **J. Seo, J. Jang, S. Park, C. Kim, B. Park, J. Cheon**, Two-Dimensional SnS<sub>2</sub>

- Nanoplates with Extraordinary High Discharge Capacity for Lithium Ion Batteries, *Adv. Mater.* 20 (2008) 4269-4273.
- [117] **Y.C. Zhang, Z. N. Du, S. Y. Li, M. Zhang**, Novel synthesis and high visible light photocatalytic activity of SnS<sub>2</sub> nanoflakes from SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O and S powders, *Applied Catalysis B: Environmental* 95 (2010) 153-159.
- [118] **H. Xiao, Y. C. Zhang, H.X. Bai**, Molten salt synthesis of SnS<sub>2</sub> microplate particles, *Materials Letters* 63 (2009) 809-811.
- [119] **G. Kiruthigaa, C. R. Manoharan, and S. Dhanapandian**, role of temperature on the growth of SnS<sub>2</sub> nanoflaques synthesized by solid state réaction, *International Journal of Recent Scientific Research* 5 (2014) 796-798.
- [120] **J. Gajendiran and V. Rajendran**, Synthesis of SnS<sub>2</sub> nanoparticles by a surfactant-mediated hydrothermal method and their characterization, *Adv.Nat.Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2 (2011) 015001-015004.
- [121] **B. H. Kaibin Tang, C. W. C. An, Q. Yang, G. Shen, Y. Qian**, Synthesis of SnS<sub>2</sub> nanocrystals via a solvothermal process, *Journal of Crystal Growth* 225 (2001) 92-95.
- [122] **N.G. Deshpande, A. A. Sagade, Y. G. Gudaye, C. D. Lokhande, R. Sharma**, growth and caractérisation of tin disulfide(SnS<sub>2</sub>) thin film deposited by successive ionic layer adsorption and réaction(SILAR) technique, *Journal of alloys compounds* 436 (2007) 421-426.
- [123] **L. Wang, L. Zhuo, Y. Yu, F. Zhao**, High-rate performance of SnS<sub>2</sub> nanoplates without carbon-coating as anode material for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta* 112 (2013) 439- 447.
- [124] **Q. Yang, K. Tang, C. Wang, D. Zhang and Y. Qian**, The Synthesis of SnS<sub>2</sub> Nanoflakes from Tetrabutyltin Precursor, *Journal of Solid State Chemistry* 164, (2002) 106-109.
- [125] **L. Levien, C. T. Prewitt and D. J. Weidner**, Structure and elastic properties of quartz at pressure P = 1 atm, *American Mineralogist* 65 (1980) 920-930.
- [126] **S. Rath, M. Kunz and R. Miletich**, Pressure-induced phase transition in malayaite,

- CaSnOSiO<sub>4</sub>, *American Mineralogist*, 88 (2003) 293-300.
- [127] **R. Kniep, D. Mootz, U. Severin, H. Wunderlich**, Structure of Tin (II) Tin (IV) Trisulphide, a redetermination, *Acta Crystallogr., Sect. B* 38 (1982) 2022-2023.
- [128] **L. A. Burton, D. Colombara, R. D. Abellon, F. C. Grozema, L. M. Peter, T. J. Savenije, G. Dennler and A. Walsh**, Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of Single Crystal SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and SnS<sub>2</sub>, *Chem. Mater* 25 (2013) 4908-4916.
- [129] **M. Jeon, T. Shimizu, S. Shingubara**, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films and nanowires prepared by different single-step electrodeposition method in quaternary electrolyte, *Materials Letters* 65 (2011) 2364-2367.
- [130] **A. de Kergommeaux, J. Faure-Vincent, A. Pron, R. de Bettignies, B. Malaman, and P. Reiss**, Surface Oxidation of Tin Chalcogenide Nanocrystals Revealed by <sup>119</sup>Sn-Mössbauer Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 11659-11666.
- [131] **L.A Burton**, Phase stability and composition of tin sulfide for thin-film solar cells, these de doctorat Ph.D, Université de Bath, Angleterre, 2014.
- [132] **P. Balaz, J. Huhn, H. Heegn**, differential thermal analysis of mechanically activated sphalerite, *thermochimica Acta* 194 (1992) 189-195.
- [133] **S. Fiechter, M. Martinez, G. Schmidt, W. Henrion and Y. Tomm**, phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu-Sn-S, *J.Phys.Chem.Solids* 64 (2003) 1859-1862.
- [134] **G. H. Moh**, Tin containing mineral systems part II: phase relations and mineral assemblages in the Cu-Fe-Zn-Sn-S system, *Chemie der erde* 34 (1975) 1-61.

**ANNEXES**

# **Annexe 1**

## **Liste des publications issues des travaux de thèse**

- 1 - H. M. KAMKUI, A. T. DJOWE, S. LAMINSI, D. NJOPWOUO,**  
ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  IN MOLTEN NaI,  
STARTING FROM FRESHLY SYNTHESIZED CuS and  $\text{SnS}_2$ , Chalcogenide Letters  
(15) 11 (2018) 573-582
- 2 - H. MOSSAK KAMKUI, S. LAMINSI, D.NJOPWOUO, A. TIYA DJOWE,**  
DEEP INSIGHT IN THERMAL SYNTHESIS OF TIN DISULPHIDE ( $\text{SnS}_2$ )  
MICROPLATES, STARTING FROM TIN SULPHATE AND SULFUR: GROWTH  
MECHANISM BASED ON LUX FLOOD'S THEORY OF ACID AND BASE,  
Chalcogenide Letters (11) 5 (2014) 219 – 226

## ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ IN MOLTEN $\text{NaI}$ , STARTING FROM FRESHLY SYNTHESIZED $\text{CuS}$ AND $\text{SnS}_2$

H. M. KAMKUI<sup>a,\*</sup>, A. T. DJOWE<sup>a</sup>, S. LAMINSI<sup>a</sup>, D. NJOPWOU<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratory of Physical Chemistry and Applied Analytical Chemistry Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Sciences, University of Yaoundé I, P.O Box 812 Yaoundé, Cameroon

<sup>b</sup>Laboratory of Applied Inorganic Chemistry, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Sciences, University of Yaoundé I, P.O Box 812 Yaoundé, Cameroon

This paper reports the study of the isothermal crystallization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  in sodium iodide at 680°C, 750°C and 800°C.  $\text{CuS}$  is obtained by hydrothermal synthesis at 100°C. The products of reactions were characterized using XRD, XRF, TDA and TGA. The TDA and TGA thermograms of synthesized  $\text{CuS}$  show the main thermal transformations described in the literature, but some particularities as concerning the thermal reactions temperatures were observed. The diameters of  $\text{CuS}$  crystallites are between 38.53 nm and 41.51 nm. Synthesized  $\text{CuS}$  is transformed into  $\text{Cu}_2\text{S}$  at 345°C. At 680°C, the product of isothermal crystallization in  $\text{NaI}$  is formed of three crystalline phases: sphalerite, anillite and kesterite. At 750°C, we obtain a mixture of three crystalline phases: sphalerite, herzenbergite and kesterite. At 800°C, the isothermal crystallization product consists of a single crystalline phase: kesterite. The formed kesterite is rich in copper and tin while its amount in sulfur and zinc is low. The diffusion rate of the reactants increases with temperature and reaches an optimum value at 800°C.

(Received September 16, 2018; Accepted November 20, 2018)

**Keywords:** Sodium iodide, Isothermal crystallization, Hydrothermal synthesis, Covellite ( $\text{CuS}$ ), Kestérite ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ )

### 1. Introduction

Binary and quaternary Sulfides have been given in recent years a renewed interest because of their exceptional electrical properties [1-4]. Binary sulfides of transition metals have also proven a special interest in the field of catalysis [5,6]. With the advent of quaternary chalcogenides in the field of solar energy, binary sulfides of transition metals were used as precursors for the synthesis of quaternary chalcogenides [7-9].  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  usually named CZTS is a quaternary chalcogenide used as absorbent in solar cells and therefore renewed interest in these two decades.

CZTS is a p-type semiconductor with an absorption coefficient of  $10^4\text{cm}^{-1}$  [10] with an energy gap of 1.5 eV [11-13]. Several techniques for synthesizing CZTS have been explored [14-17]. Among them, the synthesis of CZTS monograins in a molten salt has the advantage of producing layers of monograins from a material known and characterized in advance. Timmo et al. studied the synthesis of CZTS in potassium iodide melted at 1000K and noted the presence of several secondary phases, however, KCN leaching allows the remove of some secondary phases[16].

The formation and growth of CZTS monograins in  $\text{CdI}_2$  has recently been studied. CZTS begins to form in  $\text{CdI}_2$  at 370°C, just below the melting point of  $\text{CdI}_2$  (387°C). Secondary phases still appear and the possible incorporation of Cd in the CZTS matrix [18].

