



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le *05/11/2015* par :

VINCENT FONCROSE

**Nanocristaux, films et cellules photovoltaïques de
 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$ par impression d'encres**

JURY

NEGAR NAGHAVI	Directeur de recherche CNRS, IRDEP (Chatou)	Rapporteur
SIMON PERRAUD	Chercheur, CEA (Grenoble)	Rapporteur
THEO TZEDAKIS	Professeur, Université Paul Sabatier (Toulouse)	Examineur
JEAN-YVES CHANE-CHING	Directeur de Recherche CNRS, CIRIMAT (Toulouse)	Examineur
ANDREA BALOCCHI	Maître de Conférences, LPCNO (Toulouse)	Invité

École doctorale et spécialité :

SDM : Sciences et génie des matériaux - CO034

Unité de Recherche :

CIRIMAT(UMR 5085)

Directeur de Thèse :

Jean-Yves CHANE-CHING

Rapporteurs :

Negar NAGHAVI et Simon PERRAUD

Remerciements

Ces travaux ont été principalement réalisés au Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT) à Toulouse. Je tiens à remercier Francis Maury, directeur et Philipptes Tailhades, directeur adjoint de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

J'exprime toute ma reconnaissance à Jean-Yves Chane-Ching de m'avoir encadré durant ces trois années au sein du laboratoire. Ces conseils ont été très utiles durant cette période.

Je tiens à remercier l'intégralité des personnes travaillant au CIRIMAT, permanents, post docs, doctorants ou stagiaires.

Je souhaite particulièrement remercier Delphine Lagarde, Andrea Balocchi et Xavier Marie du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO) pour leur aide et leurs conseils durant ces trois années. Je remercie aussi fortement Thomas Blon pour la réalisation des électrodes supérieures des cellules photovoltaïques réalisées durant ces 3 ans.

Je remercie Pascal Puech du Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES), Romain Bodeux de l'Institut de Recherche et Développement sur l'Energie Photovoltaïque (IRDEP) et Jacques Persello du Laboratoire Physique de la Matière condensée (LPMC) pour leur aide et leur collaboration durant ces travaux.

Enfin, je remercie aussi ma famille et mes proches qui m'ont apporté leur soutien pendant ces trois années. Merci à eux pour leurs encouragements et leur présence.

Et pour finir, je n'oublie pas de remercier Chiara. Tu as été d'un très grand soutien durant cette période.

Table des matières

Introduction	1
1 Etude bibliographique	5
1.1 Energie photovoltaïque et cellules photovoltaïques en couche mince	7
1.1.1 Historique de l'énergie photovoltaïque	7
1.1.2 Principes de fonctionnement physique d'une cellule photovoltaïque .	8
1.1.2.1 Le spectre solaire	8
1.1.2.2 Intéraction rayonnement-matière	8
1.1.2.3 Principe de fonctionnement d'une jonction p-n	9
1.1.2.4 Paramètres caractéristiques d'une cellule photovoltaïque .	10
1.1.2.4.1 Tension en circuit ouvert (V_{co})	11
1.1.2.4.2 Courant de court-circuit (J_{cc})	11
1.1.2.4.3 Facteur de forme (FF)	11
1.1.2.4.4 Rendement photovoltaïque (η)	11
1.1.2.4.5 Résistance série (R_s) et résistance de court-circuit (R_{shunt})	12
1.1.3 Les cellules photovoltaïques en couche mince	12
1.1.3.1 Différents matériaux développés pour les cellules en couches minces	13
1.1.3.1.1 Si amorphe	13
1.1.3.1.2 Tellure de cadmium (CdTe)	13
1.1.3.1.3 Matériaux chalcopyrites : CuInSe ₂ (CIS) et CuInGaSe ₂ (CIQS)	13
1.2 Le matériau Cu ₂ ZnSnS ₄ (CZTS) : un nouvel absorbeur pour la réalisation de cellules photovoltaïques en couche mince	13
1.2.1 Un matériau à base d'éléments abondants dans la nature	13
1.2.2 Structure cristalline	14
1.2.3 Domaines de stabilité	15
1.2.4 Défauts ponctuels dans le CZTS	16

1.2.5	Composé de type CZTS _(1-x) Se _x	16
1.2.6	Frittage, stabilité en température, dégradation à l'électrode arrière et identification de phases secondaires	17
1.3	Cellules photovoltaïques à base d'absorbeur CZTSSe : Principaux procédés de fabrication	20
1.3.1	Principaux procédés de fabrication et rendements	20
1.3.2	Principaux défis restant à relever	21
1.4	Cellules photovoltaïques à base de CZTSSe par impression d'encre	22
1.4.1	Les diverses voies d'impression développées	22
1.4.1.1	Films et cellules photovoltaïques à partir de solutions hy- brides composées de précurseurs moléculaires et de nano- particules	22
1.4.1.2	Films et cellules photovoltaïques à partir de dispersions de nanoparticules	23
1.4.1.3	Films et cellules solaires à partir de solutions de sels et précurseurs moléculaires métalliques	25
1.4.1.4	Vers des solutions soucieuses de l'environnement, extrapo- lables et à bas coût	27
1.4.1.5	Discussion	28
1.4.2	La voie impression de nanoparticules à partir de dispersions toutes aqueuses	29
1.4.2.1	Stabilité du CZTS en milieu aqueux et vis-à-vis de l'oxy- dation à l'air	29
1.4.2.2	Voie impression de nanoparticules à partir de dispersions toutes aqueuses et fissuration	30
1.5	Résumé et stratégie de recherche	33
	Références	34
2	Techniques expérimentales	43
2.1	Techniques de synthèse et d'élaboration	44
2.1.1	Synthèse de nanoparticules CZTS	44
2.1.2	Elaboration de dispersion	44
2.1.3	Mise en forme par trempage retrait	45
2.1.4	Frittage sous pression partielle de sélénium	45
2.1.5	Elaboration de cellule complète : dépôts des couches supérieures	46
2.2	Techniques de caractérisation	46
2.2.1	Détermination des surfaces spécifiques, taille et distribution des pores	46

2.2.2	Spectrométrie Raman	47
2.2.3	Diffraction des rayons X	48
2.2.4	Spectroscopie Infra-rouge (FTIR)	48
2.2.5	Spectroscopie d'absorption	48
2.2.6	Mesure par électrophorèse	49
2.2.7	Microscopie électronique	50
2.2.7.1	Microscopie électronique à transmission	50
2.2.7.2	Microscopie électronique à balayage	50
2.2.7.3	Microscopie électronique à balayage à effet de champ	50
2.2.8	Analyse chimique par EDX	50
2.2.9	Photoluminescence et photoluminescence résolue en temps	51
2.2.10	Caractérisation photovoltaïque	52
2.2.11	Analyse EQE	53
	Références	53

3 Nanoparticules CZTS synthétisées en présence d'un agent structurant

	gaz	55
3.1	Introduction	56
3.2	Rappels : Conditions de formation et caractéristiques des nanocristaux de CZTS	56
3.2.1	Conditions expérimentales	56
3.2.2	Caractéristiques des éponges CZTS-KCl-KSCN	57
3.2.3	Morphologie et cristallinité des nanoparticules de CZTS	57
3.3	Identification du gaz généré in-situ et réactions de formation	58
3.4	Cinétique de formation et stabilisation des bulles de gaz au sein du sel fondu	60
3.5	Rôle primordial des premières étapes de nucléation-croissance	61
3.6	Une formation de CZTS solide texturée par un gaz	62
3.7	Des nanoparticules de CZTS possédant des surfaces polaires	66
3.8	Propriétés optoélectroniques des nanocristaux de CZTS	67
3.9	Conclusion	68
	Références	68

4 Caractérisation des sites de surface de nanoparticules de CZTS en dispersion dans l'eau et mise en forme de films minces

4.1	Introduction	73
4.2	Caractérisations des sites de surfaces de nanoparticules de CZTS dispersées dans l'eau en milieu basique	73

4.2.1	Les différentes sites de surfaces possibles	73
4.2.2	Mobilité électrophorétique et potentiel zêta en fonction du pH . . .	74
4.2.2.1	Mobilité électrophorétique et potentiel zêta de nanoparticules CZTS dispersées dans l'eau pré traitées par des résines cationiques	74
4.2.2.2	Mobilité électrophorétique et potentiel zêta de nanoparticules CZTS dispersées dans l'eau pré traitées par une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	75
4.2.2.3	Conclusion	76
4.2.3	Charge effective et nombre moyen de sites par nm^2 : Rôle de la nature du contre-ion associé à la base	76
4.2.3.1	Mobilité électrophorétique et charge effective des particules de CZTS en fonction de la taille des ions condensés .	76
4.2.3.2	Détermination du nombre moyen de sites chargés par nm^2 sur les particules de CZTS et comparaison avec des valeurs reportées dans la littérature sur des surfaces de type oxyde	78
4.3	Mise en forme de films minces à partir de dispersions totalement aqueuses de nanoparticules de CZTS	80
4.3.1	Détermination de l'épaisseur critique de fissuration	80
4.3.2	Epaisseur maximale en fonction de l'épaisseur des couches	82
4.3.3	Influence de la taille des nanoparticules de CZTS sur l'épaisseur finale du film en cru	85
4.4	Conclusion	86
	Références	87
5	Frittage et caractérisation de films CZTSSe	89
5.1	Introduction	91
5.2	Caractérisation approfondie des films en cru de nanoparticules CZTS . . .	91
5.2.1	Forte compacité des films de nanoparticules CZTS	91
5.2.2	Un film de nanoparticules de CZTS bien cristallisées avec présence de domaines amorphes au sein du film	92
5.3	Caractéristiques de films traités thermiquement par frittage conventionnel à 580°C	93
5.3.1	Microstructure de films frittés à 580°C	93
5.3.2	Caractérisation par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman	94
5.3.3	Corrélations teneur en carbone - microstructure - propriétés opto-électroniques des films de CZTSSe	95
5.4	Un profil de recuit spécifique pour l'élimination du carbone	98

5.4.1	Mise au point d'un profil de recuit spécifique pour l'élimination du carbone	98
5.4.1.1	Cristallisation des domaines amorphes et formation de carbone hybridé sp^2	98
5.4.1.2	Élimination du carbone par traitement thermique sous pression partielle de sélénium.	99
5.4.2	Coalescence et naissance de porosité au sein des films lors de l'étape de purification carbone en température	100
5.4.3	Conversion CZTS \rightarrow CZTSSe lors de l'étape de purification carbone en température	101
5.4.4	Caractéristiques chimiques et structurales de films CZTSSe frittés suivant un profil spécifique comportant une étape de purification carbone en température	103
5.4.4.1	Influence de la microstructure du film après l'étape de purification carbone sur la microstructure après frittage . . .	103
5.4.4.2	Microstructure et composition chimique des films après frittage	106
5.4.4.3	Stabilité chimique de l'électrode arrière en Mo	108
5.4.4.4	Comparaison avec des films frittés par frittage conventionnel à 580 °C	109
5.4.5	Un frittage sans formation de phases secondaires	110
5.4.6	Propriétés opto-électroniques de films CZTSSe frittés à 580 °C . . .	111
5.5	Cellules photovoltaïques à base de CZTSSe	115
5.5.1	Caractéristiques chimiques et structurales des cellules complètes . .	115
5.5.2	Propriétés optoélectroniques	118
5.5.3	Performances photovoltaïques des cellules	120
5.5.3.1	Courbe J-V	120
5.5.3.2	Spectre EQE	122
5.6	Discussion	123
5.7	Conclusion	124
	Références	125

Conclusion **129**

Introduction

Les besoins croissants en énergie et les politiques gouvernementales notamment en matière de protection de l'environnement ont fortement dynamisé les recherches dans le domaine de la conversion photovoltaïque depuis quelques années. Les recherches se portent principalement sur deux axes. Le premier concerne le développement de cellules photovoltaïques à très haut rendement de conversion. Le second axe de recherche a pour objectif le développement de procédés et matériaux nouveaux en vue de la fabrication de cellules photovoltaïques à bas coût.

Un matériau prometteur à base d'éléments abondants dans la nature, le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) fait l'objet d'une attention croissante depuis quelques années. Dans un même temps, dans l'optique d'une réduction des coûts de fabrication, un nouveau procédé, appelé voie liquide ou voie par impression d'encre, a été développé. Ce procédé implique l'élaboration d'un film à partir de dispersions de nanoparticules ou précurseurs moléculaires puis un frittage ou recuit en température. Ce procédé présente ainsi l'avantage d'être mis en œuvre à pression atmosphérique sans équipements coûteux contrairement aux voies de dépôts physiques sous vide comme la co-évaporation ou la pulvérisation cathodique. Ce procédé en voie liquide a tout d'abord été présenté pour la réalisation de cellules photovoltaïques à base de matériau $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (CIGS). Depuis, ce procédé a été mis en œuvre pour la réalisation de cellules photovoltaïques à base de CZTS.

Divers procédés encres ont été proposés pour la réalisation de cellules photovoltaïques CZTS. A ce jour et de manière inattendue, la cellule à base de CZTSSe présentant le meilleur rendement est fabriquée par la voie encres, et non par les technologies fonctionnant sous vide. Néanmoins, le procédé de fabrication de cette cellule championne met en œuvre de l'hydrazine, solvant toxique. Ce résultat a impulsé de nombreux travaux de recherches avec pour objectif de proposer un procédé encres bas coût et soucieux de l'environnement. Au stade actuel des recherches, de nouvelles formulations innovantes de dispersions restent à proposer, évitant notamment la formation de résidus carbone inhibant la croissance des grains de CZTS, requise en vue de l'obtention de bonnes performances photovoltaïques.

Dans ce contexte, nous avons cherché à développer un procédé de fabrication de cellules

photovoltaïques voie encres, mettant en œuvre des dispersions, soucieuses de l'environnement, de nanoparticules de CZTS élaborées à bas coût.

Notre stratégie a ainsi consisté à développer :

- Des nanoparticules de CZTS possédant des surfaces polaires et synthétisées à partir de produits chimiques bas coût et commercialisés. Un procédé haute température a été défini produisant des nanoparticules cristallisées, les impuretés chimiques migrant en surface des nanocristaux.
- Des dispersions aqueuses de nanoparticules de CZTS de haute pureté, les impuretés de surface étant éliminées par échange de ligands. La source de chalcogénure mise en œuvre à la synthèse des nanoparticules est sélectionnée de manière à produire des espèces de surface post-échangeables par un ligand inorganique S^{2-} , sans résidu métallique.
- En complément à l'échange de ligands, l'incorporation d'une étape de purification secondaire dans le but d'assurer la croissance ultérieure des grains de CZTS. Cette étape additionnelle de purification visant les impuretés localisées dans les domaines amorphes des nanoparticules est réalisée durant la phase de recuit.

Dans ce manuscrit de thèse, nous proposons un procédé de fabrication de cellules photovoltaïques CZTS voie encres, bas coût à partir de dispersions soucieuses de l'environnement. La mise en forme des films est réalisée à l'air libre à partir de dispersions aqueuses de nanoparticules de CZTS.

Ce travail réalisé au CIRIMAT a bénéficié des expertises de plusieurs laboratoires : Le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'Université de Nice (LPMC-UNICE) pour la caractérisation des sites de surface des nanocristaux de CZTS, le Laboratoire Physique et Chimie des Nano Objets (LPCNO) de l'Université de Toulouse pour les mesures de propriétés optoélectroniques et le dépôt d'électrodes de ZnO, ZnO/Al et le Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) pour la spectroscopie Raman.

Dans un premier chapitre, nous présentons une étude bibliographique concernant l'état d'avancement des recherches sur les cellules photovoltaïques à base de CZTS et les principaux résultats concernant la voie impression d'encres.

Les nanoparticules de CZTS cristallisées à surface polaire sont synthétisées en milieu thiocyanate de potassium (KSCN) fondu à haute température ($T = 450\text{ °C}$) en présence d'un agent texturant gaz. La nature du gaz généré in situ, les paramètres clés gouvernant les caractéristiques des nanopoudres ainsi que le rôle de l'agent texturant gaz seront précisés au chapitre 3.

Une caractérisation approfondie des surfaces de nanocristaux de CZTS après manipulation à l'air et dispersion en milieu aqueux est réalisée à l'aide de mesures de mobilité

électrophorétique. Cette méthode très sensible à la nature des sites de surface nous validera la non-dégradation des sites sulfures en surface de nos nanocristaux de CZTS. L'acquisition de diverses données de base concernant la mise en forme de nanocristaux de CZTS telles que l'épaisseur critique de fissuration, l'épaisseur maximale des couches en fonction de la taille des nanocristaux de CZTS en milieu aqueux sera réalisée (Chapitre 4).

Un profil thermique de recuit spécifique à des films formés à partir de nanocristaux de CZTS bas coût sera optimisé avec comme objectif la pyrolyse et l'élimination des impuretés carbone au sein des films, nécessaire à la croissance des grains de CZTS. Une voie d'élimination du carbone sans résidu sera proposée, permettant l'obtention de films à propriétés optoélectroniques correctes. Des premières cellules photovoltaïques développant un rendement de conversion de 2,6 % seront décrites, validant notre procédé de fabrication de films sous atmosphère air et à partir de dispersions tout aqueuses (Chapitre 5).

Chapitre 1

Etude bibliographique

Sommaire

1.1	Energie photovoltaïque et cellules photovoltaïques en couche mince	7
1.1.1	Historique de l'énergie photovoltaïque	7
1.1.2	Principes de fonctionnement physique d'une cellule photovoltaïque	8
1.1.2.1	Le spectre solaire	8
1.1.2.2	Intéraction rayonnement-matière	8
1.1.2.3	Principe de fonctionnement d'une jonction p-n	9
1.1.2.4	Paramètres caractéristiques d'une cellule photovoltaïque	10
1.1.2.4.1	Tension en circuit ouvert (V_{co})	11
1.1.2.4.2	Courant de court-circuit (J_{cc})	11
1.1.2.4.3	Facteur de forme (FF)	11
1.1.2.4.4	Rendement photovoltaïque (η)	11
1.1.2.4.5	Résistance série (R_s) et résistance de court-circuit (R_{shunt})	12
1.1.3	Les cellules photovoltaïques en couche mince	12
1.1.3.1	Différents matériaux développés pour les cellules en couches minces	13
1.1.3.1.1	Si amorphe	13
1.1.3.1.2	Tellure de cadmium (CdTe)	13
1.1.3.1.3	Matériaux chalcopyrites : CuInSe ₂ (CIS) et CuInGaSe ₂ (CIGS)	13
1.2	Le matériau Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) : un nouvel absorbeur pour la réalisation de cellules photovoltaïques en couche mince . .	13
1.2.1	Un matériau à base d'éléments abondants dans la nature	13

1.2.2	Structure cristalline	14
1.2.3	Domaines de stabilité	15
1.2.4	Défauts ponctuels dans le CZTS	16
1.2.5	Composé de type CZTS _(1-x) Se _x	16
1.2.6	Frittage, stabilité en température, dégradation à l'électrode ar- rière et identification de phases secondaires	17
1.3	Cellules photovoltaïques à base d'absorbeur	
	CZTSSe : Principaux procédés de fabrication	20
1.3.1	Principaux procédés de fabrication et rendements	20
1.3.2	Principaux défis restant à relever	21
1.4	Cellules photovoltaïques à base de CZTSSe par impression	
	d'encres	22
1.4.1	Les diverses voies d'impression développées	22
1.4.1.1	Films et cellules photovoltaïques à partir de solutions hybrides composées de précurseurs moléculaires et de nanoparticules	22
1.4.1.2	Films et cellules photovoltaïques à partir de disper- sions de nanoparticules	23
1.4.1.3	Films et cellules solaires à partir de solutions de sels et précurseurs moléculaires métalliques	25
1.4.1.4	Vers des solutions soucieuses de l'environnement, ex- trapolables et à bas coût	27
1.4.1.5	Discussion	28
1.4.2	La voie impression de nanoparticules à partir de dispersions toutes aqueuses	29
1.4.2.1	Stabilité du CZTS en milieu aqueux et vis-à-vis de l'oxydation à l'air	29
1.4.2.2	Voie impression de nanoparticules à partir de disper- sions toutes aqueuses et fissuration	30
1.5	Résumé et stratégie de recherche	33
	Références	34

1.1 Energie photovoltaïque et cellules photovoltaïques en couche mince

1.1.1 Historique de l'énergie photovoltaïque

L'effet photoélectrique est découvert en 1839 par Alexandre Edmond Becquerel et son père Henri Becquerel, lauréat du prix Nobel de physique en 1903 [1]. En 1883, Charles Fritts met au point la première cellule fonctionnelle. Elle est à base de sélénium et d'or. Elle présente un rendement d'environ 1 % [2].

En 1954, Gerald Pearson, Daryl Chapin et Calvin Fuller créent la première cellule photovoltaïque (PV) à base de silicium avec un rendement intéressant de 6 % [3]. Quelques années plus tard, commence la conquête spatiale. C'est cette dernière qui permettra enfin le développement de l'énergie PV. En effet, les panneaux solaires dans l'espace, autonomes et constamment sous éclairage étaient une source d'énergie toute indiquée pour alimenter des satellites.

Enfin, depuis les années 2000, la pénurie possible de matières fossiles et les efforts pour limiter le réchauffement climatique contribuent à leur tour au développement des technologies PV, les rendant de plus en plus compétitives. La production d'électricité PV mondiale est passée de moins de 2000 mégawatts en 2000 à près de 140000 en 2013 (Figure 1). La production a donc été multipliée par 70 en moins de 15 ans [4]. Plus de la moitié de la production est réalisée en Europe notamment sous l'impulsion de l'Allemagne. Malgré ce développement rapide, la part de l'électricité PV mondiale ne représente encore aujourd'hui que 0,5 % de la totalité de l'électricité mondiale [5]. Il est donc nécessaire que la recherche progresse notamment dans le domaine matériaux afin d'améliorer les rendements de conversion et réduire les coûts de fabrication des cellules.

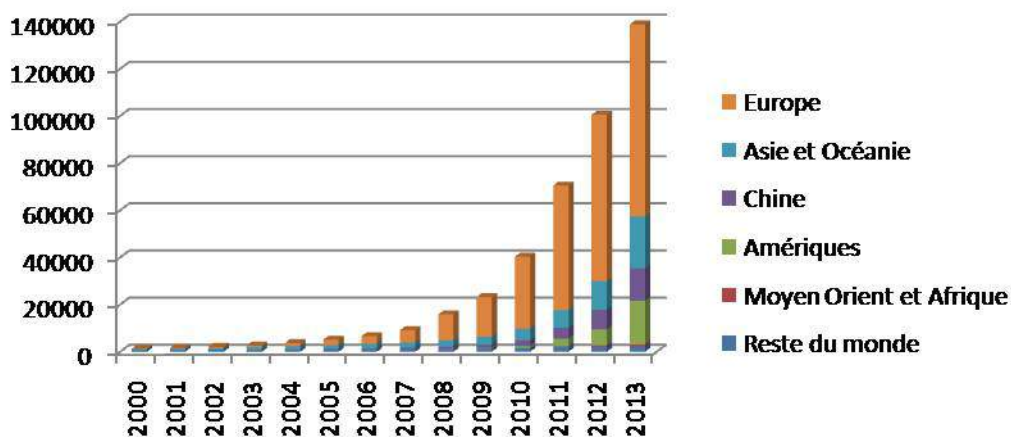


FIGURE 1 – Evolution de la production d'électricité (en mégawatts) PV depuis 2000

1.1.2 Principes de fonctionnement physique d'une cellule photovoltaïque

1.1.2.1 Le spectre solaire

Une cellule PV est un dispositif qui permet de convertir la lumière qu'il reçoit en électricité. Elle doit donc être constituée d'au moins un matériau susceptible d'absorber les photons qui composent le spectre lumineux.

Le spectre solaire est présenté à la figure 2a. La notation AM0 correspond au spectre solaire hors de l'atmosphère terrestre. Le spectre AM1.5G est le spectre de référence établi pour déterminer le rendement de cellules. Il correspond au spectre AM0 moins les photons absorbés lors de la traversée de l'atmosphère.

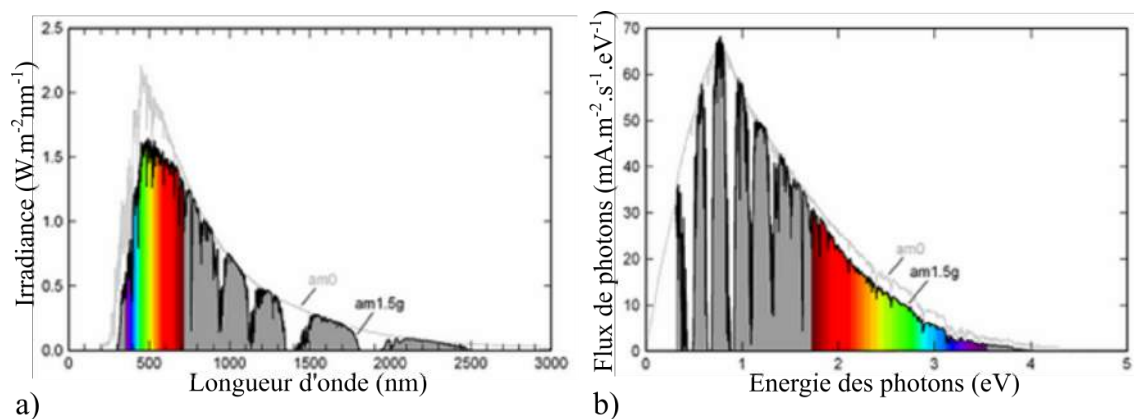


FIGURE 2 – a) Spectres solaires AM0 et AM1.5G b) Flux de photons en fonction de leurs énergies

Le flux de photons correspondant au spectre solaire AM1.5 G est présenté sur la figure 2b (Les longueurs d'onde des photons sont converties en énergie sur l'axe des abscisses). Le flux de photons est un paramètre très important car en théorie un photon absorbé par la cellule PV génère un électron, et donc le photocourant. Ainsi, le photocourant, paramètre clef du rendement de la cellule photovoltaïque, est directement proportionnel au flux de photons.

1.1.2.2 Intéraction rayonnement-matière

Pour pouvoir interagir avec la matière, un photon doit présenter une énergie supérieure à la largeur de bande interdite du matériau. Dans les cellules PV, le matériau absorbant est généralement un matériau de type semi-conducteur (SC). Les SC sont des matériaux dont la largeur de bande interdite est inférieure à 3 eV. Un photon va exciter un électron de la bande de valence qui va migrer dans la bande de conduction. Un trou va se créer

dans la bande de valence. Ce phénomène est appelé génération d'une paire électron-trou (Figure 3).

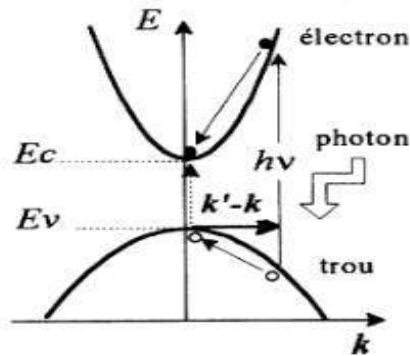


FIGURE 3 – Génération d'une paire électron-trou

Suivant la largeur de la bande interdite E_g du SC, on distingue 3 possibilités :

- Si $E_{\text{photon}} < E_g$: aucune interaction, les photons sont transmis.
- Si $E_{\text{photon}} = E_g$: énergie transférée à l'électron qui va migrer dans la bande de conduction : génération d'une paire électron-trou.
- Si $E_{\text{photon}} > E_g$: génération d'une paire électron-trou + excès d'énergie perdu par thermalisation.

Ainsi pour absorber un maximum de photons du spectre lumineux, un SC avec un gap très petit serait l'idéal. Cependant, la tension de sortie de la photopile est directement proportionnelle à la valeur du gap donc il est nécessaire de faire un compromis pour ne pas trop abaisser cette valeur. En général, le gap des matériaux SC utilisés dans les cellules PV est compris entre 1 et 1,8 eV.

1.1.2.3 Principe de fonctionnement d'une jonction p-n

L'une des étapes clés du fonctionnement d'une cellule PV est la séparation des électrons et des trous avant qu'ils ne se recombinent au sein du matériau.

Cette séparation électrons/trous peut être obtenue par une différence de potentiel réalisée par la mise en contact de 2 SC, un de type p et un de type n, créant une jonction p-n.

Sous l'effet du gradient de concentration, les porteurs majoritaires, les trous dans le SC de type p et les électrons dans le SC de type n vont diffuser au travers de l'interface p/n. Ces porteurs vont alors se recombiner. La zone sans porteur mobile (atomes ionisés) ainsi créée est appelée zone de charge d'espace (ZCE) ou zone de déplétion. Il y a ainsi création d'un champ électrique E qui s'oppose à la diffusion des porteurs majoritaires. Ce champ électrique permet la migration des trous vers la zone dopée p dans le sens du

champ et les électrons vers la zone dopée n en sens inverse au champ. L'alignement du niveau de Fermi E_F induit une courbure des bandes ainsi qu'une barrière de potentiel V_D .

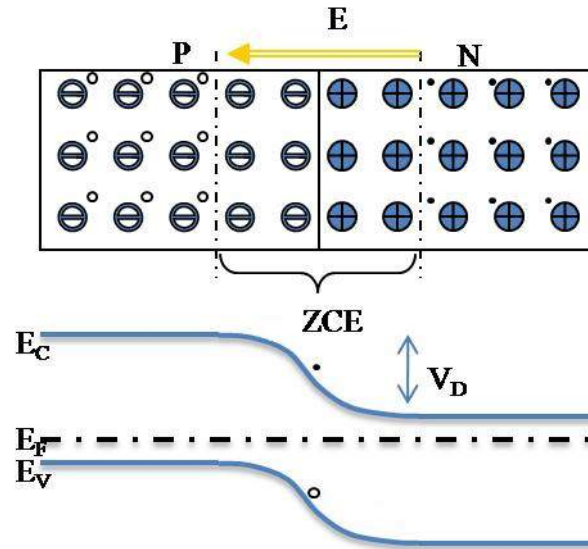


FIGURE 4 – Représentation et schéma de bandes d'une jonction p-n

Sous éclairage, les électrons générés par des photons vont immédiatement être dirigés vers la zone chargée n et les trous vers la zone p. Des conducteurs métalliques permettent de collecter ces électrons et trous et de récupérer le courant généré par la cellule.