Molten salts have proven their effectiveness as a reaction medium for the formation and growth of CZTS monograins, however, the secondary phases that form depend on the crystallization temperature and the precursors [16, 18, 19]. The granulometry and morphology of precursors influence the formation and growth of crystals in a molten salt, were the diffusion of reactants is the process by which precursors combine.

\* Corresponding author: mossakhilaire@yahoo.fr

The formation of CZTSe in NaI has already been the subject of a preliminary study and it has been shown that CZTSe forms from 380°C [20]. Here, we report for the first time the crystallization of CZTS in molten NaI, at temperatures 680°C, 750°C and 800°C starting from freshly synthesized SnS<sub>2</sub> microplates and CuS. At each of these temperatures, we have identified the secondary crystallines formed phases.

## 2. Experimental

### 2.1 Reagents

Hydrochloric acid (37%), sulfur (99%), methanol (99.8%), tin sulphate (98%) sodium hydroxide(99%), carbon disulphide (99%) zinc sulfide (99%) were purchased from Riedel-de Haen and used without any treatment.

Copper powder (97%) was purchased from Gundong Chemical Reagent. According to the manufacturer, this powder was obtained by precipitation. Unfortunately, the precipitation technique has disadvantage of producing metal powders containing enough impurities. The pristine copper powder was washed with concentrated hydrochloric acid, consequently rinsed with distilled water and dried in air for two hours before use. This operation was done in order to remove some of impurities.

### 2.2 Synthesis

We reported the synthesis and characterization of tin disulfide microplates elsewhere [21]. CuS is synthesized using a method derived from that described by Tezuka et al. [22]. Briefly, 0.03 mole of sulfur and 0.03 mole of copper powder were intimately mixed in a porcelain mortar and transferred into a 50 mL stainless steel mini-autoclave containing 20 mL of distilled water. The mini-autoclave was heated at 100°C for 24 hours and then, cooled at room temperature. The obtained product was successively washed with carbon disulfide and methanol before being rinsed with distilled water. The resulting powder was dried in an oven at 100°C until constant weight and kept away from air and moisture. During the drying process, a slight color change of the product was observed, suggesting that the reaction between copper and sulfur still continues. The final color of the product was indigo-blue, which is the well-known color of covellite.

Obtained Copper sulfide was preheated at 345°C for ten minutes, after cooling at room temperature it was intimately mixed with Tin disulfide and zinc sulfide in porcelain mortar. The masses of the reactants are such as: Cu: Zn: Sn: S is equal to 2: 1: 1: 4. Sodium iodide was added to the mixture, to a volume nearly equal to the volume of the mixture of binary sulphides, in order to facilitate the diffusion of reactants [23]. The mixture was homogenized and dried in an oven at 100°C for 24 hours. After drying, the mixture was grinded, introduced into a quartz glass tube and sealed under vacuum. The mixture was Heated to the desired temperature at the heating rate of 10°C per minute up to 380°C and then, at 1°C per minute from 380°C to 450°C and 10°C per minute from 450°C to the final temperature. The oven was kept at the final temperature for 72 hours. The quartz glass tube was removed from the oven, quenched in melting ice, broken and the product was recovered by dissolving and washing it in distilled water. The product was dried in an oven until constant weight.

### 2.3 Characterization

X-ray powder diffraction (XRD) data were collected at room temperature with a Siemens D 5000 diffractometer operating with the focusing Bragg-Brentano geometry, using Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda=1.5406$  Å). The diffraction patterns were collected at 40 kV and 40 mA over the angular range 2°-70° (2 $\theta$ ) with a counting time of 1s/step and a step length of 0.02° (2 $\theta$ ). Another X-ray diffraction (XRD) data were collected at room temperature with a D8 Bruker advance diffractometer operating with the focusing Bragg-Brentano geometry, using Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda=1.5406$  Å). The diffraction patterns were collected at 40 kV and 40 mA, over the angular range of 5°- 60° (2 $\theta$ ) with a counting time of 10s/step and a step length of 0.02°(2 $\theta$ ). Elemental analyses were carried out using a WDX-Ray fluorescence spectrometer (S4 Pioneer, Bruker). The TGA-DTA measurements of the samples were done with a thermal analyzer (TA Instruments, Model

STD 2960, simultaneous DTA-TGA) at a heating rate of  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  in an air atmosphere, starting at room temperature with sample mass of about 66 mg for CuS and 86.5 mg for  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  obtained at  $750^{\circ}\text{C}$ .

### 3. Results and discussion

#### 3.1 XRF, XRD characterizations and thermal analysis of the synthesized covellite (CuS)

Chemical composition of synthesized covellite (CuS) is presented in Table 1.

Table 1. Chemical composition of as synthesized CuS.

Elements	ppm
Cu	$49,5 \times 10^4$
S	$49,0 \times 10^4$

The XRF elemental analysis performed on synthesized CuS revealed that; copper and sulfur are present in ratio Cu:S = 1.01:1 confirming the formation of stoichiometric CuS.

The XRD pattern of the synthesized material was depicted on Fig. 1. This figure shows diffraction peaks that index the hexagonal phase of CuS (ASTM 78-877 Space Group: P63/mmc;  $a = 3.7938$ ;  $c = 16.3410$ ;  $Z = 6$ ) indicating that the synthesized product is crystalline. Since the experimental lattice constants determined in this case were  $a = 3.7900\text{\AA}$  and  $c = 16.3404\text{\AA}$ , we found  $c/a = 4.3110$ . These values are close to standard values.

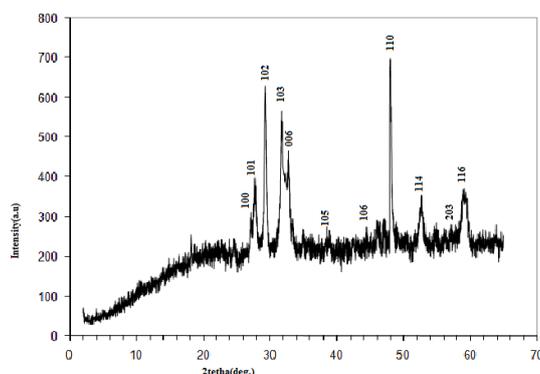


Fig. 1 XRD pattern of CuS obtained by hydrothermal synthesis from copper and sulfur at  $100^{\circ}\text{C}$ .

It was shown that the hydrothermally synthesized CuS obtained after corrosion process between copper and sulfur has spherical-closed polyhedral particles [22]. For this reason, crystallite diameter can be determined by Scherrer formula.  $D = 0.91\lambda/\beta\cos\theta$  (1)

Where,  $\lambda$  represents the wavelength of Cu-K $\alpha$  radiation ( $1.5406\text{\AA}$ ), D the crystallite diameter and  $\beta$  the full width at half maximum (FWHM) of covellite reflection corresponding to the XRD reflection angles  $2\theta$ . The crystallites diameter determined for each reflection peak is presented in Table 2.

Table 2. Crystallite diameter of CuS hydrothermally synthesized (calculations based on the FWHM

data of the reflection at  $2\theta = 28; 29.4; 32; 48$  and  $52.8$ ).

$2\theta$ (deg)	28.0	29.4	32.0	48.0	52.8
FWHM $\times 10^3$ (rad)	3.75	3.73	2.98	4.01	3.77
D (nm)	38,53	38,85	48,94	38,26	41,51

The average value of the diameter of the crystallites is  $D_{moy} = 41.22$  nm. Blachnik and Muller observed that, below  $165^\circ\text{C}$ , CuS obtained by hydrothermal corrosion of copper with sulfur retained the grain shape and size of the copper powder [24]. C.M. Simonescu and coworkers have brought out that, the shape of the X-ray diffraction pattern depended on the proportion of the starting reagents, getting covellite from copper acetate and sodium thiosulfate [25]. These observations show that, the particle size of the starting reagents affects the crystallinity of synthesized CuS and may affect its thermal oxidation in air.

Fig. 2 presents the TGA and DTA curve of the hydrothermally synthesized covellite. It can be deduced from this figure that the transformations occurring during thermal treatment of covellite in air can be summarized into four main steps described as follow:

- (i) formation of a lower sulfur content sulfide,
- (ii) oxidation of the sulfide formed,
- (iii) formation of the copper oxysulfate,
- (iv) decomposition of copper oxysulfate.

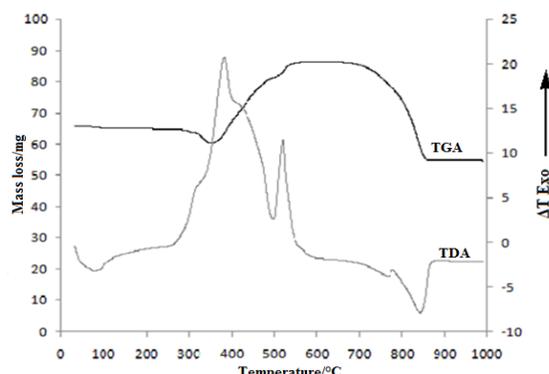
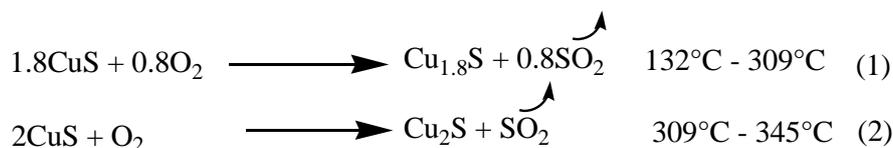


Fig. 2. TGA and DTA curves of CuS hydrothermally obtained from copper and sulfur.

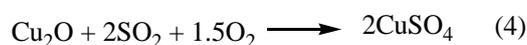
The thermal decomposition of CuS with crystallite size between 38.53 nm and 41.51 nm starts with a small gradual mass loss from  $34^\circ\text{C}$  to  $309^\circ\text{C}$  ( $\Delta m = -5$  mg). This loss of mass is done in two stages: between  $34^\circ\text{C}$  and  $132^\circ\text{C}$  we observed the elimination of adsorbed water ( $\Delta m = -1.25$  mg). The formation of digenite ( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ) and chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) begins from  $132^\circ\text{C}$  until  $309^\circ\text{C}$  [26,27].

From  $309^\circ\text{C}$  to  $345^\circ\text{C}$  the loss of mass becomes more significant and was mainly due to the formation of  $\text{Cu}_2\text{S}$ . The main reactions that occur are represented by equations (1) and (2).



The next process ( $346^\circ\text{C} - 545^\circ\text{C}$ ) was performed in two steps with a mass gain ( $\Delta m = +30$  mg). Several phases have been identified in this temperature range:  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ;  $\text{Cu}_2\text{S}$ ;  $\text{Cu}_2\text{O}$ ;  $\text{CuO}$ ;  $\text{CuSO}_4$  and  $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$  [26,27]. Such mass gain was attributed to the formation of  $\text{CuSO}_4$

up to 482°C and that of CuO.CuSO<sub>4</sub> from 482°C to 545°C. The main reactions can be described by equations (3), (4) and (5).



The plateau observed between 545 °C and 667 °C reflects the thermal stability of the formed copper oxysulfate. Between 667°C and 832°C the TGA curve shows a significant loss of mass ( $\Delta m = -33$  mg) owing to the decomposition of copper oxysulfate to form copper (II) oxide, according to equation (6).



The TGA curve presents a second plateau between 845°C and 961°C that explains the thermal stability of CuO in this temperature range.

The DTA curve of Fig. 2 shows six thermal characteristic pics:

- 1- An endothermic hook culminating at  $T_{\text{max},\text{TDA}} = 73^\circ\text{C}$ .
- 2- A shoulder at 309°C
- 3- A high amplitude exothermic peak at  $T_{\text{max},\text{TDA}} = 377^\circ\text{C}$
- 4- A shoulder at 425°C
- 5- A high amplitude exothermic peak culminating at  $T_{\text{max},\text{TDA}} = 520^\circ\text{C}$ .
- 6- An endothermic hook at  $T_{\text{max},\text{TDA}} = 845^\circ\text{C}$ .

The endothermic hook observed between 34°C and 136°C and which reaches its maximum at 73°C confirms the elimination of adsorbed water. The formation of digenite and chalcocite is followed by oxidation of sulfur, which subsequently combines with oxygen. The oxidation of sulphur is an exothermic reaction, hence the high amplitude exothermic peak culminating at  $T_{\text{max},\text{TDA}} = 377^\circ\text{C}$ . The evolution of this peak hides two others exothermic peaks, which explains the shoulders observed at 309°C and 425°C. Between 309°C and 346°C, the oxidation of sulfur is performed in two stages. The formation of Cu<sub>2</sub>O is also followed by oxidation of sulfur, hence, the peak at  $T_{\text{max},\text{TDA}} = 377^\circ\text{C}$  was very intense and extends beyond 346°C. The exothermic shoulder observed at 425°C reflects on the one hand the oxidation of Cu (I) in Cu (II) while on the other hand it suggest the oxidation of S (-II) into S (+VI) followed by formation of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. The exothermic oxidation of Cu(I) to Cu(II) explains the exothermic peak culminating at 520°C and the faster formation of CuO.CuSO<sub>4</sub> explains the change of pace of the TGA curve.

The endothermic hook at  $T_{\text{max},\text{DTA}} = 845^\circ\text{C}$  reflects the reduction of sulfur (+VI) to sulfur (+IV) during the decomposition of CuO.CuSO<sub>4</sub>, followed by the formation of CuO, SO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>.

### 3.2 XRD characterization of product obtained after isothermal crystallization at 680°C

The XRD pattern of the product obtained after isothermal crystallization at 680°C is depicted on Fig. 3.



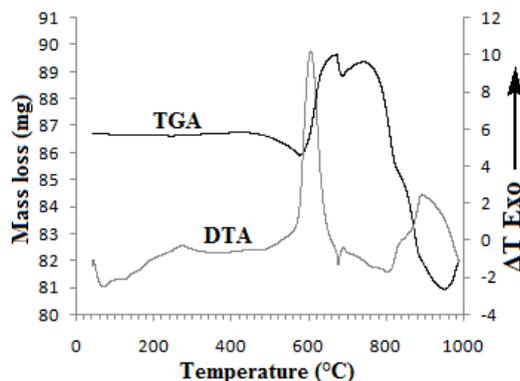
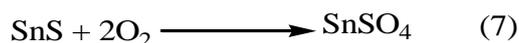


Fig. 5. TGA and DTA curve of the product obtained after isothermal crystallization at 750°C.

From ambient temperature to 440°C, the TGA curve presents a horizontal part, due to the constancy of the mass. From 440°C to 580°C, we observe a slight loss of mass ( $\Delta m = -1$  mg). This loss of mass is due to a surface oxidation of SnS into SnO. Under the temperature gradient, this oxidation is increased and reaches its limit around 500°C [29] whence the significant loss of mass observed between 440°C and 580°C. Between 580°C and 680°C, the TGA curve shows a large increase in mass ( $\Delta m = + 3.75$  mg). Thermodynamic calculations can predict the reaction among the most plausible is presented by equation (7) [30].



This exothermic reaction explains the mass gain observed from 580°C to 680°C.

The mass loss observed between 680°C and 700°C corresponds to the transformation of sphalerite to zincite (ZnO) according to equation (8) [31].



Between 700°C and 750°C, we observe a slight gain in mass ( $\Delta m = + 0.5$  mg). We attribute this mass gain to the formation of SnO<sub>2</sub>.

The significant mass loss ( $\Delta m = - 8.25$  mg) that occurs between 750°C and 940°C was due to the formation of SnO after the decomposition of SnSO<sub>4</sub>. At 840°C we observed the formation of SnO<sub>2</sub>, which immediately decomposes into SnO according to the inflection observed at this temperature. The slight weight gain observed between 940°C and 980°C may be due to the possible formation of SnO<sub>2</sub>.

The TDA curve of Fig. 5 depicted ten visible thermal phenomena. The endothermic hook which culminates at 70°C confirms the élimination of adsorbed water. The low amplitude endothermic hooks observed at  $T_{\text{max, ATD}} = 125^\circ\text{C}$  and  $T_{\text{max, ATD}} = 160^\circ\text{C}$ , can be explained by the formation of small amount of SnO followed by the production of liquid sulfur [30]. Around 270°C, liquid sulfur combines with oxygen as indicated by the exothermic peak at  $T_{\text{max, ATD}} = 270^\circ\text{C}$ . The formation of tin sulfate is preceded by the oxidation of sulfur S (+ II) to S (+ VI), and can explain the high amplitude of exothermic peak at  $T_{\text{max, ATD}} = 600^\circ\text{C}$ . The oxidation of sulphur during the transformation of sphalerite (ZnS) into zincite (ZnO) with release of SO<sub>2</sub> explains the exothermic peak culminating at  $T_{\text{max, ATD}} = 690^\circ\text{C}$ .

The endothermic peaks at  $T_{\text{max, ATD}} = 760^\circ\text{C}$  and  $T_{\text{max, ATD}} = 805^\circ\text{C}$ , given their very low amplitudes and their absence in the literature consulted, can be considered as artifacts. The shoulder observed at 840°C corresponds to the oxidation of Sn (+II) to Sn (+IV) during SnO<sub>2</sub> formation. This oxidation continues up to 880°C, hence the exothermic peak at  $T_{\text{max, ATD}} = 880^\circ\text{C}$ . At 775°C and 850°C we do not observe any thermal accident indicating the presence of CTS (Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>) [32, 33]. CZTS melting can not be clearly observed due to the final analysis temperature of 1000°C. Indeed CZTS melts at 991°C [31].