1.1.2.4 Paramètres caractéristiques d'une cellule photovoltaïque

Lorsqu'une cellule PV est sous illumination, des paires électrons-trous se créent et forment ainsi le courant photogénéré I_{ph} . Sur le schéma équivalent, ce courant photogénéré est modélisé par l'ajout d'un générateur de courant en parallèle de la diode formée par la jonction p-n. Le schéma équivalent d'une cellule PV idéale est présenté à la figure 5.

La courbe courant-tension de la cellule photovoltaïque est donc la résultante du courant de polarisation du au déséquilibre des mouvements des porteurs au sein de la cellule et du courant photovoltaïque du à la création de porteurs sous éclairage. Cette courbe est décrite par l'équation suivante :

$$I(V) = I_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) - I_{ph}(V) \quad (1)$$

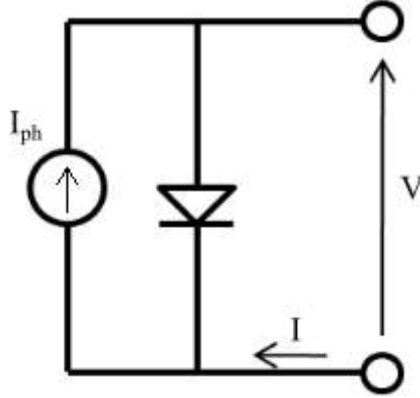


FIGURE 5 – Schéma équivalent d'une cellule PV idéale

1.1.2.4.1 Tension en circuit ouvert (V_{co}) Le premier paramètre caractéristique d'une cellule PV est la tension en circuit ouvert (V_{co}). La V_{co} est la tension maximale que peut générer la cellule. Celle-ci se mesure lorsque le courant est nul. L'équation 2 décrivant la V_{co} peut être déduite de l'équation 1.

$$V_{co} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}(V_{co})}{I_o} + 1\right) \quad (2)$$

1.1.2.4.2 Courant de court-circuit (J_{cc}) Le courant de court-circuit (J_{cc}) est le second paramètre caractéristique décrivant une cellule photovoltaïque. Le J_{cc} est le courant qui traverse la cellule lorsque celle-ci est en court-circuit.

1.1.2.4.3 Facteur de forme (FF) Le facteur de forme permet de qualifier la qualité de la cellule PV. Le facteur de forme se calcule à partir de la formule 3. C'est le rapport entre la puissance maximale fournie par la cellule sur le produit de $V_{co} \times J_{cc}$. Ce rapport doit avoir une valeur la plus proche possible de 1.

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{co} \times J_{cc}} \quad (3)$$

1.1.2.4.4 Rendement photovoltaïque (η) A partir de ces paramètres (V_{co} , J_{cc} et FF), il est possible de déterminer le rendement de la cellule. C'est le paramètre le plus important puisqu'il permet d'évaluer les performances de la cellule PV. C'est le rapport entre la puissance générée par la cellule (P_{cell}) et la puissance incidente (P_{in}) du rayonnement lumineux éclairant la cellule. Il se calcule selon la formule suivante :

$$FF = \frac{P_{cell}}{P_{in}} = \frac{V_{co} \times J_{cc} \times FF}{P_{in}} \quad (4)$$

1.1.2.4.5 Résistance série (R_s) et résistance de court-circuit (R_{shunt}) Une cellule photovoltaïque n'est jamais parfaite. Pour bien traduire le comportement d'une cellule PV, deux résistances sont ajoutées sur le schéma équivalent (Figure 6).

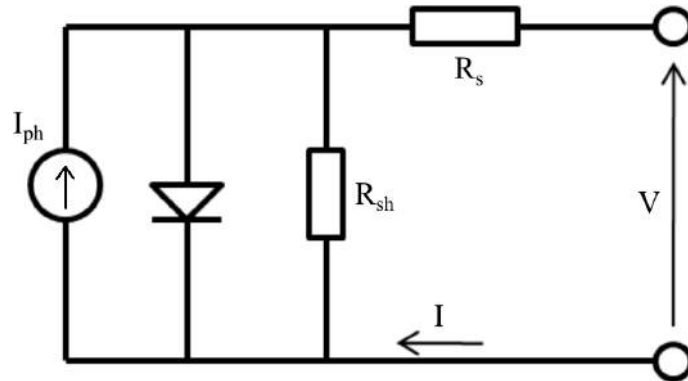


FIGURE 6 – Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque

La première est la résistance série (R_s) qui traduit la résistance aux interfaces, notamment au contact avant et arrière. Cette résistance doit donc être la plus faible possible. La seconde est la résistance de court-circuit R_{shunt} qui s'établit en parallèle de la diode et du générateur de courant. Elle traduit les phénomènes de court-circuit au travers de la cellule. Cette résistance doit donc être la plus grande possible. Ces deux résistances affectent notamment le facteur de forme.

L'équation de la courbe I-V prenant en compte ces deux résistances s'écrit sous la forme suivante :

$$I(V) = I_0 \left(e^{\frac{q(V - IR_s)}{nkT}} - 1 \right) - I_{ph}(V) - \frac{V - IR_s}{R_{shunt}} \quad (5)$$

1.1.3 Les cellules photovoltaïques en couche mince

Pour rappel, la grande majorité (plus de 85% du marché) des cellules actuellement commercialisées sont à base de silicium et dénommées cellules de première génération. Le silicium est un matériau à gap indirect, l'absorbeur possédant une épaisseur de l'ordre de 300 μm . La probabilité d'absorption d'un photon est beaucoup plus forte dans les SC à gap direct que dans les SC à gap indirect car elle ne met en jeu que deux particules, un photon et un électron. Cette propriété des SC à gap direct permet de diminuer fortement les épaisseurs des matériaux absorbeurs, jusqu'à des épaisseurs de l'ordre du micromètre. Les cellules PV à base d'absorbeurs SC à gap direct de faibles épaisseurs ou cellules PV à couches minces sont ainsi dénommées cellules solaires à couches minces.

1.1.3.1 Différents matériaux développés pour les cellules en couches minces

1.1.3.1.1 Si amorphe Le silicium amorphe est un matériau dont le comportement peut être assimilé à celui d'un matériau à gap direct contrairement au silicium cristallin des cellules PV de première génération. Les cellules PV à base de silicium amorphe sont les cellules les moins chères du marché mais le rendement de conversion théorique est faible d'environ 25 %. Actuellement, le record est de 10,7 % [6].

1.1.3.1.2 Tellure de cadmium (CdTe) La société FirstSolar est la principale productrice de cellule PV à base de CdTe. Un rendement record de 21,5 % a été obtenu en février 2015 [7]. Cependant, la présence de cadmium, qui est un matériau toxique, et la rareté du tellure risquent de limiter fortement son développement malgré un rendement très intéressant.

1.1.3.1.3 Matériaux chalcopyrites : CuInSe₂ (CIS) et CuInGaSe₂ (CIGS) Le matériau CIS avec une largeur de bande interdite de 1 eV est un matériau très prometteur pour la conversion PV. De plus la substitution partielle d'atomes d'indium par des atomes de gallium permet d'augmenter la largeur de bande interdite jusqu'à 1,7 eV. Le rendement record obtenu avec un matériau de type CIGS est de 21,7 % [8].

1.2 Le matériau Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) : un nouvel absorbeur pour la réalisation de cellules photovoltaïques en couche mince

Récemment, un nouveau matériau, le Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) a été proposé. Le CZTS est un matériau SC à gap direct pour lequel les chercheurs ont porté un intérêt croissant ces dernières années en vue de son intégration dans des dispositifs PV en couche mince. De plus, son coefficient d'absorption est supérieur à 1.10^4 cm^{-1} [9] [10]. Le matériau et ses propriétés seront décrits dans les paragraphes suivants.

1.2.1 Un matériau à base d'éléments abondants dans la nature

Le CZTS est un chalcogénure métallique composé des éléments métalliques cuivre (Cu), zinc (Zn) et étain (Sn).

Ces éléments sont largement présents dans la croûte terrestre notamment en comparaison aux composés indium et gallium qui forment le CIGS [11]. L'indium (In) est un élément rare avec une abondance estimée dans la croûte terrestre à 160 ppb (partie par

milliard), ce qui en fait un métal très cher (Tableau 1). Le gallium (Ga), présent en quantité dans la croûte terrestre, est un métal difficile à produire car il ne se trouve qu'à l'état de traces dans les minerais d'aluminium et de zinc. Les métaux composant le CZTS sont entre 25 et 400 fois moins chers que l'indium et le gallium.

Au-delà du prix qui ne représente qu'une faible partie du coût des panneaux PV, ces 2 éléments sont déjà très utilisés dans l'industrie de l'électronique, ce qui pourrait limiter l'approvisionnement pour un développement de l'industrie PV à très grande échelle. L'abondance et les prix peu élevés des métaux cuivre, zinc, étain constituant le CZTS en font un matériau très intéressant pour la conversion PV d'où l'intérêt très important porté à celui-ci ces dernières années.

Tableau 1 – Prix et abondance des éléments des matériaux CZTS et CIGS au sein de la croûte terrestre [11]

Eléments	Prix (\$)	Abondance (ppb)
Cu	9	68000
Zn	2	79000
In	670	160
Ga	800	19000
Sn	27	2200

1.2.2 Structure cristalline

Le matériau CZTS cristallise principalement dans une structure appelée k esterite (groupe d'espace $\bar{I}4$). Cette structure est dérivée de la structure chalcopyrite dans laquelle cristallise le matériau CIS. Ces deux structures sont présentées à la figure 7.

Dans la structure k esterite, deux atomes d'indium sont remplac es par un atome de zinc et un atome d'étain. Les atomes de cuivre occupent toujours les mêmes positions. Le CZTS peut cristalliser dans une autre structure très proche, la stannite (groupe d'espace $\bar{I}42m$) où une partie des atomes de cuivre et de zinc est inversée. Ces deux structures ne sont pas différenciables par diffraction des rayons X. Néanmoins, des calculs théoriques DFT ont montr e que la phase k esterite est plus stable que la phase stannite [12]. Schorr et al. ont par la suite confirm e expérimentalement par diffraction de neutrons que la structure k esterite est la plus stable [13]. De plus, un désordre partiel des atomes de zinc et de cuivre dans le plan (001) pour $z = \frac{1}{4}$ et $a = \frac{3}{4}$ a aussi été démonstré. Cette phase est appelée k esterite désordonnée. Scragg et al. ont montr e que la température de transition ordre désordre de la k esterite est proche de 260  C [14].

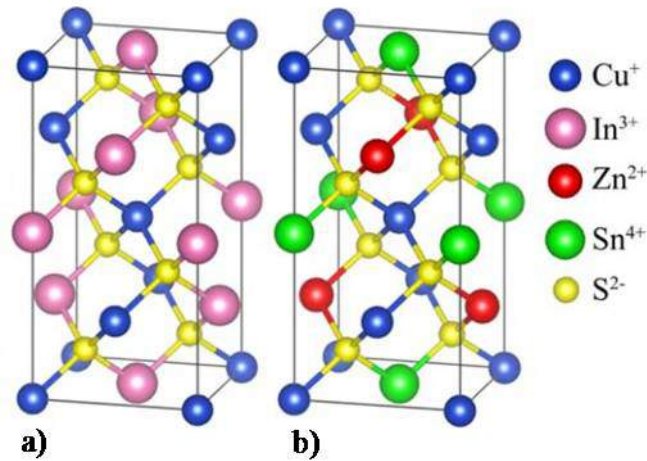


FIGURE 7 – schéma des structures cristallines a) chalcopyrite du composé CIS et b) kèsterite du composé CZTS

1.2.3 Domaines de stabilité

La phase CZTS n'est stable thermodynamiquement que dans un très petit domaine. La zone rouge sur la figure 8 correspond au domaine pour lequel les potentiels chimiques des éléments constituant le CZTS permettent l'obtention de la phase pure. Ainsi tout éloignement de cette zone risque d'entraîner la formation de composés ternaires ou binaires. Par exemple, un excès de zinc risque de mener à la formation de CZTS ainsi que de ZnS.

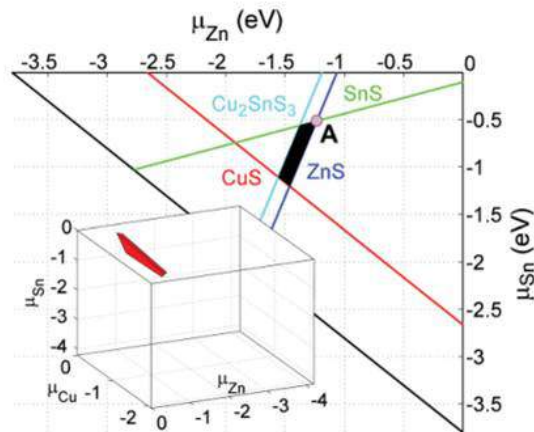


FIGURE 8 – Domaine de stabilité de la phase CZTS [15]

Cependant, Choubzac et al. ont montré qu'un écart à la stœchiométrie est possible. L'élaboration d'un composé de formule $\text{Cu}_{1,71}\text{Zn}_{1,21}\text{Sn}_1\text{S}_4$ a été démontré par DRX sur un monocristal [16].

1.2.4 Défauts ponctuels dans le CZTS

Le CZTS est un semi-conducteur de type p. L'énergie de formation de la majorité des défauts accepteurs est plus faible que celle de la majorité des défauts donneurs. Le défaut majoritaire responsable de la conductivité de type p, est Cu_{Zn} [17]. Ce défaut est différent de celui responsable de la conductivité de type p dans le composé CIS où le défaut majoritaire est V_{Cu} . De plus dans le matériau CZTS, la formation des défauts auto-compensés $[\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]^0$ sans formation de domaines pauvres en Cu contrairement à la formation des défauts $[2\text{V}_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+}]^0$ dans le matériau CIS n'induit pas une forte séparation des porteurs. Chen et ses collaborateurs ont proposé d'élaborer le composé CZTS de composition sous-stœchiométrique en cuivre et sur-stœchiométrique en zinc de manière à favoriser les complexes de défauts de type V_{Cu} et Zn_{Cu} [18]. Néanmoins, élaborer du CZTS dans de telles compositions chimiques risque d'entraîner la formation de phases secondaires, la plus probable étant le ZnS.

Les meilleurs rendements en fonction de la composition chimique en cations métalliques (Figure 9) ont été recensés par Delbos [19]. Très clairement, les meilleurs rendements de cellules PV ont été obtenus pour des compositions sous-stœchiométriques en cuivre et sur-stœchiométriques en zinc en accord avec les prévisions théoriques.