### 3.4 XRD and XRF characterization of product obtained after isothermal crystallization at 800°C

The XRD pattern of the product obtained after isothermal crystallization at 800°C is depicted on Fig. 6. The pattern shows diffraction peaks that index kesterite ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ). Crystals grow preferentially along the reticular plane (112). The reticular plan (103) has a relative intensity much higher than the standard value (2.2%): a large number of crystallites are oriented according to this plan.

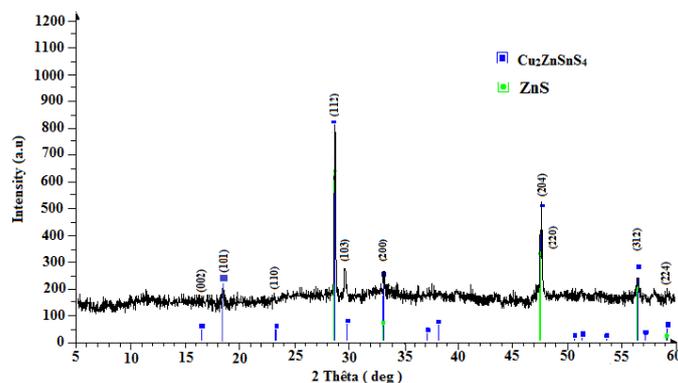


Fig. 6. XRD pattern of the product obtained after isothermal crystallization at 800°C.

At 800°C tin sulfide and copper sulfide reacted completely. None of these binaries do not appear in the crystalline phase: at this temperature, the rate of diffusion of reactants is sufficient to allow their total incorporation into a CTS matrix which is formed at the beginning of reaction. Fig.6, shows diffraction peaks that exclusively index kesterite but the most intense diffraction peaks also index sphalerite. At 800°C we are certain to have synthesized CZTS in molten sodium iodide but we can systematically exclude the presence of sphalerite, due to the limitations of XRD pattern analyses.

Chemical composition of the product obtained after isothermal crystallization at 800°C is presented in Table 3.

Table 3. Chemical composition of product obtained after isothermal crystallization at 800°C.

Elements	Wt %	Stœchiométrie
Cu	27,08	25,00
Zn	10,06	12,50
Sn	12,86	12,50
S	45,00	50,00
I	2,15	0,00
P	0,18	0,00
Ca	0,06	0,00
Undetected	2,61	0,00

Chemical analyses reveal the presence of impurities such as iodine, phosphorus and calcium. The undetermined represent 2.61%. The impurities are found in an amorphous phase that precipitates during cooling. The material obtained was rich in copper and tin and low in sulphur and zinc.

#### 4. Conclusions

We have studied the isothermal crystallization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  in NaI at 680°C, 750°C and 800 °C from freshly synthesized covellite (CuS) and berndtite ( $\text{SnS}_2$ ). The product of isothermal crystallization at 680°C consists of three crystalline phases: anillite, sphalerite and kesterite. At 750°C the isothermal crystallization product was also formed of three crystalline phases: sphalerite, herzenbergite and kesterite. At 800°C the only one crystalline phase identified was kesterite. XRD alone, does not allow us to exclude systematically the presence of sphalerite. The diffusion rate of the reactants increases with temperature and reaches an optimum value at 800°C, allowing almost total incorporation of ZnS into a previously formed CTS matrix.

#### Acknowledgements

The authors gratefully thank the Local materials promotion authority (MIPROMALO) for the XRF and XRD analyses.

#### References

- [1] S. S. Hegde, A. G. Kunjomana, K. Ramesh, K. A. Chandrasekharan, M. Prashantha, IJSCE, **1**(3), 38 (2011).
- [2] H. Xiao, Y. C. Zhang, H. X. Bai, Mater Lett. **63**(9), 809 (2009).
- [3] M. O. Abou-Helal, M. Boshta, J. Am. Sci. **8**(8), 61(2012).
- [4] J. Cardoso, O. G. Daza, L. Ixtlilco, M. T. S. Nair, P. K. Nair, SEMIC SCI T. **16**(2), 123 (2001).
- [5] Y. C. Zhang, Z. N. Dua, S.Y. Li, M. Zhang, Appl. Catal. B: Environ. **95** (1-2), 153 (2010).
- [6] J. V. Tolia, M. Chakraborty, Z. V. P. Murthy, Pol. J. Chem. Tech. **14**(2), 16 (2012).
- [7] I. Klavina, T. Kaljuvee, K. Timmo, J. Raudoja, R. Traksmas, M. Altosaar, D. Meissner, Thin Solid Films **519**(21), 7399 (2011).
- [8] B. Su, K. L. Choy, Thin Solid Films **361**, 102 (2000).
- [9] M. Danilson, M. Altosaar, M. Kauk, A. Katerski, J. Krustok, J. Raudoja, Thin Solid Films **519**(21), 7407 (2011).
- [10] K. Ito, T. Nakazawa, Japanese journal of applied physics **27**(11), 2094 (1988).
- [11] A. V. Moholkar, S. S. Shinde, A. R. Babar, K. Sim, H. K. Lee, K. Y. Rajpure, P. S. Patil, C. H. Bhosale, J. H. Kim, Journal of Alloys and Compounds **509**(27), 7439 (2011).
- [12] Z. Zhou , Y. Wang, D. Xu, Y. Zhang, Solar Energy Materials & Solar Cells **94**(12), 2042 (2010).
- [13] A. V. Moholkar, S. S. Shinde, A. R. Babar, K.-U. Sim, H. K. Lee, K. Y. Rajpure, P. S. Patil, C. H. Bhosale, J. H. Kim, Solar Energy **85**(7), 1354 (2011).
- [14] M. L. Liu, F. Q. Huang, L. D. Chen, I. W. Chen, Applied physics letter **94**, 202103 (2009).
- [15] T. Kameyama, T. Osaki, K. I Okazaki, T. Shibayama, A. Kudo, S. Kuwabata, T. Torimoto, Journal of Materials Chemistry **20**, 5319 (2010).
- [16] K. Timmo, M. Altosaar, J. Raudoja, K. Muska, M. Pilvet, M. Kauk, T. Varema, M. Danilson, O. Volobujeva, E. Mellikov, Solar Energy Materials & Solar Cells **94**(11), 1889 (2010).
- [17] J. Zhang, L. Shao, Y. Fu, E. Xie, Rare Met **25**, 315 (2006).
- [18] G. S. C. Chimezie Nkwusi, Formation and growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  monograin powder in molten  $\text{CdI}_2$ , Ph.D thesis, Tallinn University of technology, Estonia, June 2017.
- [19] G. Nkwusi, I. Lienemann, J. Raudoja, V. Karber, M. Altosaar, Superlattices and Microstructures **98**, 400 (2016).
- [20] I. Leinemann, J. Raudoja, M. Grossberg, M. Altosaar, D. Meissner, R. Traksmas, T. Kaljuvee, CYSENI, 2011, Lithuania, conference paper.
- [21] H. Mossak Kamkui, S. Laminsi, D. Njopwouo, A. Tiya Djowe, Chalcogenide letters **11**(5), 219 (2014).

- [22] K. Tezuka, C. W. Sheets, R. Kurihara, Y. Jin Shan, H. Imoto, J. T. Marks, R. K. Poeppelmeier, *Solid State Sciences* **9**(1), 95 (2007).
- [23] E. Mellikov, M. Altosaar, M. Krunks, J. Krustok, T. Varema, O. Volobujeva, M. Grossberg, L. Kaupmees, T. Dedova, K. Timmo, K. Ernits, J. Kois, I. Oja Acik, M. Danilson, S. Bereznev, *Thin Solid Films* **516**, 7125 (2008).
- [24] R. Blachnik, A. Müller, *Thermochimica Acta* **361**(1-2), 31 (2000).
- [25] C. M. Simonescu, V. S. Teodorescu, O. Carp, L. Patron, C. Capatina, *J. Therm. Anal. Calorim.* **88**(1), 71 (2007).
- [26] S. E. Khalafalla, I. D. Shah, *Metallurgical and materials transactions B* **1**, 2151 (1970).
- [27] J. G. Dunn, C. Muzenda, *Thermochimica Acta* **369**(1-2), 117 (2001).
- [28] A. Weber, R. Mainz, T. Unold, S. Schorr, H. W. Schock, *Physica status solidi C* **6**, 1245 (2009).
- [29] A. de Kergommeaux, J. Faure-Vincent, A. Pron, R. de Bettignies, B. Malaman, P. Reiss, *J. Am. Chem. Soc.* **134**(28), 11659 (2012).
- [30] L. A. Burton, Phase stability and composition of tin sulfide for thin-film solar cells, These de doctorat Ph. D, Université de Bath, Angleterre, 2014.
- [31] P. Balaz, J. Huhn, H. Heegn, *Thermochimica Acta* **194**, 189(1992).
- [32] S. Fiechter, M. Martinez, G. Schmidt, W. Henrion, Y. Tomm, *J. Phys. Chem. Solids* **64**(9-10), 1859 (2003).
- [33] G. H. Moh, *Chemie der erde* **34**(1), 1(1975).

## DEEP INSIGHT IN THERMAL SYNTHESIS OF TIN DISULPHIDE(SnS<sub>2</sub>) MICROPLATES, STARTING FROM TIN SULPHATE AND SULFUR: GROWTH MECHANISM BASED ON LUX FLOOD'S THEORY OF ACID AND BASE

H. MOSSAK KAMKUI<sup>a\*</sup>, S. LAMINSI<sup>b</sup>, D.NJOPWOUO<sup>c</sup>, A. TIYA DJOWE<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Mineral Chemistry laboratory, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Sciences, University of Yaounde I Cameroon P.O Box: 812 Yaoundé

<sup>b</sup>Mineral Chemistry laboratory, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Sciences, University of Yaounde I Cameroon P.O Box: 812 Yaoundé

<sup>c</sup>Laboratory of Physical Chemistry of Mineral Materials, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Sciences, University of Yaoundé I Cameroon P.O Box 812 Yaoundé

<sup>d</sup>Catholic University of Louvain Institute of Condensed Matter and Nanosciences, Belgium

This paper reports new insight in thermal synthesis of tin disulphide microplates, starting from sulfur and tin sulphate, under normal atmosphere and without assistance of template. New reaction mechanism, based on LUX-FLOOD's theory of acid and base, has been proposed to explain the formation of SnS<sub>2</sub> microplates. Temperatures of the reactions are 250°C and 400°C. The mixture of reactants was heated up for forty minutes. The resultant powder has been consequently washed and dried at 100°C until constant mass. XRD, Elemental analysis and MEB reveal that, the product obtained at 250°C consists of microplates of SnS<sub>2</sub> with thickness of about 412nm and length ranging between 573nm and 2.27µm. At 400°C, the obtained product is a mixture of tin sulphide, tin oxide, sulfur, and unspecified phase. The presence of these phases is revealed by XRD and confirmed by thermal analysis. We have established that, tin disulphide cannot be considered as main product of reaction at 400°C. Molten Sulfur acts as reaction medium and resembles molten salt, that makes possible oxidation of O<sup>2-</sup> ions and reduction of sulfur, whence the proposed reaction scheme.

(Received April 9, 2014; Accepted May 16, 2014)

**Keywords:** Tin disulphide; Microplates; tin sulphate; LUX-FLOOD's base; Thermal synthesis

### 1. Introduction

Tin sulfides have been given in recent years a renewed interest. With the advent of thin films, tin disulfide has more and more applications, such as semiconductor [1] as photo luminescent materials [2], as pigment [3]. CZTS thin films or mono layer grain CZTS in expanding [4-8] make tin disulfides more and more useful.

Given the importance of tin disulfide, many synthesis routes have been explored [2, 9-13]. Although to date, pure SnS<sub>2</sub> with different shapes and sizes is obtained by various methods, the formation of SnO<sub>2</sub> during the synthesis is a parallel and competing reaction [13,14] furthermore, synthesis of nanomaterials or bulk material use as precursors, tin(II) chloride dihydrate or tin(IV) chloride dihydrate and a source of sulfur [12, 13,15]. Synthesis of pure SnS<sub>2</sub>, starting from reactants different to those cited above, remains a challenge. Very few studies report the synthesis of SnS<sub>2</sub> starting from precursors other than SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O or SnCl<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O under normal atmosphere without template. Photovoltaic diodes expanding require pure SnS<sub>2</sub>, at lower cost, in

---

\*Corresponding author: mossakhilaire@yahoo.fr

large quantities, starting from various reagents. A patent describes the synthesis of pure  $\text{SnS}_2$  by solid state reaction, starting from  $\text{SnSO}_4$  and sulfur in normal atmosphere in temperatures ranging between  $400^\circ\text{C}$  and  $500^\circ\text{C}$  [16]. The results seem surprising, indeed, from  $450^\circ\text{C}$   $\text{SnS}_2$  divided into  $\text{SnO}_2$  and  $\text{SO}_2$  [17]. On the other hand it is well known that  $\text{SnSO}_4$  decomposes into  $\text{SnO}_2$  and  $\text{SO}_2$  from  $378^\circ\text{C}$ . Therefore, it is unlikely that  $\text{SnS}_2$  is the major product of a reaction between sulfur and  $\text{SnSO}_4$  at  $400^\circ\text{C}$  or above. It has been reported that, crystallinity, morphology, size, shape, crystal defects and surface properties of  $\text{SnS}_2$  depend on preparation methods and preparation conditions [2,11,18]. Herein we report the synthesis of  $\text{SnS}_2$  microplates, starting from  $\text{SnSO}_4$  and sulfur at mild temperatures ( $250^\circ\text{C}$ ) under normal atmosphere and without any template.

## 2. Materials and method

### 2.1 Reagents

Hydrochloric acid (37%), sodium hydroxide (99%), sulfur (99%), methanol (99.8%), tin sulphate (98%), and carbon disulphide (99%) were purchased from Riedel-de Haen and used without any treatments.

### 2.2 Synthesis

In a porcelain mortar, mix intimately 0.042 mol of tin sulfate and 0.093 mol of sulfur. Transfer the mixture to a porcelain crucible, heat the crucible to  $250^\circ\text{C}$  for forty minutes and then stop heating and cool the crucible at room temperature. The resulting powder was successively washed with concentrated hydrochloric acid, carbon disulfide, methanol and then sodium hydroxide ( $\text{pH} > 11$ ) for twenty four hours. The resulting product is consequently rinsed with distilled water, dried in an oven at  $100^\circ\text{C}$  to constant weight and the resulting yellow powder is named  $\text{P}_1$ . The product obtained at  $400^\circ\text{C}$  is called  $\text{P}_2$ .

### 2.3 Characterization

X-ray powder diffraction (XRD) data were collected at room temperature with a diffractometer operating with the focusing Bragg–Brentano geometry, using  $\text{CuK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). The diffraction patterns were collected at 40 kV and 40 mA (D8, Bruker), over the angular range of  $5^\circ$ – $70^\circ$  ( $2\theta$ ) with a counting time of 10 s/step and a step length of  $0.02^\circ$  ( $2\theta$ ). Elemental analyses were carried out using a WDX-Ray fluorescence spectrometer (S4 Pioneer, Bruker). The morphology of particle was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM) (mod. XL40, Philips, Netherlands). The TGA-DTA measurements of the samples were performed on a thermal analyzer (TA Instruments, Model STD 2960, simultaneous DTA-TGA) at a heating rate of  $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  in an air atmosphere.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Results

$\text{P}_1$  is a yellow powder, well-known tin disulfide color [13]. Elemental analysis for sulfur and tin was carried out and revealed that  $\text{Sn}:\text{S} = 32.48:65.23$  and the ratio was 1:2.01 confirming the formation of compound  $\text{SnS}_2$ . The Sample is slightly rich in sulfur; this may be explain by the fact that reaction medium is sulfur-rich or by relatively low temperature of reaction.