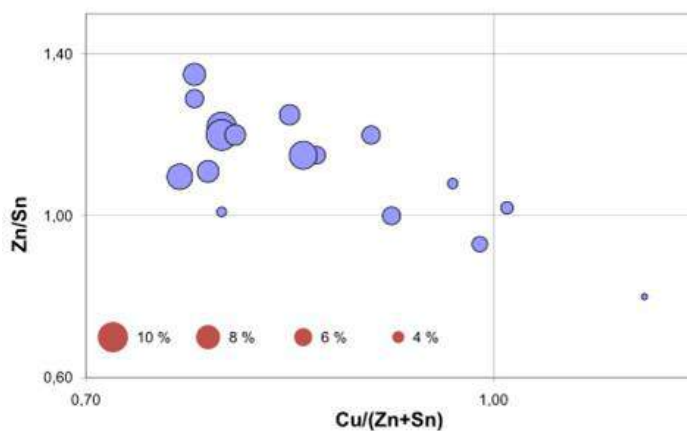


FIGURE 9 – Graphique représentant les meilleurs rendements de cellules en fonction de leurs compositions en cations métalliques exprimées en rapports molaires $\frac{\text{Zn}}{\text{Sn}}$ et $\frac{\text{Cu}}{(\text{Zn}+\text{Sn})}$ [19]

1.2.5 Composé de type $\text{CZTS}_{(1-x)}\text{Se}_x$

Une substitution partielle voire totale des atomes de soufre par des atomes de sélénium est souvent mise en œuvre lors de la fabrication de cellules avec obtention d'un alliage de type $\text{CZTS}_{(1-x)}\text{Se}_x$. La largeur de la bande interdite du CZTS pur est de 1,5 eV, supérieure à celle du CZTSe (1 eV) [20]. La largeur de la bande interdite varie de manière quasi-linéaire avec le taux de sélénium (figure 10) comme l'ont montré Chen et al. par

calcul DFT. De plus, le calcul des enthalpies de formation théoriques montre que les deux composés sont très miscibles et cristallisent toujours de préférence dans une structure k esterite [21].

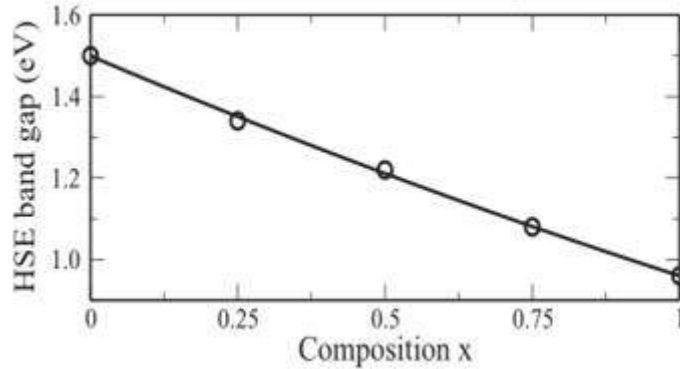
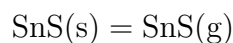
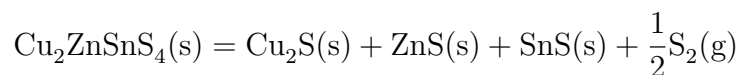


FIGURE 10 – Variation du gap en fonction de la quantité de sélénium x dans un composé CZTS_(1-x)Se_x [20]

Les alliages CZTS_{1-x}Se_x où le taux x de sélénium est très important ont généralement toujours montré de meilleurs rendements que des composés CZTS pur. Duan et al. ont montré que les matériaux avec un fort taux de soufre présentent une plus grande concentration de défauts entrainant de fortes pertes par recombinaison [22]. Ce nombre de défauts plus important expliquerait pourquoi les rendements sont meilleurs sur des composés à fort taux de sélénium.

1.2.6 Frittage, stabilité en température, dégradation à l'électrode arrière et identification de phases secondaires

Une décomposition du CZTS en température est généralement observ e avec départ d'étain. Le mécanisme de dégradation du CZTS a été proposé par J. Scragg mettant en œuvre les deux réactions successives suivantes [23] :



La force motrice de la dégradation du CZTS est la faible stabilité du composé SnS(e)₂ du CZTS sous faible pression partielle de soufre ou sélénium. Cette perte de Sn peut être minimis e avec incorporation d'une pression partielle de S (ou Se), et de Sn ou

SnS(e) (Figure 11) au sein de l'enceinte de frittage [24]. Redinger et al. ont montré une augmentation des rendements de conversion des cellules de 0,02 % à 5,4 % par ajout d'étain lors du recuit [25].

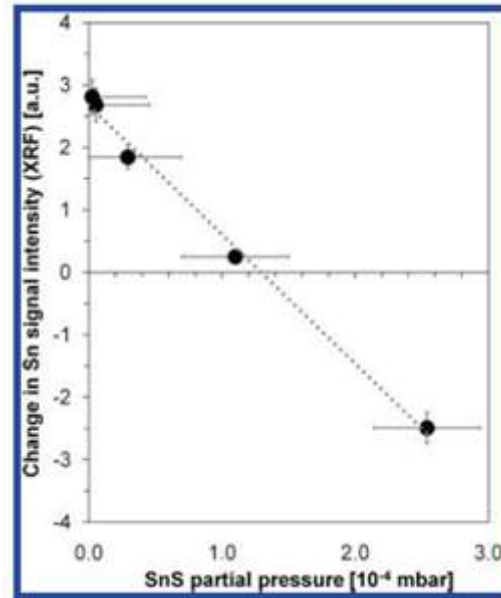
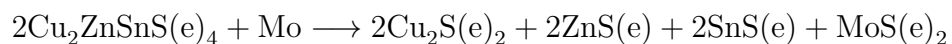


FIGURE 11 – Influence de la pression partielle de SnS sur la perte en Sn de films de CZTS lors de traitements thermiques à 550 °C pendant 5h sous pression constante de S₂ de 0,09 mbar [24]

De plus, au contact arrière, il a été montré une dégradation du CZTSSe par l'électrode en Mo avec formation de Cu₂S(e), SnS(e) et ZnS(e) suivant la réaction [26] :



La formation de cette couche de MoSe₂ entraîne l'augmentation de la résistance série de la cellule photovoltaïque, provoquant une diminution du rendement comme l'ont montré Shin et al [27]. La formation de MoSe₂ doit donc être limitée afin de ne pas dégrader les performances de la cellule photovoltaïque. Il est donc nécessaire de limiter les temps de frittage à des temps courts, inférieurs à 1h. Dans la littérature, les temps de recuit varient entre 6 minutes [28] à 45 minutes [29].

Les phases ZnS, CuSnS₃ ne sont pas décelables par diffraction des rayons X (DRX) car les positions de leurs pics de diffraction sont quasiment identiques aux pics du CZTS (Figure 12). De même, les phases CuSnSe₃ et ZnSe présentent des pics de diffraction à des positions similaires aux composés CZTSe.

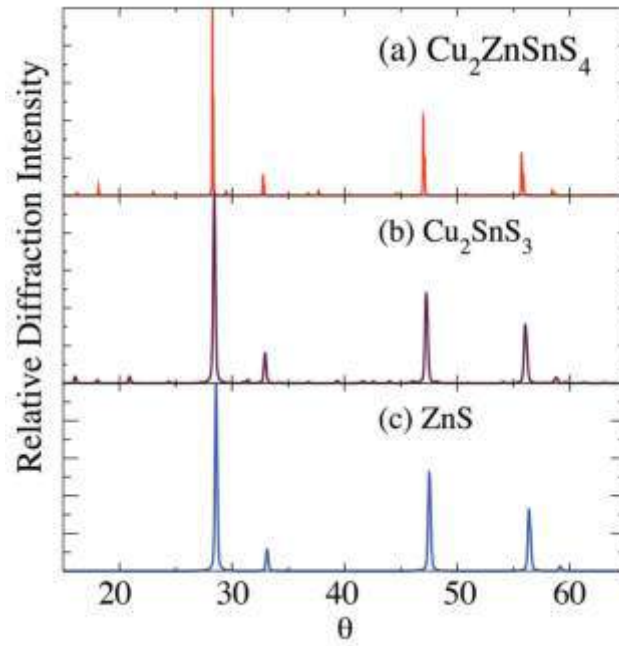


FIGURE 12 – Diffractogrammes simulés des composés a) CZTS b) Cu_2SnS_3 c) ZnS [15]

Ainsi, la DRX, seule, ne permet pas d'identifier la présence ou non de phases secondaires. Pour cela, la spectroscopie Raman est un moyen de caractérisation très complémentaire. Le tableau 2 référence les fréquences de vibration du CZTS, CZTSe et des différentes phases secondaires possibles.

Tableau 2 – Fréquences de vibration Raman du CZTS, CZTSe et des différentes phases secondaires possibles

Phases	Pics Raman caractéristiques (cm^{-1})	Références
CZTS	253, 289, 338, 374	[30] [31]
CZTSe	172, 195, 234, 244	[30] [31]
ZnS	273, 348, 695, 1044	[32] [33]
ZnSe	250, 500	[34]
SnS	96, 160, 190, 219, 228	[35]
Sn_2S	215, 314	[35]
SnSe	109, 184	[36]
Cu_2S	475	[33]
Cu_2Se	260	[37]
CuSnS_3 quadratique	297, 337, 352	[38]
CuSnS_3 cubique	267, 303, 356	[38]
CuSnS_3 orthorhombique	318	[38]
CuSnSe_3	180	[28]

Il est donc nécessaire de coupler les techniques de DRX et spectroscopie RAMAN pour caractériser le matériau CZTS et déterminer la présence ou non de phases secondaires parasites.

1.3 Cellules photovoltaïques à base d'absorbeur CZTSSe : Principaux procédés de fabrication

1.3.1 Principaux procédés de fabrication et rendements

Les principaux procédés de fabrication de cellules solaires développés pour les films minces de CIGS ont été également mis en œuvre pour la fabrication de cellules solaires à base d'absorbeurs CZTS. Le tableau 3 résume les performances photovoltaïques atteintes pour les divers procédés.

A ce jour, les procédés sous vide (co-évaporation) ou sous pression atmosphérique (procédés par électrodéposition ou par impression d'encre) produisent des cellules photovoltaïques de rendement compris entre 7,3 à 12,6 %. Notons après frittage, la forte taille de grains, généralement requise pour de bonnes performances photovoltaïques, supérieure au micron des films (Figure 13). De manière inattendue, les meilleures performances des cellules restent obtenues à ce jour par la voie impression d'encre et non par les procédés sous vide.

Tableau 3 – Caractéristiques procédé et rendement de conversion des cellules championnes CZTS et CZTSSe en fonction des procédés d'élaboration

Précurseurs	Mise en oeuvre et frittage	Caractéristiques cellules PV	Ref
Couches séquentielles de Cu, Zn, Sn	Electrodéposition Recuit P _{Se} (585 °C 12 min)	$\eta = 7,3 \%$ $V_{co} = 0,567 \text{ V}$ $J_{cc} = 22 \text{ mA/cm}^2$	[39]
Cu, Zn, Sn, Se	Co-évaporation	$\eta = 9,15 \%$ $V_{co} = 0,377 \text{ V}$ $J_{cc} = 37,4 \text{ mA/cm}^2$	[40]
Cu, Zn, Sn, Se	Co-évaporation Recuit P _{Se} (590 °C)	$\eta = 11,6 \%$ $V_{co} = 0,423 \text{ V}$ $J_{cc} = 40,6 \text{ mA/cm}^2$	[41]
solution de Cu ₂ S – S, SnSe-Se et nanoparticules ZnSe(N ₂ H ₄) dans l'hydrazine	5×(dépôt + 350 °C) Recuit à 540 °C	$\eta = 12,6 \%$ $V_{co} = 0,513 \text{ V}$ $J_{cc} = 35,2 \text{ mA/cm}^2$	[42]

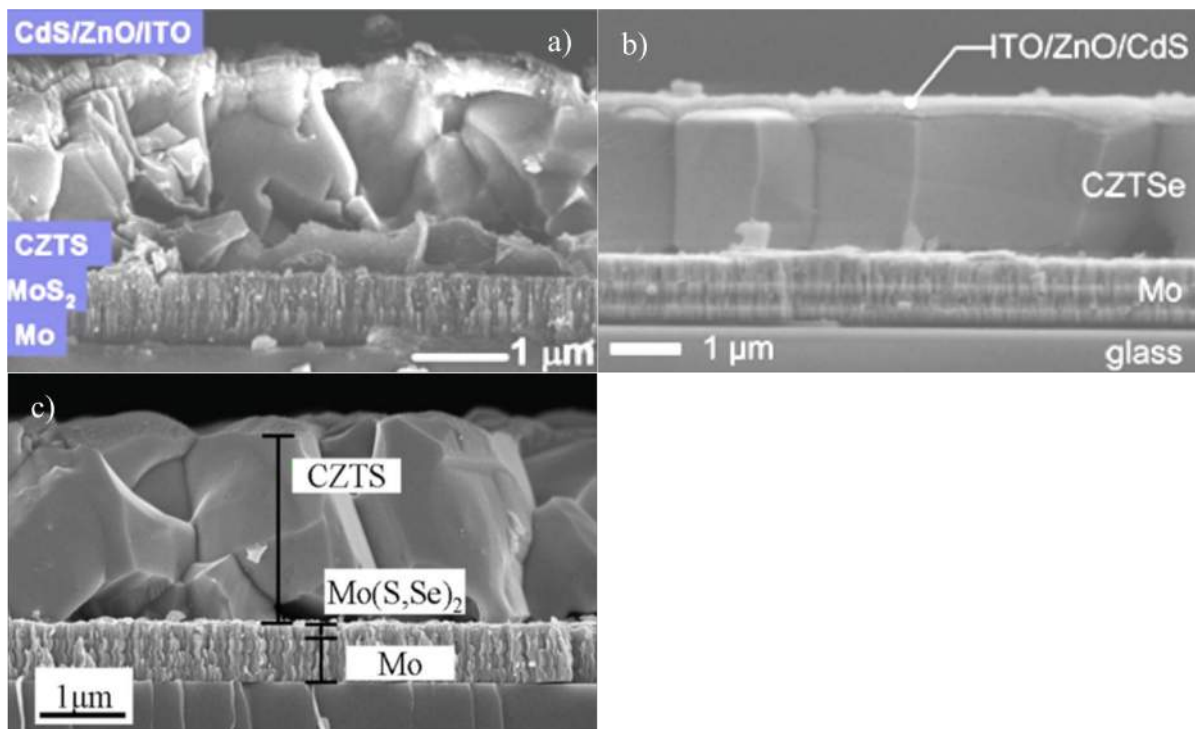


FIGURE 13 – Micrographies MEB de coupe de a) Cellule PV CZTS élaborée par électrodéposition, $\eta = 7,3\%$ [39] b) Cellule PV CZTSe élaborée par co-évaporation, $\eta = 11,6\%$ [41] c) Cellule PV CZTSSe élaborée par procédé encre, $\eta = 12,6\%$ [42]. Notons la taille des grains microniques

1.3.2 Principaux défis restant à relever

Le CZTS possède des propriétés optoélectroniques (largeur de bande interdite, coefficient d'absorption) proches du CIGS. Néanmoins, les performances atteintes à ce jour avec le matériau CZTS restent néanmoins très inférieures à celles du CIGS dont les rendements de cellules sont supérieurs à 20%.