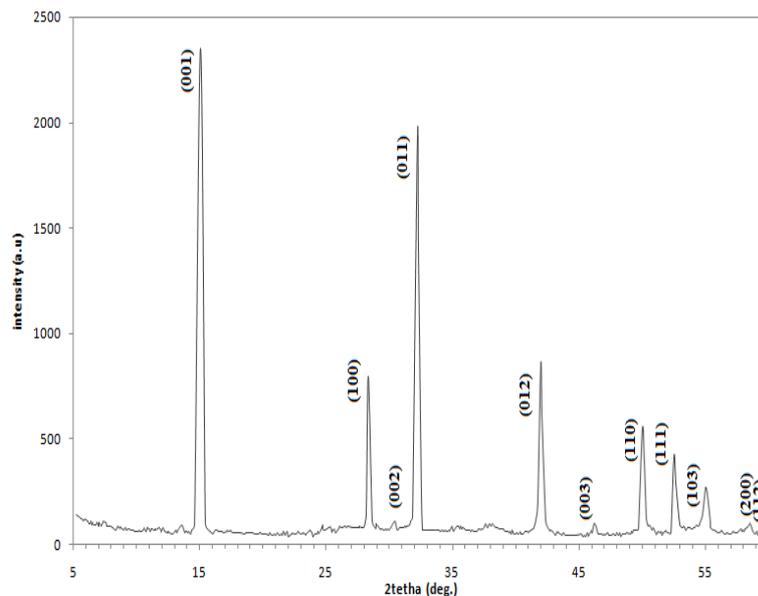


Fig.1. XRD of  $P_1$

XRD patterns of Fig.1 show diffraction peaks that index the hexagonal phase of pure  $\text{SnS}_2$  [12,13]. According to prominent Bragg reflection occurring at  $2\theta=15.091^\circ$ , the preferential orientation growth of as-obtained  $\text{SnS}_2$  is along  $C$ -direction. The lattice constants, determined in this case are  $a= 3.6370\text{\AA}$  and  $c= 5.8661\text{\AA}$ , we found  $c/a = 1.613$ . These values are close to standard values<sup>1</sup>. No XRD peaks indexing possible impurities such as  $\text{SnO}_2$  and  $\text{S}$  have been detected in Fig.1, also indicating that pure hexagonal  $\text{SnS}_2$  was successfully obtained via reaction between tin sulphate and sulfur at  $250^\circ\text{C}$ , coupled with a subsequent washing treatment.

Fig.2 shows SEM images of as-obtained  $\text{SnS}_2$  at different magnifications.  $P_1$  is formed of microplates that are either bonded to one another or isolated. The microplates have a thickness of about 412 nm and a length ranging between 573nm and 2.27 microns. Formation of plate-like  $\text{SnS}_2$  may be explained by anisotropic nature of  $\text{SnS}_2$  which has a  $\text{CdI}_2$ - Related crystal structure [19].

<sup>1</sup> X-ray powder diffraction file JCPDS File reference number 23-677

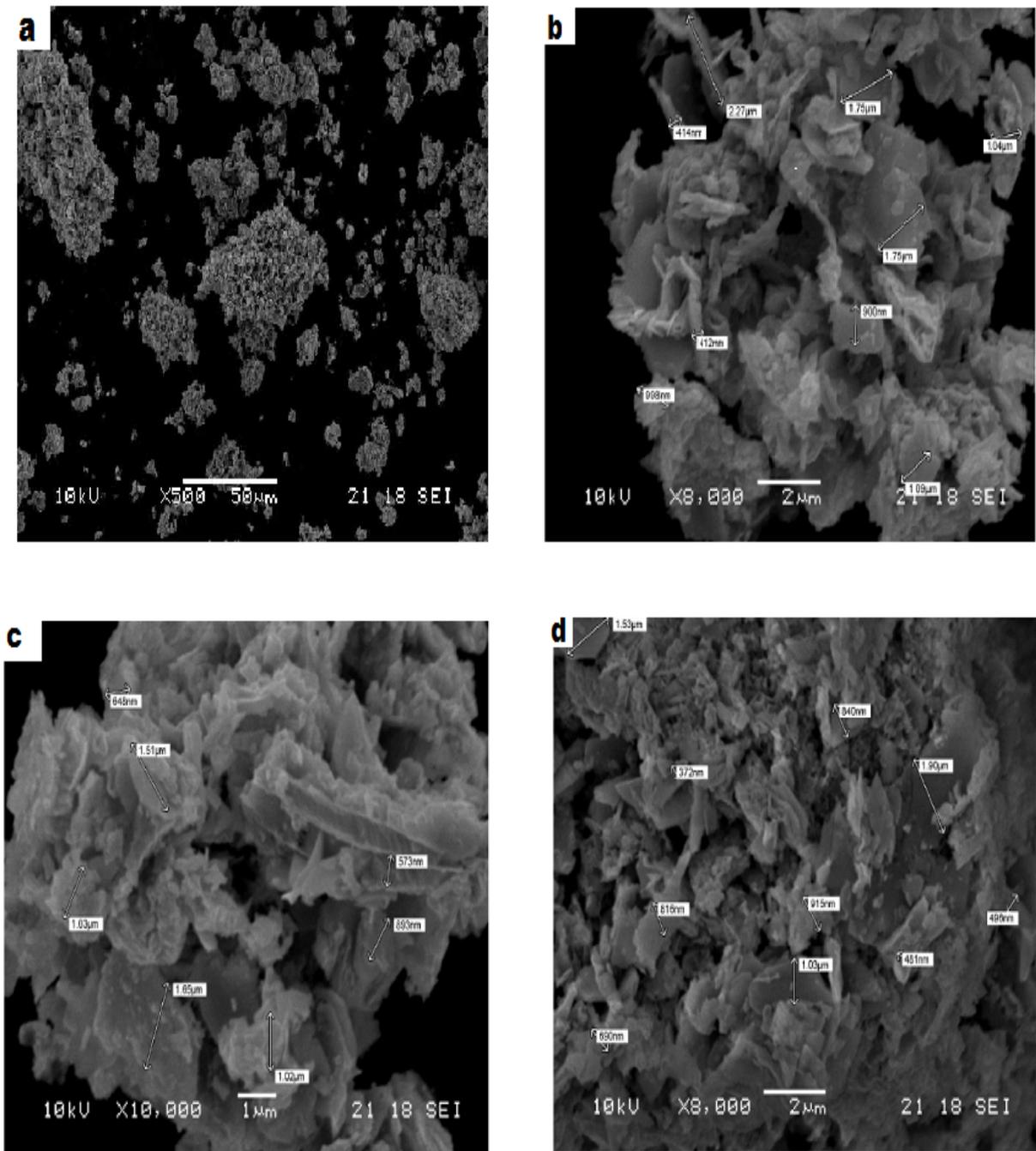


Fig.2. SEM images of the product called P<sub>1</sub>. (a)-Distribution of agglomerates and isolated  $\text{SnS}_2$  plates, (b)-measurement of the thickness of  $\text{SnS}_2$  chips, (c and d)-dimensions of  $\text{SnS}_2$  microplates.

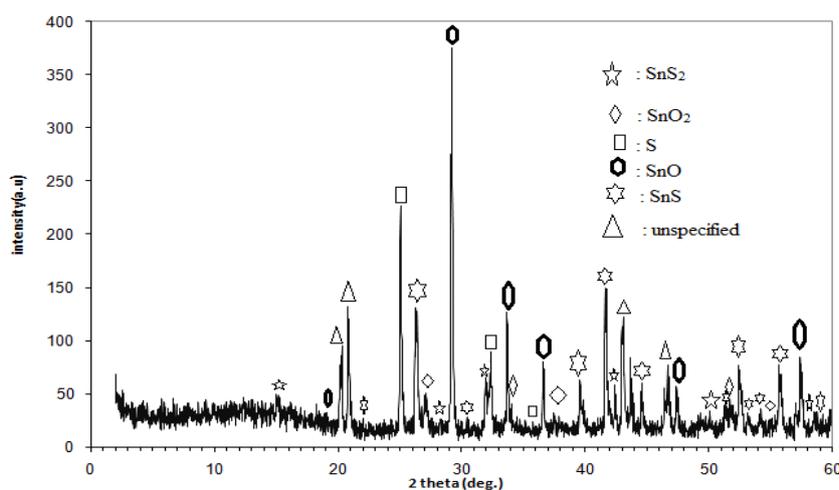


Fig.3. XRD of  $P_2$

XRD of  $P_2$  has diffraction peaks attributable to several crystalline phases. Those indexing  $\text{SnS}_2$  are low in intensity, reflecting either a low presence of  $\text{SnS}_2$  or the presence of poorly crystalline  $\text{SnS}_2$ . As other crystalline phases we have found sulfur [20], tin oxide (IV) [21], tin oxide (II) [22], tin sulfide (II) [23] and unidentified phase.