Afin d'améliorer le rendement des cellules CZTS, le principal challenge scientifique faisant aujourd'hui l'objet d'un consensus de la communauté des chercheurs est l'amélioration de la faible valeur de tension de circuit-ouvert des cellules du CZTS ($V_{co} = 0,513$ V) [42] comparativement à celle présentée par le CIGS ($V_{co} = 0,740$ V) [43]. Diverses hypothèses concernant l'origine de cette faible tension en circuit ouvert ont été proposées en particulier, des inhomogénéités de structure ou de composition. Par exemple, la présence d'une forte concentration en défauts ponctuels a pour conséquence de piéger les porteurs de charges. Parmi les défauts ponctuels possibles, citons le désordre Cu/Zn au sein de la structure cristalline du CZTS.

Le second challenge reste le développement de procédés de fabrication bas coût et soucieux de l'environnement. Dans ce contexte, les voies impression d'encres sont très attractives. Nous détaillerons dans les paragraphes ci-dessous les principales voies impres-

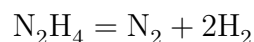
sion d'encre décrites dans la littérature.

1.4 Cellules photovoltaïques à base de CZTSSe par impression d'encre

1.4.1 Les diverses voies d'impression développées

1.4.1.1 Films et cellules photovoltaïques à partir de solutions hybrides composées de précurseurs moléculaires et de nanoparticules

Les premières cellules par impression d'encre ont été réalisées par l'équipe d'IBM dès 2010 (Tableau 4). Rappelons que le traitement thermique ultérieur nécessaire à la densification du film de CZTS doit être réalisé sous atmosphère inerte afin de ne pas oxyder le CZTS. La difficulté est ainsi d'obtenir un film en cru sans agrégats et le plus dense possible à partir d'une dispersion de préférence sans dispersants et liants de nature organique pouvant produire des résidus carbone lors du frittage inhibant la croissance des grains du CZTS. La dispersion développée par l'équipe d'IBM contient des précurseurs moléculaires à base de Cu et de Sn synthétisés par attaque de Cu_2S et de SnSe dans l'hydrazine. Des particules de ZnSe dispersées dans l'hydrazine sont également présentes au sein de la dispersion. L'hydrazine, solvant toxique présente néanmoins l'avantage d'être sans résidu, se décomposant suivant la réaction :



Les cellules PV sont fabriquées sous atmosphère inerte, avec dépôt de cinq couches successives et traitement thermique intermédiaire à une température supérieure à 350°C entre chaque couche. Les cellules solaires fabriquées obtenues possèdent un rendement de conversion de 9,66 % [44]. La forte taille des grains observée sur les films frittés est attribuée à la haute pureté chimique du film de CZTS, élaborée uniquement en présence d'hydrazine se décomposant sans résidus (Figure 14). Plusieurs publications issues de la même équipe ont depuis décrit l'amélioration continue du rendement de ces cellules. Contrairement aux cellules CIGS et comme indiqué précédemment, les cellules de CZTS fabriquées par cette voie encre possèdent le rendement de conversion record de 12,6 % [42], supérieur aux rendements des cellules fabriquées par la technologie sous vide.

Ces cellules constituent ainsi à ce jour une référence pour la technologie CZTS. Néanmoins, cette voie reste difficilement industriellement extrapolable eu égard au caractère toxique de l'hydrazine.

Tableau 4 – Caractéristiques des procédés ayant obtenu les meilleurs rendements à partir de solutions de précurseurs moléculaires et de nanoparticules

Précurseurs	Mise en oeuvre et frittage	Caractéristiques cellules PV	Ref
solution de $\text{Cu}_2\text{S} - \text{S}$, $\text{SnSe} - \text{Se}$ et nanoparticules $\text{ZnSe}(\text{N}_2\text{H}_4)$ dans l'hydrazine	5×(dépôt + 350 °C) Recuit (540 °C)	$\eta = 9,66 \%$ $V_{co} = 0,516 \text{ V}$ $J_{cc} = 28,6 \text{ mA/cm}^2$	[44]
solution de $\text{Cu}_2\text{S} - \text{S}$, $\text{SnSe} - \text{Se}$ et nanoparticules $\text{ZnSe}(\text{N}_2\text{H}_4)$ dans l'hydrazine	5×(dépôt + 350 °C) Recuit (540 °C)	$\eta = 12,6 \%$ $V_{co} = 0,513 \text{ V}$ $J_{cc} = 35,2 \text{ mA/cm}^2$	[42]

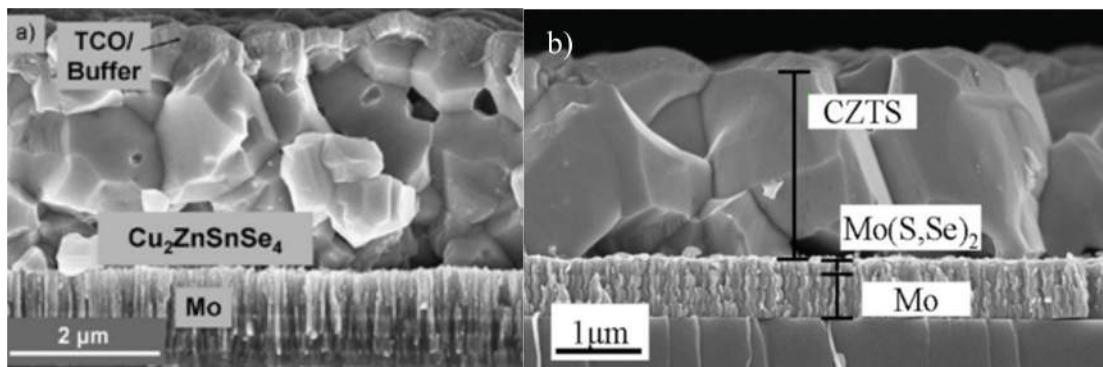


FIGURE 14 – Micrographies MEB de coupe de cellules PV fabriquées à partir de précurseurs hybrides précurseurs moléculaires-nanoparticules et montrant des tailles de grains supérieures au micron. a) $\eta = 9,66 \%$ [44] b) $\eta = 12,6 \%$ [42]

1.4.1.2 Films et cellules photovoltaïques à partir de dispersions de nanoparticules

Une deuxième voie mettant en œuvre uniquement des nanoparticules de CZTS a été proposée par une équipe de l'Université de Purdue, USA (Tableau 5) [45]. Les nanoparticules sont synthétisées en présence d'oleyl-amine, agissant comme solvant complexant, inhibant ainsi la croissance des particules. La majeure partie de l'oleyl-amine est éliminée par lavage et les nanoparticules sont dispersées dans un solvant, l'hexane-thiol.

Ce procédé a été repris par l'équipe de Dupont de Nemours [46]. Le rendement obtenu est de 8,5 %. Le meilleur rendement de cellules à ce jour obtenu par l'université de Purdue est de 9 % [47].

Malgré les nombreuses voies de synthèse de nanoparticules de CZTS publiées, en particulier, par synthèse solvothermale [48] [49], à ce jour, seules les cellules fabriquées à partir de nanoparticules obtenues par la voie oleyl-amine présentent un rendement de conversion intéressant.

Néanmoins, les absorbeurs élaborés à partir de nanoparticules synthétisées en présence d'oleyl-amine présentent une couche de CZTSSe constituée de grains nanométriques au niveau de l'électrode (Figure 15). L'analyse SIMS a mis en évidence une présence importante de carbone au sein de cette couche à grains fins. Ces résultats mettent en lumière la difficulté d'éliminer l'oleyl-amine issue de la synthèse et présente en surface des nanoparticules.

Tableau 5 – Composition des dispersions, caractéristiques et rendement de conversion de cellules CZTSSe élaborées par le procédé encres mettant en œuvre des nanoparticules

Précurseurs	Mise en oeuvre et frittage	Caractéristiques cellules PV	Ref
Acetylacetonate de Cu(II), de Zn et de Sn(IV), Oleyl-amine	Nanoparticules de CZTS dans l'hexanethiol Recuit P _{Se} (500 °C 15 min)	$\eta = 7,2 \%$ $V_{co} = 0,420 \text{ V}$ $J_{cc} = 30,4 \text{ mA/cm}^2$	[45]
Acetylacetonate de Cu(II), de Zn et de Sn(IV), Oleyl-amine	Nanoparticules de CZTS dans l'hexanethiol Recuit P _{Se} (550 °C 15 min)	$\eta = 9,0 \%$ $V_{co} = 0,404 \text{ V}$ $J_{cc} = 35 \text{ mA/cm}^2$	[47]
CuCl ₂ , SnCl ₄ , ZnCl ₂ , Oxyde de trioctylphosphine, Oleyl-amine	Nanoparticules de CTS et ZnS dans l'hexanethiol Recuit P _{Se} (560 °C 20 min)	$\eta = 8,5 \%$ $V_{co} = 0,451 \text{ V}$ $J_{cc} = 29 \text{ mA/cm}^2$	[46]

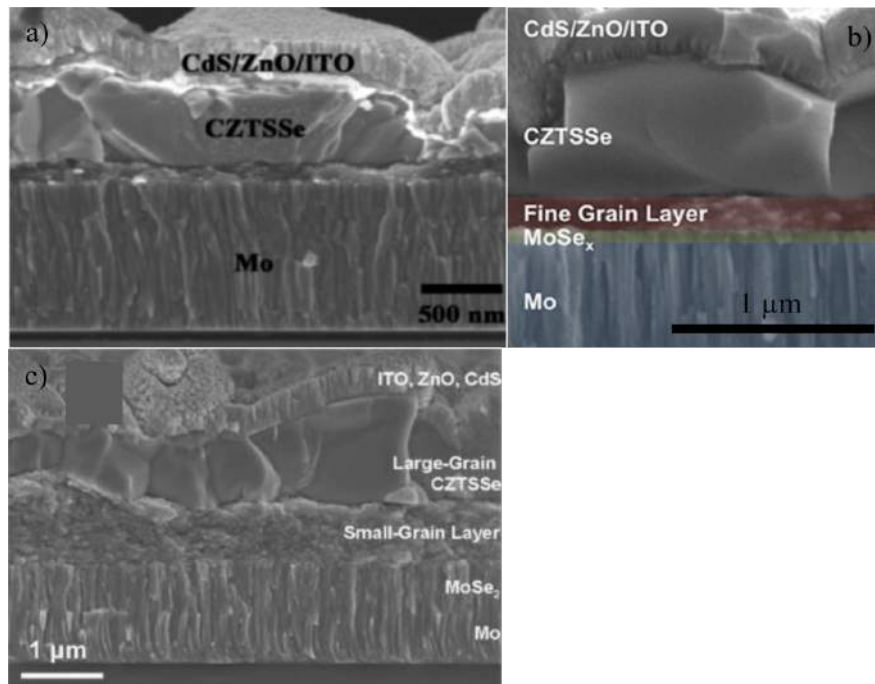


FIGURE 15 – Micrographies MEB de coupe de cellules PV fabriquées à partir de nanoparticules a) $\eta = 7,2$ [45] % b) $\eta = 9$ [47] % c) $\eta = 8,5$ [46] %

Un autre inconvénient de cette voie est l'utilisation d'un solvant apolaire compatible avec les motifs oleyl-amine en surface des nanoparticules. Le solvant généralement utilisé est l'hexane-thiol, solvant malodorant et toxique.

1.4.1.3 Films et cellules solaires à partir de solutions de sels et précurseurs moléculaires métalliques

Un troisième procédé développé concerne les cellules élaborées uniquement à partir de sels métalliques ou précurseurs moléculaires (Tableau 6). Les meilleurs rendements de conversion à ce jour ont été obtenus par plusieurs équipes (Université de Washington [50], EMPA [51] [52], Zentrum für Sonnenenergie [28]) adoptant une composition d'encres très proche. Les sels métalliques CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, ZnCl_2 , $\text{SnCl}_2(2\text{H}_2\text{O})$ sont dissous dans le DMSO et la solution est mise en forme par spin-coating. Plusieurs couches (de 5 à 8 couches) sont déposées avec un traitement thermique intermédiaire à $T > 300$ °C entre chaque couche avant un frittage final à $T > 500$ °C sous pression partielle de sélénium.

Tableau 6 – Composition des dispersions, caractéristiques et rendement de conversion de cellules CZTS élaborées par le procédé encres mettant en œuvre des sels métalliques

Précurseurs	Mise en oeuvre et frittage	Caractéristiques cellules PV	Ref
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, ZnCl_2 , $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, DMSO	7×(dépôt + 580 °C 2,5 min) Recuit P_{Se} (550 °C 25 min)	$\eta = 4,1\%$ $V_{co} = 0,400\text{V}$ $J_{cc} = 24,9 \text{ mA/cm}^2$	[50]
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, ZnCl_2 , $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, DMSO	8×(dépôt + 300 °C 1 min) Recuit P_{Se} (540 °C 6 min)	$\eta = 7,5 \%$ $V_{co} = 0,404 \text{ V}$ $J_{cc} = 29,5 \text{ mA/cm}^2$	[28]
CuCl_2 , ZnCl_2 , $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, NaF, DMSO	X×(dépôt + 320 °C) Recuit P_{Se} (550 °C 25 min)	$\eta = 6,04 \%$ $V_{co} = 0,357 \text{ V}$ $J_{cc} = 27,2 \text{ mA/cm}^2$	[51]
CuCl_2 , ZnCl_2 , $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, DMSO	X×(dépôt + 320 °C) Recuit P_{Se} (500 °C 15 min)	$\eta = 10,5 \%$ $V_{co} = 0,480 \text{ V}$ $J_{cc} = 35,7 \text{ mA/cm}^2$	[52]
Cu, Zn, Sn, Se, Acide thioglycolic, Ethanolamine, 2-methoxyethanol	X×(dépôt + 320 °C) Recuit P_{Se} (540 °C 15 min)	$\eta = 8,5 \%$ $V_{co} = 0,408 \text{ V}$ $J_{cc} = 33,4 \text{ mA/cm}^2$	[53]

Afin d'une part, de diminuer les concentrations en anions Cl^- et acétate présents en quantité importante au sein du film et d'autre part, de pallier au retrait important lors du traitement thermique, des traitements thermiques intermédiaires vers 300 °C sont réalisés.

Un premier inconvénient de cette voie mettant en œuvre des sels métalliques est ainsi le nombre de traitements thermiques intermédiaires nécessaires à l'évaporation du solvant, la fusion-décomposition des sels et la consolidation des couches déposées. De manière intéressante, un rendement de conversion supérieur à 10 % a pu être récemment obtenu sur des cellules solaires fabriquées par cette voie.