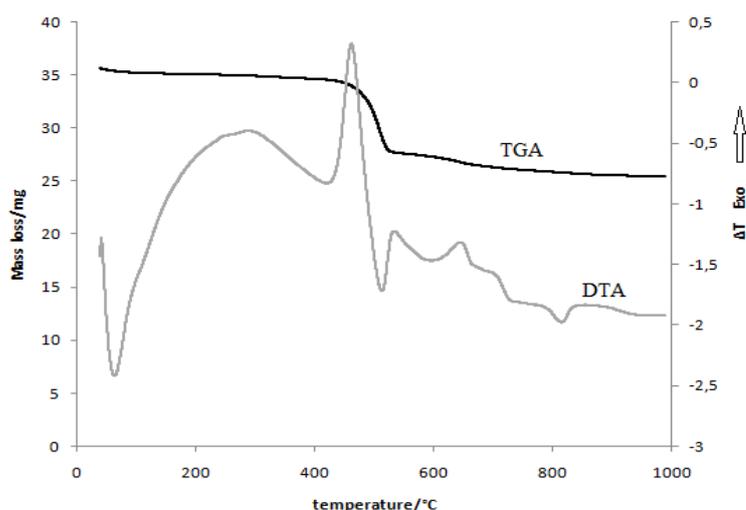
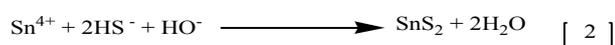
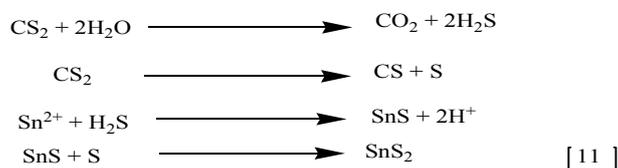
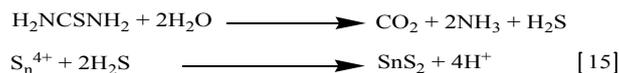


Fig.4. TGA and DTA of product  $P_2$

## 3.2. Discussion

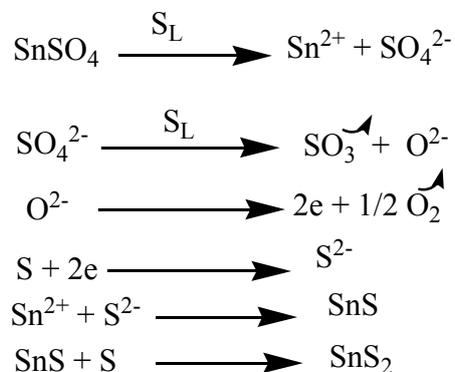
### 3.2.1 Synthesis of tin disulfide

The role of sulfur during the formation of  $\text{SnS}_2$  has already been discussed. Yon Cai Zhang & Al [13] suggest that melted sulfur as vector increases the interface and contact surface areas between reactants, which increase the rate of reaction. Melted sulfur prevents oxidation in air of synthesized  $\text{SnS}_2$ . The role of sulfur as reactant remains unclear. The same authors have synthesized  $\text{SnS}_2$  from thiourea and tin dichloride dihydrate [12] without proposing reaction scheme. To date, proposed reaction mechanisms are the following:



These reaction schemes are based on the formation of  $\text{H}_2\text{S}$  or  $\text{HS}^-$  whose species make the reaction medium strongly oxidizing. Reaction between melted sulfur and tin sulphate does not offer favourable conditions for the formation of  $\text{H}_2\text{S}$  or  $\text{HS}^-$ . Tin sulphate is supplier of sulphate ions; the temperature of reaction, above the melting point of sulfur and below its boiling point allows to consider the reaction in the molten sulfur. The reaction medium being liquid,  $\text{SnSO}_4$  can dissolve, hence the mechanism:

-  $\text{SnSO}_4$  dissolves in the molten sulfur and dissolved  $\text{SO}_4^{2-}$  is as LUX-FLOOD's base, whence the following assumptions:



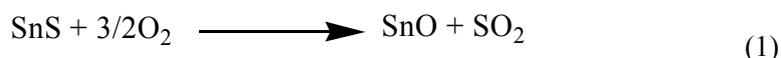
This mechanism involves  $\text{SnS}$  which is a stable sulfide but not found in the final product.  $\text{SnS}$  as intermediate species during the formation of  $\text{SnS}_2$  has already been mentioned [11]. Oxidation of  $\text{O}^{2-}$  and reduction of sulfur are the key steps in the formation of  $\text{SnS}_2$ . These steps could be explained by the reaction conditions; in fact, the reaction medium is comparable to molten salt medium, which allows oxidation states and attend redox reactions that are not possible in aqueous medium. [24]

### 3.2.2 Synthesis of $P_2$

$P_2$  is a mixture of stannous sulfide, stannic sulfide, stannous and stannic oxide, sulfur and unidentified phase.

Apart from sulfur, all other crystalline phases identified contain tin. Based on the intensity of the diffraction peaks, the most abundant phase is  $\text{SnO}$  in sequence  $\text{S}$  and  $\text{SnS}$ . At  $250^\circ\text{C}$   $\text{SnS}$  is completely formed and is the predominant product in the reaction medium. The temperature

gradient allows the formation of small amount of SnS<sub>2</sub> according to proposed reaction scheme. A part of SnS<sub>2</sub> is oxidized into SnO<sub>2</sub>. Between 250°C and 400°C we have the following reaction:



Reaction (1) does not consume sulfur; this explains an abundance of sulfur in the mixture although the temperature of reaction is close to the boiling point of sulfur. The presence of liquid sulfur could limit the oxidation of sulfides formed [13], hence the persistence of sulfides in the reaction mixture at 400°C.

The TGA curve shows a mass loss between 37°C and 200°C corresponding to the evolving of water molecules. Between 450°C and 500°C we observe a loss of mass corresponding to the oxidation of tin disulfide (% mass loss calculated / theoretical mass loss: 18.6 / 17.6) into tin oxide. The mass loss observed between 500°C and 900°C corresponds to the passage of sulfur in the vapor state and oxidation of tin sulfide. Tin oxides are stable between 500°C and 900°C. The variations observed in the DTA curve are attributed to transformations of the unidentified phase. Only the exothermic peak with  $T_{\text{max}}$  at 466°C and the endothermic peak, which rises to 514°C, correspond to the thermal behavior of pure SnS<sub>2</sub> [16].

#### 4. Conclusion

We have synthesized pure SnS<sub>2</sub> at mild temperature. As reagents, we used sulfur, and tin sulfate. The product obtained at 250°C formed by microplates. By the same method but at 400°C we get a mixture of tin sulphide, tin oxide, sulfur, and unidentified phase. The reactions leading to the formation of SnS<sub>2</sub> probably go through the oxidation of O<sup>2-</sup> ions and sulfur reduction. These reactions are plausible in molten sulfur that apparent the reaction medium to molten salt. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dissolved in molten sulfur behaving as LUX-FLOOD's base.

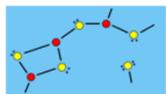
#### Acknowledgements

Our sincere thanks to the MIPROMALO for chemical analysis, and X-ray diffraction, to Dr. Elie Kamseu, of The University of Modena and Reggio Emilia for microscopic analysis.

#### References

- [1] Sharp.L, Soltz .D, Parkinson .B.A. crystal growth **6**, 1523 (2006).
- [2] Deshpande .N.G, Sagade .A.A, Gudaye .Y.G, Lokhande .C.D, Ramphal Sharma. journal of alloys compounds **436**, 421 (2007).
- [3] Shen P.W, Wang J.T dictionary of compounds. Shanghai lexicographical publishing house. 2002
- [4] A.V. Moholkar, S.S. Shinde , A.R. Babar , Kyu-Ung Sim , Ye-bin Kwon, K.Y. Rajpure , P.S. Patil , C.H. Bhosale , J.H. Kim. Solar Energy **85**, 1354 (2011)
- [5] S.M. Pawar , A.V. Moholkar , I.K. Kim , S.W. Shin , J.H. Moon, J.I. Rhee , J.H. Kim. Current Applied Physics **10**, 565 (2010).
- [6] J. Krustok , R. Josepson, M. Danilson, D. Meissner. Solar Energy **84**, 379 (2010).
- [7] M. Grossberg , J. Krustok, J. Raudoja, K. Timmo, M. Altosaar, T. Raadik. Thin Solid Films **519**, 7403 (2011)
- [8] M. Danilson , M. Altosaar, M. Kauk, A. Katerski, J. Krustok, J. Raudoja. Thin Solid Films **519**, 7407 (2011).
- [9] L. Amalraj, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran. Journal of Crystal Growth **234**, 683 (2002).
- [10] Ya-Ting Lin, Jen-Bin Shi, Yu-Cheng Chen, Chih-Jung Chen, Po-Feng Wu. Nanoscale Res Lett **4**, 694 (2009)
- [11] Bin Hai, Kaibin Tang, Chunrui Wang, Changhua An, Qing Yang, Guozhen Shen, Yitai Qian. Journal of Crystal Growth **225**, 92 (2001)

- [12] Hui Xiao , Yong Cai Zhang , HaiXin Bai. *Materials Letters* **63**, 809 (2009).
- [13] Yong Cai Zhang , Zhen Ni Dua, Shi Yin Li , Ming Zhang. *Applied Catalysis B: Environmental* **95**, 153 (2010)
- [14] M.O. Abou-Helal and M. Boshta. *Journal of American Science* **8**(8) 61 (2012).
- [15] J Gajendiran and V Rajendran. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **2**, 015001 (2011) .
- [16] Goldscmidt A.G brevet Europeen No 0960857 du 30/04/1999
- [17] T. Shibada, Y. Muranushi, T.Muira, T.Kishi. *journal of materials Sciences* **26**, 5107 (1991).
- [18] Mukaibo, H.; Yoshizawa, A.; Momma, T.; Osaka, T. *J. Power Sources*, **119-121**, 60 (2003)
- [19] J. Seo, J. Jang, S. Park, C. Kim, B. Park, J. Cheon. *Adv. Mater.* **20**, 4269 (2008).
- [20] Crichton W A, Vaughan G B M, Mezouar M *Zeitschrift fur Kristallographie* **216**, 417 (2001)
- [21] H.N. Lim , R. Nurzulaikha , I. Harrison , S.S. Lim, W.T. Tan , M.C. Yeo. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6**, 4329 (2011)
- [22] Arunkumar.S, Pratyay Basak, L. Satyanarayana, Sunkara V. Manorama .The 14th International Meeting on Chemical Sensors, DOI 10.5162/IMCS2012/4.3.5
- [23] Dmitry S. Koktysh, James R. McBride, Sandra J. Rosenthal. *Nanoscale Res Lett.* **2**(3): 144 (2007)
- [24] The chemistry of nonaqueous solvent”, (ed.J.J.Lagowski), Academic Press. New-York, vol. VB.DH.Herridge, “Molten Salts as Nonaqueous Solvents”, 269 (1978).