Une caractéristique commune des cellules solaires fabriquées par les trois différentes équipes est un absorbeur CZTS développant après frittage une morphologie inhomogène constituée d'une couche à gros grains et d'une couche à grains plus fins (Figure 16). La couche possédant la taille de grains la plus importante est en général localisée au contact avant de la cellule et a ainsi été formée en contact direct avec l'atmosphère de sélénium.

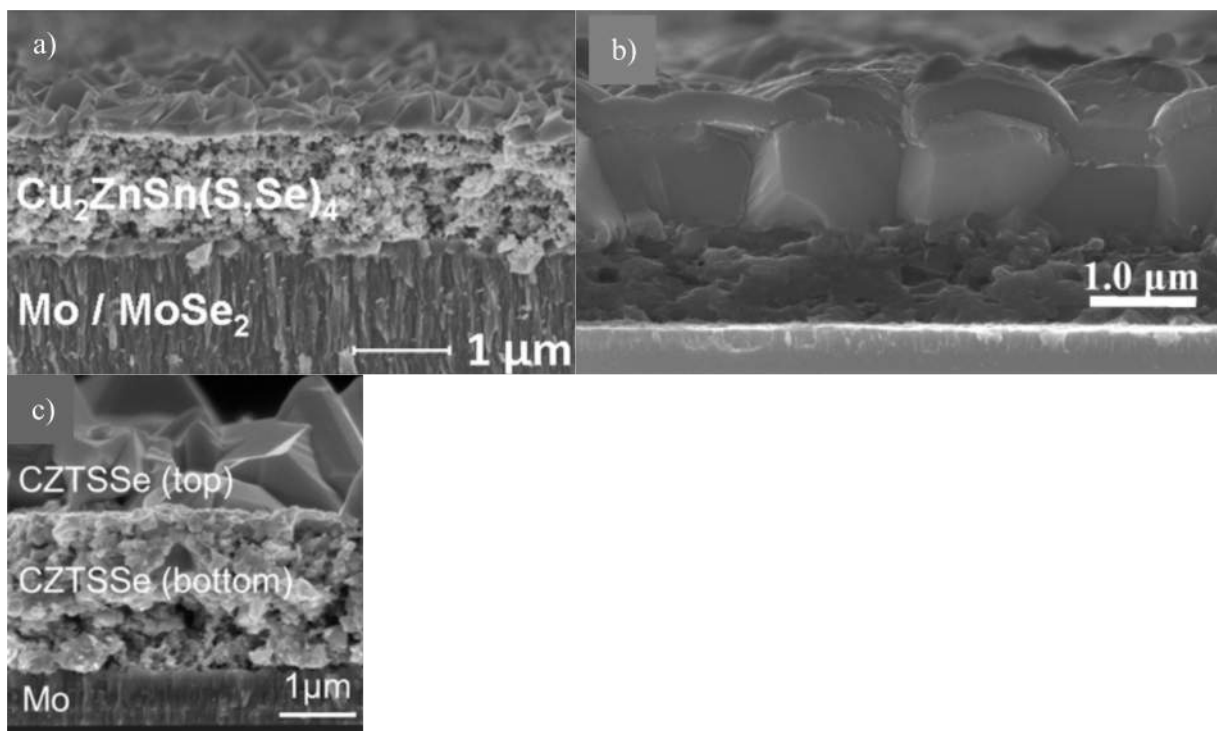


FIGURE 16 – Micrographies MEB de coupe de cellules PV fabriquées à partir de précurseurs sels métalliques ou précurseurs moléculaires et présentant des morphologies bi-couche de l'absorbeur fritté a) $\eta = 7,5 \%$ [28] b) $\eta = 8,5 \%$ [53] c) $\eta = 10,5 \%$ [52]

La couche à taille de grains la plus fine est formée au contact arrière de la cellule (c'est-à-dire proche de l'électrode en Mo). Très probablement issus des précurseurs carbonés ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, HSCH_2COOH), des résidus de carbone ont été mis en évidence après frittage inhibant la croissance des grains du CZTS. La formation de la sous-couche à grains fins peut également être attribuée au frittage ultra-rapide de la couche supérieure du film formée de particules ultrafines et très réactives provenant de la décomposition des précurseurs sels métalliques. Cette couche supérieure forme alors une couche barrière empêchant la diffusion du sélénium vers la couche inférieure. L'obtention d'une micro-

structure homogène à gros grains des films, notamment dans l'attente d'une formulation innovante exempte de produits carbonés, constitue ainsi au stade actuel des travaux un des challenges des cellules fabriquées par cette voie.

1.4.1.4 Vers des solutions soucieuses de l'environnement, extrapolables et à bas coût

Des travaux avec comme objectif la recherche de solutions soucieuses de l'environnement ont récemment été publiés (Tableau 7). Ainsi, des nanoparticules de CZTS synthétisées en présence d'oleyl-amine ont été re-dispersées dans l'éthanol après échange de ligands [54]. Néanmoins, la présence de la sous-couche à grains fins au sein de ces cellules montre la difficulté d'une élimination complète de l'oleyl-amine lors de l'étape d'échange de ligands.

Une approche particulièrement intéressante mettant en œuvre une encre en milieu complètement aqueux, soucieuse de l'environnement et des précurseurs peu coûteux et commercialisés (CuS, ZnS, Sn et S^{2-}) a été proposée par une équipe chinoise [55]. Une microstructure homogène à gros grains, sans couche inférieure à grains fins, a été obtenue avec utilisation de précurseurs et solvant exempt de carbone. Un rendement de conversion de 5,1 % a été obtenu, fournissant ainsi une preuve de concept de fabrication de cellules PV par un procédé tout aqueux et bas coût. Néanmoins, la couche déposée reste de faible épaisseur. En effet, la mise en forme de films de fortes épaisseurs à partir d'une dispersion de nanoparticules et de précurseurs moléculaires chargées sans fissuration constitue un véritable challenge. Ces dispersions développent en général une faible stabilité colloïdale due à la force ionique élevée issue des précurseurs moléculaires chargés et la faible taille de ces espèces chargées favorise par ailleurs les phénomènes de fissuration. Notons de manière intéressante l'absence de couche à grains fins dans ce procédé sans précurseurs ou solvant carbonés.

Enfin, une équipe française l'IMRA a proposé une mise en forme de nanoparticules amorphes dispersées dans un mélange eau-alcool par spray [56]. Les films frittés développent une microstructure homogène, sans sous-couche à grains fins et des épaisseurs de films après frittage supérieures à 2 μm . Les cellules possèdent un rendement de conversion de 8,6 %. Notons deux opérations de traitements thermiques (frittage sous atmosphère neutre N_2 puis conversion (CZTS \rightarrow CZTSe). L'inconvénient majeur de cette voie est l'oxydation-hydrolyse des nanoparticules sous atmosphère Air, favorisée par la forte réactivité des nanoparticules due à leur caractère amorphe. La nécessité de réaliser les diverses opérations de synthèse, de mise en forme et de transfert des films vers le four de frittage sous atmosphère contrôlée exempte d'oxygène constituera un handicap pour une extrapolation à grande échelle et à bas coût. Ces travaux mettent également en évidence

la possibilité de développer une microstructure homogène à partir de précurseurs sans carbone.

Tableau 7 – Composition des dispersions, caractéristiques et rendement de conversion de cellules CZTS élaborées par mise en œuvre de dispersions soucieuses de l’environnement

Précurseurs	Mise en oeuvre et frittage	Caractéristiques cellules PV	Ref
CuI, SnCl ₄ .5H ₂ O, ZnCl ₂ , Oleyl-amine, Dodecanethiol	X×(dépôt + 350 °C 5 min) Recuit P _{Se} (450 °C 20 min)	$\eta = 7,68 \%$ $V_{co} = 0,410 \text{ V}$ $J_{cc} = 32,9 \text{ mA/cm}^2$	[54]
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O, Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O, Sn, (NH ₄) ₂ S,	10×(dépôt + 180 °C, 400°C) Recuit P _{Se} (540 °C, 600 °C)	$\eta = 5,1 \%$ $V_{co} = 0,478 \text{ V}$ $J_{cc} = 23,9 \text{ mA/cm}^2$	[55]
CuCl, ZnCl ₂ , SnCl ₄ , NaHS, CH ₃ CN	X×(dépôts + 300 °C) Recuit N ₂ (525 °C 15 min) Recuit P _{Se} (550 °C 30 min)	$\eta = 8,6 \%$ $V_{co} = 0,460 \text{ V}$ $J_{cc} = 31 \text{ mA/cm}^2$	[56]

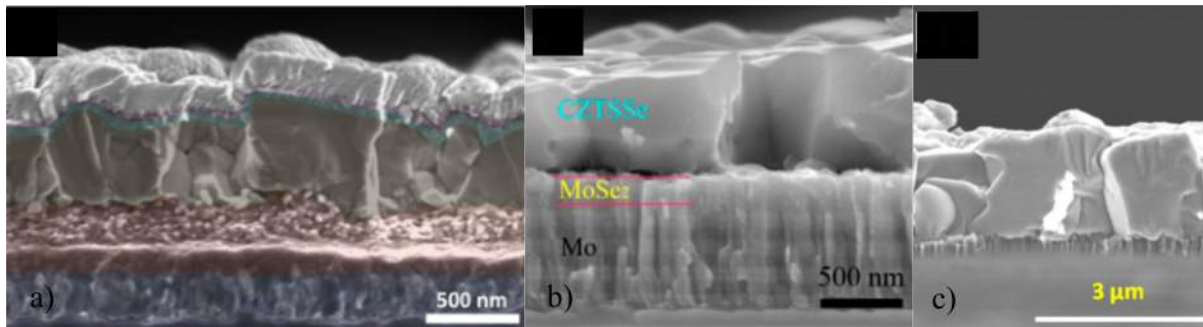


FIGURE 17 – Micrographies MEB de coupes de cellules PV fabriquées à partir de précurseurs moléculaires et de nanoparticules dans l’eau ou eau-éthanol a) $\eta = 7.68 \%$, Ethanol [54] b) $\eta = 5,14 \%$, Eau [55] c) $\eta = 8,6 \%$, Eau/Ethanol [56]

1.4.1.5 Discussion

Les procédés de fabrication de cellules solaires à couche mince sous pression atmosphérique et en particulier la voie impression d’encre représentent une voie potentiellement attrayante eue égard aux contraintes environnementales et économiques. Notre revue bibliographique met en lumière l’intérêt de dispersions mettant en œuvre des briques élémentaires (sels métalliques, précurseurs moléculaires, nanoparticules, solvant) possédant une teneur en carbone minimale. Un autre axe intéressant de travail est de développer des nanoparticules de CZTS à surface polaire et à forte stabilité chimique notamment vis-à-vis de l’oxydation et de l’hydrolyse.

1.4.2 La voie impression de nanoparticules à partir de dispersions toutes aqueuses

1.4.2.1 Stabilité du CZTS en milieu aqueux et vis-à-vis de l'oxydation à l'air

De nombreuses nanoparticules de chalcogénures métalliques telles que CdTe [57], Cu₂S [58], ZnS [59], SnS_x [60] peuvent être synthétisées en milieu aqueux. Les composés chalcogénures métalliques sont généralement stables en milieu aqueux sans dégradation chimique en composés oxydes correspondants. Le comportement des surfaces de sulfures métalliques en milieu aqueux, en particulier la détermination des propriétés électrophorétiques a fait l'objet de nombreux travaux [61] montrant des points de charge nulle (pH_{i.e.p.}) de ces composés sulfures métalliques en général largement inférieurs à ceux des oxydes (Figure 18).

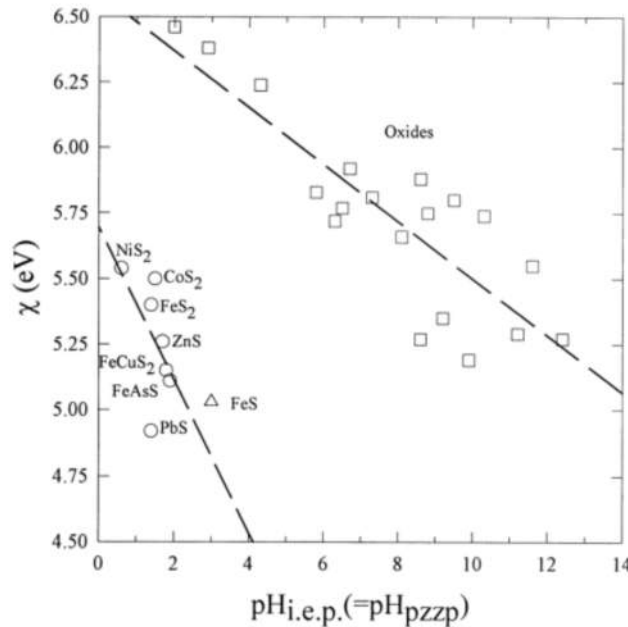


FIGURE 18 – Corrélation entre les électronégativités (χ) et les points de charge nulle (pH_{i.e.p.}) de composés sulfures et oxydes métalliques en milieu aqueux [61]

Concernant la stabilité chimique du CZTS, certains travaux ont montré qu'un rinçage à l'eau de films de CZTS après recuit et avant dépôt de CdS améliore les performances des cellules PV de CZTS [62]. L'effet de ce rinçage à l'eau a été précisé par Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES X-ray Absorption Near Edge Structure). Une modification du spectre XANES vers 2480 eV est observée, attribuée à l'élimination de motifs CuSO₄ de surface.

La stabilité de surfaces de CZTS a également été précisée sous atmosphère Air par analyse ESCA et spectroscopie d'électrons Auger [63]. Le film examiné est préparé sur

un substrat verre revêtu de Mo par co-évaporation de ZnS, Cu, Sn et d'une source de soufre à 550 °C. L'échantillon est stocké sous atmosphère N₂ dans un dessiccateur et mis sous air épisodiquement le temps de prélèvements d'autres échantillons. Une oxydation de surface principalement de l'étain est montrée. Les auteurs proposent la présence d'un composé ZnSnS₃ ou d'un mélange de ZnS et SnS₂ en surface du composé CZTS sous-stœchiométrique en Cu.

Sous forme peu cristallisées, une altération des surfaces de nanocristaux CZTS est reportée après manipulation des films sous air et en température [56]. En réalisant les diverses étapes de la chaîne complète de fabrication des cellules solaires (synthèse de poudres, mise en forme de films et transfert vers le four de frittage) sous atmosphère neutre, les films élaborés montrent un meilleur comportement lors des opérations de frittage-croissance. Les meilleurs rendements de conversion de cellules ($\eta = 8,6 \%$) sont ainsi obtenus sous atmosphère inerte.

Néanmoins, des cellules PV à base de films de nanocristaux de CZTS synthétisés en présence d'oleyl-amine à 250 °C et mis en forme sous atmosphère air avec des traitements intermédiaires à 300 °C pendant 1 min sous Air montrent des rendements de conversion jusqu'à 9 % [47].

Ces divers travaux montrent un comportement des surfaces de CZTS vis-à-vis de l'oxydation dépendantes du procédé de formation des nanocristaux ou du film de CZTS. Des nanoparticules de CZTS plus cristallisées, issues par exemple de synthèse à haute température semblent moins sensibles à l'oxydation.

1.4.2.2 Voie impression de nanoparticules à partir de dispersions toutes aqueuses et fissuration

Le développement d'un procédé de mise en forme mettant en œuvre des dispersions aqueuses reste conditionné à l'obtention d'une bonne mouillabilité de la dispersion aqueuse de nanoparticules sur l'électrode de Mo et à la réalisation de films sans fissures. En effet, la faible taille des nanoparticules et la forte tension de surface de l'eau engendrent des pressions capillaires très importantes au sein du film favorisant l'apparition de fissures. Rappelons que la formation de fissures au sein de l'absorbeur est rédhitoire provoquant des courts-circuits au sein de la cellule.

De nombreux travaux ont décrit la formation de fissures au sein des films de nanocristaux.

Lorsque la variation d'énergie de surface résultant de l'apparition d'une fissure devient plus faible que l'énergie élastique relaxée par le réseau de nanoparticules, la fissure se forme. En adoptant ce critère énergétique, l'expression de l'épaisseur critique de fissuration (H_{crit}), c'est à dire l'épaisseur du film au-dessous de laquelle il n'y a pas fissuration a été

déterminée (Equation 6) [64]. Ainsi ce calcul prédit une épaisseur critique de fissuration, plus importante obtenue avec des nanoparticules de plus forte taille avec une variation proportionnelle en $a^{5/3}$.

$$\frac{H_{crit}}{a} = 0,049 \left(\frac{\Phi N G a}{2\pi(1-\nu)\gamma} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (6)$$

Avec :

a = rayon des nanoparticules

Φ = fraction volumique de l'empilement de colloïdes

N = nombre de nanoparticules en contact

G = module de cisaillement

ν = coefficient de Poisson

γ = tension de surface du liquide

L'état de dispersion des nanocristaux influe sur la valeur de l'épaisseur critique de fissuration [65]. Une épaisseur critique de fissuration plus élevée est observée expérimentalement sur des films formés à partir de dispersions aqueuses d'alumine α légèrement flocculées.

La mouillabilité du film de nanocristaux sur le substrat, définie par le caractère hydrophile/hydrophobe du substrat, influe également sur le niveau de contraintes nécessaire à l'apparition de fissures [66]. Ainsi, en accord à un modèle théorique mettant en œuvre des interactions nanoparticules/nanoparticules et substrat/nanoparticules, des observations expérimentales ont montré qu'un caractère hydrophobe du substrat offre une plus forte résistance à l'apparition de la fissuration.

L'influence des contraintes générées au niveau de l'interface substrat/film de colloïdes sur la formation de fissures dans les films de colloïdes a été précisée en examinant le séchage de films colloïdaux sur des substrats très variés (Substrat Hg liquide, substrats polymères à différents modules d'Young) [67]. On montre expérimentalement l'absence de fissuration des films formés sur des substrats liquides pouvant aisément dissiper les contraintes interfaciales. Les résultats expérimentaux de distance de séparation entre les fissures formées sur des substrats à module d'Young variable, en accord à des calculs montrent l'importance des contraintes imposées par le substrat lors du séchage sur la fissuration du film de colloïdes.

L'obtention de films d'épaisseur plus importante que l'épaisseur critique de fissuration est généralement obtenue dans un procédé multicouches [68]. Des travaux mettant en œuvre de la silice (SiO_2) colloïdale ont montré l'obtention de films à épaisseur finale plus importante pour des épaisseurs déposées par couche plus faible (Figure 19). Par ailleurs, la plus forte épaisseur finale du dépôt multicouches a été attribuée à une consolidation

chimique entre les surfaces de colloïdes avec formation de liaisons covalentes. La figure 20 montre une variation de l'épaisseur finale du film multicouche en fonction de la taille des colloïdes de SiO_2 . Notons que des épaisseurs maximales de l'ordre de $1,7 \mu\text{m}$ ont pu être obtenues pour des nanoparticules de SiO_2 de taille de 22 nm.

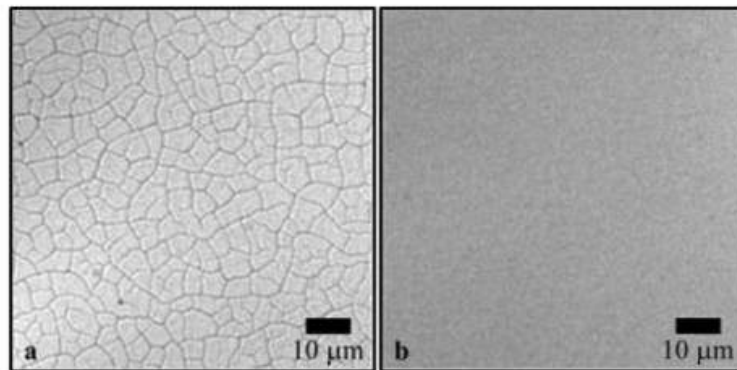


FIGURE 19 – Films de nanoparticules SiO_2 d'épaisseur de 480 nm réalisés par dépôt a) d'une couche b) multicouches (14 couches) [68]

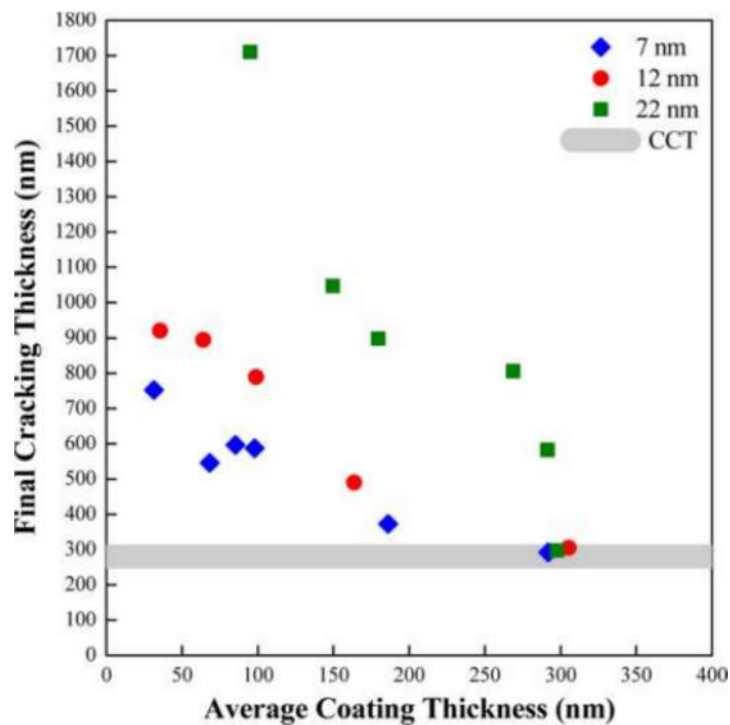


FIGURE 20 – Epaisseurs de fissuration observées sur des films de colloïdes de SiO_2 de 7, 12 et 22 nm déposés sur des substrats verre par dépôt spin coating en fonction de l'épaisseur moyenne déposée par couche. La bande grisée (CCT) représente le domaine d'épaisseur critique de fissuration d'environ 240 à 320 nm pour les trois tailles de colloïdes [68]

De manière intéressante, il a été montré l'intérêt de procédés de mise en forme tels

que la pulvérisation pour l'obtention de films de nanocristaux de fortes épaisseurs. Un procédé intéressant développé par le NREL consiste à pulvériser des nanocristaux de composés chalcogénures binaires, ternaires ou quaternaires de préférence amorphes ou peu cristallisés sur un substrat porté en température afin de favoriser la coalescence-fusion des nanocristaux. Ce procédé de pulvérisation de nanocristaux préformés (spray), différent d'une pulvérisation avec réaction chimique (spray-pyrolysis) de sels métalliques et d'une source de chalcogénures a été préalablement développé sur CdTe [69], puis CIGS [70]. Un film de $2,7\ \mu\text{m}$ a été déposé pour des nanocristaux de CIGS amorphes d'environ $10\ \text{nm}$ dispersés dans un mélange pyridine/méthanol. La cellule solaire réalisée à partir de cet absorbeur possède un rendement de conversion de $4,6\ \%$. Ce procédé a été repris récemment par l'équipe de l'IMRA pour le dépôt de nanoparticules de CZTS [71]. Des épaisseurs déposées jusqu'à $10\ \mu\text{m}$ ont pu être obtenues sur un substrat verre muni d'une électrode en Mo avec utilisation de nanoparticules de CZTS amorphes de $10\ \text{nm}$ (Figure 21).

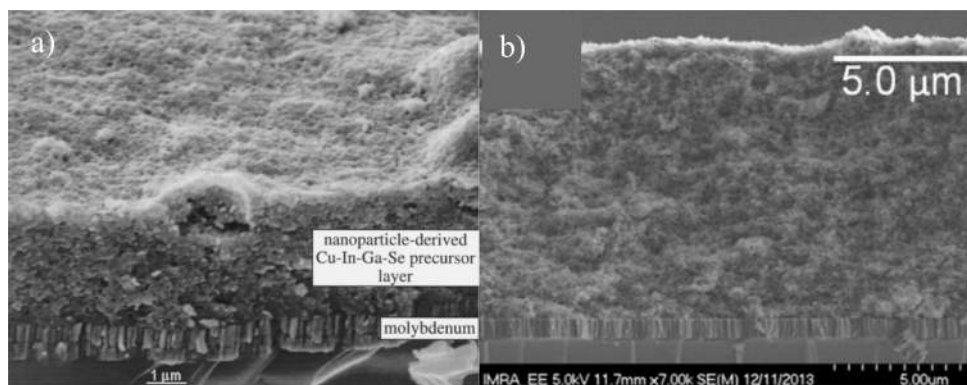


FIGURE 21 – Micrographies MEB en coupe d'absorbeurs de fortes épaisseurs sans fissures réalisés par pulvérisation a) CIGS, $e = 2,7\ \mu\text{m}$ [70] b) CZTS, $e = 10\ \mu\text{m}$ [71]

1.5 Résumé et stratégie de recherche

A rendements similaires, les procédés de fabrication de cellules CZTS fonctionnant à pression atmosphérique (électrodéposition, voie encres) posséderont un avantage indéniable pour un développement à grande échelle. A ce jour, la cellule championne est fabriquée par la voie encre, validant cette voie. Néanmoins, la cellule championne étant fabriquée dans l'hydrazine, solvant toxique, de nombreuses équipes ont cherché à proposer des nouveaux procédés encres. Parmi les divers challenges restant à relever, citons l'élimination du carbone afin de favoriser la réalisation d'un absorbeur homogène et à gros grains, la synthèse de nanocristaux de CZTS chimiquement stables vis-à-vis de l'oxydation permettant une fabrication sous atmosphère Air. Par ailleurs, le développement à

grande échelle de cette voie restera conditionné à la définition d'un procédé bas coût et soucieux de l'environnement délivrant des cellules hautes performances.

Dans cette optique, nous avons développé, à l'université de Toulouse, une stratégie de fabrication de cellules PV bas coût mettant en œuvre :

- Des nanocristaux de CZTS fortement cristallisés, à surface polaire et synthétisés à partir de produits chimiques peu coûteux et commercialisés. Un procédé haute température est proposé afin de produire des nanocristaux CZTS fortement cristallisés.
- Une encre de CZTS en milieu tout aqueux dont les impuretés de surface sont éliminées par échange de ligands. Le précurseur sulfure est sélectionné afin de produire des espèces de surface post échangeables à l'aide d'un ligand simple tels que S^{2-} .
- L'incorporation d'une étape de purification secondaire afin d'assurer la croissance de grains requise pour des cellules solaires de hautes performances. Cette purification additionnelle visant les impuretés occluses dans les parties amorphes des nanocristaux est réalisée durant l'étape de recuit en température.

Les nanocristaux de CZTS sont synthétisés suivant un procédé haute température développé dans le cadre de la thèse d'O. Zaberca [72]. Ce procédé met en œuvre un gaz généré in situ comme agent texturant en milieu KSCN fondu à 450 °C. Les nanocristaux issus de cette synthèse ont permis de produire des dispersions aqueuses après un simple échange de ligand SCN^-/S^{2-} .

Références

- [1] Académie des sciences. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*. Gauthier-Villars (Paris), 1835.
- [2] Fritts. On a new form of selenium photocell. *American Journal of Science*, 97, 1883.
- [3] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, 25(5) :676–677, 1954.
- [4] European photovoltaic industry association. Global market outlook. <http://www.epia.org/news/publications/>, 2014.
- [5] Le magazine du développement durable. La production électrique mondiale en chiffres. <http://www.ddmagazine.com/2859-La-production-electrique-mondiale.html>, 2014.
- [6] ScienceDaily. New world record efficiency for thin film silicon solar cells. <http://www.sciencedaily.com/releases/2013/02/130212111935.htm>, 2013.

- [7] Pv Magazine. First Solar raises bar for CdTe with 21.5% efficiency record. <http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/first-solar-raises-bar-for-cdte-with-215-efficiency-record100018069/>, 2015.
- [8] Pv Magazine. ZSW sets 21.7% thin film efficiency record. <http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/zsw-sets-217-thin-film-efficiency-record100016505/>, 2015.
- [9] C. P. Chan, H. Lam, and C. Surya. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by electrodeposition using ionic liquids. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(2) :207–211, 2010.
- [10] Kentaro Ito and Tatsuo Nakazawa. Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(11R) :2094, 1988.
- [11] Susanne Siebentritt and Susan Schorr. Kesterites - a challenging material for solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 20(5) :512–519, 2012.
- [12] Joachim Paier, Ryoji Asahi, Akihiro Nagoya, and Georg Kresse. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a potential photovoltaic material : A hybrid Hartree-Fock density functional theory study. *Physical Review B*, 79(11) :115126, 2009.
- [13] Susan Schorr. The crystal structure of kesterite type compounds : A neutron and X-ray diffraction study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6) :1482–1488, 2011.
- [14] Leo Choubrac Jonathan J. S. Scragg. A low-temperature order-disorder transition in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Applied Physics Letters*, 104 :041911, 2014.
- [15] Aron Walsh, Shiyong Chen, Su-Huai Wei, and Xin-Gao Gong. Kesterite Thin-Film Solar Cells : Advances in Materials Modelling of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Advanced Energy Materials*, 2(4) :400–409, 2012.
- [16] L. Choubrac, A. Lafond, C. Guillot-Deudon, Y. Moelo, and S. Joubert. Structure flexibility of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber in low-cost photovoltaic cells : from the stoichiometric to the copper-poor compounds. *Inorganic Chemistry*, 51(6) :3346–3348, 2012.
- [17] Akihiro Nagoya, Ryoji Asahi, Roman Wahl, and Georg Kresse. Defect formation and phase stability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic material. *Physical Review B*, 81(11) :113202, 2010.
- [18] Shiyong Chen, X. G. Gong, Aron Walsh, and Su-Huai Wei. Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Applied Physics Letters*, 96(2) :021902, 2010.