(1)

[Forum of chalcogeniders \(/index.php\)](/index.php)   [Journals \(/index.php/journals\)](/index.php/journals)[Ovshinsky Award \(/index.php/ovshinsky-award\)](/index.php/ovshinsky-award)   [Contact \(/index.php/contact\)](/index.php/contact)[Virtual Institute of Physics \(http://vip.chalcogen.ro/\)](http://vip.chalcogen.ro/)

## Chalcogenide Letters

### Chalcogenide Letters

Page 1 of 3

ISSN 1584-8663

Under the aegis of the  
Academy of Romanian  
Scientists:

Technical

Manager/Marketing:

Iosif - Daniel Simandan - VIP (<mailto:marketing@chalcogen.ro>)

Editor in Chief:

Mihai A. Popescu - VIP (<mailto:advanced.materials@yahoo.com>)

Edited by: -Virtual Institute of Physics operated by Virtual Company of Physics

Chalcogenide Letters is covered in ISI Thomson Reuters products and custom information services.

Beginning with V.2 (1) 2007 this publication is indexed and abstracted in the following:

-Science Citation Index Expanded (also known as Scisearch)

-Journal of Citation Reports/Science Edition

-Materials Science Citation Index

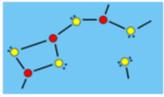
The Impact Factor of Chalcogenide Letters for the year 2016, as communicated in June 2017 by ISI Thomson Reuters is: 0.732

The Article Influence Score of Chalcogenide Letters for the year 2016 is: 0.142

## Submit your article (</index.php/journals/chalcogenide-letters/11-cl/62-submit-your-article>)

Prev   [Next >> \(/index.php/journals/chalcogenide-letters?showall=&start=1\)](/index.php/journals/chalcogenide-letters?showall=&start=1)[Home \(/index.php\)](#) ▶ [Journals \(/index.php/journals\)](/index.php/journals) ▶ [Chalcogenide Letters](#)





(1)

[Forum of chalcogeniders \(/index.php\)](/index.php)   [Journals \(/index.php/journals\)](/index.php/journals)[Ovshinsky Award \(/index.php/ovshinsky-award\)](/index.php/ovshinsky-award)   [Contact \(/index.php/contact\)](/index.php/contact)[Virtual Institute of Physics \(http://vip.chalcogen.ro/\)](http://vip.chalcogen.ro/)

# Chalcogenide Letters

## Chalcogenide Letters - Editorial Board

Page 2 of 3

### Editorial Board:

**Punit Boolchand** -  
University of Cincinnati,  
USA

**Stephen R. Elliott** - University of Cambridge, UK

**Hellmut Fritzsche** - University of Chicago, USA

**Miloslav Frumar** - University of Pardubice, Czech Republic

**Alexandr V. Kolobov** - Tsukuba, Ibaraki, Japan

**Koichi Shimakawa** - Gifu University, Japan

**Keiji Tanaka** - Hokkaido University, Sapporo, Japan

[Chalcogenide Letters \(/index.php/journals/chalcogenide-letters?showall=&limitstart=\)](/index.php/journals/chalcogenide-letters?showall=&limitstart=)[Editorial Board \(/index.php/journals/chalcogenide-letters?showall=&start=1\)](/index.php/journals/chalcogenide-letters?showall=&start=1)[Volume list \(/index.php/journals/chalcogenide-letters?showall=&start=2\)](/index.php/journals/chalcogenide-letters?showall=&start=2)[All Pages \(/index.php/journals/chalcogenide-letters?showall=1&limitstart=\)](/index.php/journals/chalcogenide-letters?showall=1&limitstart=)[<< Prev \(/index.php/journals/chalcogenide-letters?showall=&limitstart=\)](/index.php/journals/chalcogenide-letters?showall=&limitstart=)[Next >> \(/index.php/journals/chalcogenide-letters?showall=&start=2\)](/index.php/journals/chalcogenide-letters?showall=&start=2)

[Home \(/index.php\)](/index.php) ▶ [Journals \(/index.php/journals\)](/index.php/journals) ▶ [Chalcogenide Letters](#)

## Annexe 2

### Photographies de quelques matériels et équipements de laboratoire



**Mini autoclave en acier inoxydable de 50ml**



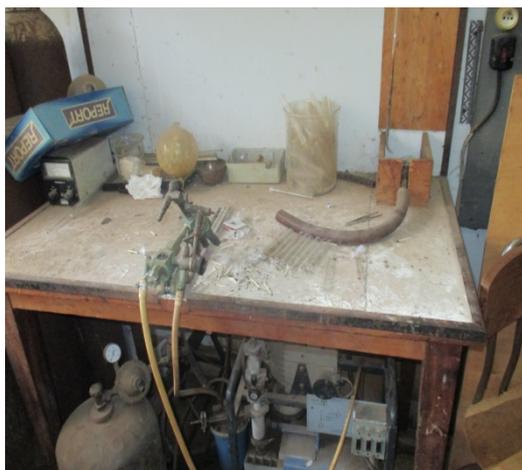
**Four tubulaire ( $t_{\max}=1200^{\circ}\text{C}$ )**



**Diffractomètre des rayons X Siemens D5000**



**Balance électrique au dix millième près**



**Chalumeau oxygène- butane**



**Etuve**

## Annexe 3

Tableau comportant les valeurs de  $2\theta(^{\circ})$  Comparées à celles des composés connus avec référence à leurs fiches JCPDS.

Composés chimiques	$2\theta$ trouvés ( $^{\circ}$ )	$2\theta(^{\circ})$ littérature	Référence
<b>SnS<sub>2</sub></b>	15,00	15,04	<b>JCPDS 23-677</b>
	28,10	28,15	
	30,30	30,28	
	32,00	32,15	
	50,00	50,00	
<b>SnO<sub>2</sub></b>	26,82	26,61	<b>JCPDS 41-1445</b>
	34,00	33,90	
	51,70	51,78	
<b>S</b>	25,00	25,12	<b>[106]</b>
	32,70	32,73	
	36,00	35,94	
<b>SnO</b>	19,00	18,00	<b>JCPDS 77-2296</b>
	29,80	30,00	
	33,70	33,61	
	37,00	37,00	
	47,80	48,00	
	57,70	58,00	
<b>SnS</b>	22,00	22,00	<b>JCPDS 39-354</b>
	26,50	26,50	
	31,50	31,50	
	40,00	39,00	
	42,00	42,00	
	44,50	44,50	
	52,80	52,70	
	53,50	53,50	
	54,00	54,00	
<b>SiO<sub>2</sub></b>	21,00	20,87	<b>[125]</b>
	26,41	26,65	
<b>Composé(s) non Identifié(s)</b>	42,00		
	42,50		
	43,70		

Composés chimiques	2 $\theta$ trouvés (°)	2 $\theta$ (°) littérature	Référence
<b>CaSnOSiO<sub>4</sub></b>	17,61	17,58	<b>[126]</b>
	21,00	19,94	
	27,10	27,15	
	29,20	29,17	
	34,00	33,92	
	42,80	42,89	
	43,10	43,13	
	53,30	53,58	
	56,00	56,02	
<b>Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b>	16,20	16,11	<b>JCPDS 14-619</b>
	21,30	21,49	
	23,00	23,72	
	29,00	28,81	
	32,00	31,88	
	33,90	33,80	
	40,00	40,15	
	46,95	46,92	
	56,00	56,02	
	43,00	42,73	
	44,90	45,23	
	20,10	20,00	
	23,70	23,72	
	46,70	46,92	
47,00	46,94		