- [19] S. Delbos. Kesterite thin films for photovoltaics : a review. *EPJ Photovoltaics*, 3 :35004, 2012.
- [20] Shiyu Chen, X. G. Gong, Aron Walsh, and Su-Huai Wei. Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X=S and Se) photovoltaic absorbers : First-principles insights. *Applied Physics Letters*, 94(4) :041903, 2009.
- [21] Shiyu Chen, Aron Walsh, Ji-Hui Yang, X. G. Gong, Lin Sun, Ping-Xiong Yang, Jun-Hao Chu, and Su-Huai Wei. Compositional dependence of structural and electronic properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ alloys for thin film solar cells. *Physical Review B*, 83(12), 2011.
- [22] Hsin-Sheng Duan, Wenbing Yang, Brion Bob, Chia-Jung Hsu, Bao Lei, and Yang Yang. The role of sulfur in solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ and its effect on defect properties. *Advanced Functional Materials*, 23(11) :1466–1471, 2013.
- [23] Jonathan J. Scragg, Phillip J. Dale, Diego Colombara, and Laurence M. Peter. Thermodynamic aspects of the synthesis of thin-film materials for solar cells. *ChemPhysChem*, 13(12) :3035–3046, 2012.
- [24] Jonathan J. Scragg, Tove Ericson, Tomas Kubart, Marika Edoff, and Charlotte Platzer-Bjorkman. Chemical Insights into the Instability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Films during Annealing. *Chemistry of Materials*, 23(20) :4625–4633, 2011.
- [25] Alex Redinger, Dominik M. Berg, Phillip J. Dale, and Susanne Siebentritt. The consequences of kesterite equilibria for efficient solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 133(10) :3320–3323, 2011.
- [26] Jonathan J. Scragg, J. Timo Watjen, Marika Edoff, Tove Ericson, Tomas Kubart, and Charlotte Platzer-Bjorkman. A Detrimental Reaction at the Molybdenum Back Contact in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Thin-Film Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 134(47) :19330–19333, 2012.
- [27] Byungha Shin, Yu Zhu, Nestor A. Bojarczuk, S. Jay Chey, and Supratik Guha. Control of an interfacial MoSe_2 layer in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells : 8.9% power conversion efficiency with a TiN diffusion barrier. *Applied Physics Letters*, 101(5) :053903, 2012.
- [28] Thomas Schnabel, Manuel Low, and Erik Ahlswede. Vacuum-free preparation of 7.5% efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells based on metal salt precursors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 117 :324–328, 2013.
- [29] Chih-Liang Wang and Arumugam Manthiram. Low-Cost CZTSSe Solar Cells Fabricated with Low Band Gap CZTSe Nanocrystals, Environmentally Friendly Binder, and Nonvacuum Processes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(4) :561–568, 2014.

- [30] M. Grossberg, J. Krustok, J. Raudoja, K. Timmo, M. Altosaar, and T. Raadik. Photoluminescence and Raman study of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ monograins for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, 519(21) :7403–7406, 2011.
- [31] Mirjana Dimitrievska, Galina Gurieva, Haibing Xie, Alex Carrete, Andreu Cabot, Edgardo Saucedo, Alejandro Pérez-Rodríguez, Susan Schorr, and Victor Izquierdo-Roca. Raman scattering quantitative analysis of the anion chemical composition in kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 628 :464–470, 2015.
- [32] Andrew Fairbrother, Eric García-Hemme, Victor Izquierdo-Roca, Xavier Fontané, Fabián A. Pulgarín-Agudelo, Osvaldo Vigil-Galán, Alejandro Pérez-Rodríguez, and Edgardo Saucedo. Development of a Selective Chemical Etch To Improve the Conversion Efficiency of Zn-Rich $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 134(19) :8018–8021, 2012.
- [33] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, and A. F. da Cunha. Study of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by Raman scattering. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(28) :7600–7606, 2011.
- [34] Andrew Fairbrother, Xavier Fontané, Victor Izquierdo-Roca, Marcel Placidi, Dioulde Sylla, Moises Espindola-Rodriguez, Simón López-Marino, Fabian A. Pulgarín, Osvaldo Vigil-Galán, Alejandro Pérez-Rodríguez, and Edgardo Saucedo. Secondary phase formation in Zn-rich $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -based solar cells annealed in low pressure and temperature conditions. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 22(4) :479–487, 2014.
- [35] Louise S. Price, Ivan P. Parkin, Amanda M. E. Hardy, Robin J. H. Clark, Thomas G. Hibbert, and Kieran C. Molloy. Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tin Sulfides (SnS , Sn_2S_3 , and Sn_2S_2) on Glass. *Chemistry of Materials*, 11(7) :1792–1799, 1999.
- [36] A. J. Smith, P. E. Meek, and W. Y. Liang. Raman scattering studies of SnS_2 and SnSe_2 . *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 10(8) :1321, 1977.
- [37] Victor Izquierdo-Roca, Xavier Fontané, Edgardo Saucedo, Jesus Salvador Jaime-Ferrer, Jacobo Alvarez-García, Alejandro Pérez-Rodríguez, Veronica Bermudez, and Joan Ramon Morante. Process monitoring of chalcopyrite photovoltaic technologies by Raman spectroscopy : an application to low cost electrodeposition based processes. *New J. Chem.*, 35(2) :453–460, 2011.
- [38] 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(3-4) :901–904, 2010.

- [39] Shafaat Ahmed, Kathleen B. Reuter, Oki Gunawan, Lian Guo, Lubomyr T. Roman-kiw, and Hariklia Deligianni. A High Efficiency Electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cell. *Advanced Energy Materials*, 2(2) :253–259, 2012.
- [40] Ingrid Repins, Carolyn Beall, Nirav Vora, Clay DeHart, Darius Kuciauskas, Pat Dippo, Bobby To, Jonathan Mann, Wan-Ching Hsu, Alan Goodrich, and Rommel Noufi. Co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ films and devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101 :154–159, 2012.
- [41] Yun Seog Lee, Talia Gershon, Oki Gunawan, Teodor K. Todorov, Tayfun Gokmen, Yudistira Virgus, and Supratik Guha. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin-Film Solar Cells by Thermal Co-evaporation with 11.6% Efficiency and Improved Minority Carrier Diffusion Length. *Advanced Energy Materials*, 5(7) :n/a–n/a, 2015.
- [42] Wei Wang, Mark T. Winkler, Oki Gunawan, Tayfun Gokmen, Teodor K. Todorov, Yu Zhu, and David B. Mitzi. Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Advanced Energy Materials*, 4(7) :n/a–n/a, 2014.
- [43] Philip Jackson, Dimitrios Hariskos, Erwin Lotter, Stefan Paetel, Roland Wuerz, Richard Menner, Wiltraud Wischmann, and Michael Powalla. New world record efficiency for CuInGaSe_2 thin-film solar cells beyond 20%. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 19(7) :894–897, 2011.
- [44] Teodor K. Todorov, Kathleen B. Reuter, and David B. Mitzi. High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber. *Advanced Materials*, 22(20) :E156–E159, 2010.
- [45] Qijie Guo, Grayson M. Ford, Wei-Chang Yang, Bryce C. Walker, Eric A. Stach, Hugh W. Hillhouse, and Rakesh Agrawal. Fabrication of 7.2% Efficient CZTSSe Solar Cells Using CZTS Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 132(49) :17384–17386, 2010.
- [46] Yanyan Cao, Michael S. Denny, Jonathan V. Caspar, William E. Farneth, Qijie Guo, Alex S. Ionkin, Lynda K. Johnson, Meijun Lu, Irina Malajovich, Daniela Radu, H. David Rosenfeld, Kaushik Roy Choudhury, and Wei Wu. High-Efficiency Solution-Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ Thin-Film Solar Cells Prepared from Binary and Ternary Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 134(38) :15644–15647, 2012.
- [47] Caleb K. Miskin, Wei-Chang Yang, Charles J. Hages, Nathaniel J. Carter, Chinmay S. Joglekar, Eric A. Stach, and Rakesh Agrawal. 9.0% efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells from selenized nanoparticle inks. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 23(5) :654–659, 2015.

- [48] O. Zaberca, F. Oftinger, J. Y. Chane-Ching, L. Datas, A. Lafond, P. Puech, A. Balocchi, D. Lagarde, and X. Marie. Surfactant-free CZTS nanoparticles as building blocks for low-cost solar cell absorbers. *Nanotechnology*, 23(18) :185402, 2012.
- [49] Yan-Li Zhou, Wen-Hui Zhou, Mei Li, Yan-Fang Du, and Si-Xin Wu. Hierarchical $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Particles for a Low-Cost Solar Cell : Morphology Control and Growth Mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(40) :19632–19639, 2011.
- [50] Wooseok Ki and Hugh W. Hillhouse. Earth-Abundant Element Photovoltaics Directly from Soluble Precursors with High Yield Using a Non-Toxic Solvent. *Advanced Energy Materials*, 1(5) :732–735, 2011.
- [51] Carolin M. Sutter-Fella, Josua A. Stuckelberger, Harald Hagendorfer, Fabio La Mattina, Lukas Kranz, Shiro Nishiwaki, Alexander R. Uhl, Yaroslav E. Romanyuk, and Ayodhya N. Tiwari. Sodium Assisted Sintering of Chalcogenides and Its Application to Solution Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Thin Film Solar Cells. *Chemistry of Materials*, 26(3) :1420–1425, 2014.
- [52] Melanie Werner, Debora Keller, Stefan G. Haass, Christina Gretener, Benjamin Bissig, Peter Fuchs, Fabio La Mattina, Rolf Erni, Yaroslav E. Romanyuk, and Ayodhya N. Tiwari. Enhanced Carrier Collection from CdS Passivated Grains in Solution-Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(22) :12141–12146, 2015.
- [53] Yanchun Yang, Gang Wang, Wangen Zhao, Qingwen Tian, Lijian Huang, and Daocheng Pan. Solution-Processed Highly Efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin Film Solar Cells by Dissolution of Elemental Cu, Zn, Sn, and Se Powders. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014.
- [54] Joel van Embden, Anthony S. R. Chesman, Enrico Della Gaspera, Noel W. Duffy, Scott E. Watkins, and Jacek J. Jasieniak. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_x\text{Se}_{4(1-x)}$ Solar Cells from Polar Nanocrystal Inks. *Journal of the American Chemical Society*, 136(14) :5237–5240, 2014.
- [55] Jie Zhong, Zhe Xia, Cheng Zhang, Bing Li, Xinsheng Liu, Yi-Bing Cheng, and Jiang Tang. One-Pot Synthesis of Self-Stabilized Aqueous Nanoinks for $\text{CuZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cells. *Chemistry of Materials*, 26(11) :3573–3578, 2014.
- [56] Gerardo Larramona, Stéphane Bourdais, Alain Jacob, Christophe Choné, Takuma Muto, Yan Cuccaro, Bruno Delatouche, Camille Moisan, Daniel Péré, and Gilles Dennler. 8.6% Efficient CZTSSe Solar Cells Sprayed from Water-Ethanol CZTS Colloidal Solutions. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, pages 3763–3767, 2014.

- [57] Andrey L. Rogach, Thomas Franzl, Thomas A. Klar, Jochen Feldmann, Nikolai Gaponik, Vladimir Lesnyak, Alexey Shavel, Alexander Eychmuller, Yuri P. Rakovich, and John F. Donegan. Aqueous Synthesis of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals : State-of-the-Art. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(40) :14628–14637, 2007.
- [58] Michael B. Sigman, Ali Ghezelbash, Tobias Hanrath, Aaron E. Saunders, Frank Lee, and Brian A. Korgel. Solventless Synthesis of Monodisperse Cu₂S Nanorods, Nanodisks, and Nanoplatelets. *Journal of the American Chemical Society*, 125(51) :16050–16057, 2003.
- [59] Weon Bae and Rajesh K Mehra. Cysteine-capped ZnS nanocrystallites : Preparation and characterization. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 70(2) :125–135, 1998.
- [60] Xing-Long Gou, Jun Chen, and Pan-Wen Shen. Synthesis, characterization and application of SnS_x (x = 1, 2) nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 93(2-3) :557–566, 2005.
- [61] J. Bebie, M.A.A. Schoonen, M. Fuhrmann, and D.R. Strongin. Surface Charge Development on Transition Metal Sulfides : An Electrokinetic Study - An electrokinetic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(4) :633–642, 1998.
- [62] Toshihiko Toyama, Takafumi Konishi, Ryotaro Tsuji, Ryuichiro Maenishi, Akiko Arata, Shinji Yudate, and Sho Shirakata. Impact of water-rinse treatment on CuZnSnS₄ studied by X-ray absorption near-edge structure analysis. *physica status solidi (c)*, 12(6) :721–724, 2015.
- [63] M. Bar, B.-A. Schubert, B. Marsen, S. Krause, S. Pookpanratana, T. Unold, L. Weinhardt, C. Heske, and H.-W. Schock. Native oxidation and Cu-poor surface structure of thin film Cu₂ZnSnS₄ solar cell absorbers. *Applied Physics Letters*, 99(11) :112103, 2011.
- [64] Weining Man and William B. Russel. Direct Measurements of Critical Stresses and Cracking in Thin Films of Colloid Dispersions. *Physical Review Letters*, 100(19) :198302, 2008.
- [65] Karnail B. Singh, Laxman R. Bhosale, and Mahesh S. Tirumkudulu. Cracking in Drying Colloidal Films of Flocculated Dispersions. *Langmuir*, 25(8) :4284–4287, 2009.
- [66] Udit Uday Ghosh, Monojit Chakraborty, Aditya Bikram Bhandari, Suman Chakraborty, and Sunando DasGupta. Effect of Surface Wettability on Crack Dynamics and Morphology of Colloidal Films. *Langmuir*, 31(22) :6001–6010, 2015.
- [67] M. I. Smith and J. S. Sharp. Effects of Substrate Constraint on Crack Pattern Formation in Thin Films of Colloidal Polystyrene Particles. *Langmuir*, 27(13) :8009–8017, 2011.

- [68] Jacob H. Prosser, Teresa Brugarolas, Steven Lee, Adam J. Nolte, and Daeyeon Lee. Avoiding Cracks in Nanoparticle Films. *Nano Letters*, 12(10) :5287–5291, 2012.
- [69] Martin Pehnt, Douglas L. Schulz, Calvin J. Curtis, Kim M. Jones, and David S. Ginley. Nanoparticle precursor route to low-temperature spray deposition of CdTe thin films. *Applied Physics Letters*, 67(15) :2176–2178, 1995.
- [70] Douglas L. Schulz, Calvin J. Curtis, Rebecca A. Flitton, Holm Wiesner, James Keane, Richard J. Matson, Kim M. Jones, Philip A. Parilla, Rommel Noufi, and David S. Ginley. Cu-In-Ga-Se nanoparticle colloids as spray deposition precursors for Cu(In,Ga)Se₂ solar cell materials. *Journal of Electronic Materials*, 27(5) :433–437, 1998.
- [71] Gerardo Larramona, Stéphane Bourdais, Alain Jacob, Christophe Choné, Takuma Muto, Yan Cuccaro, Bruno Delatouche, Camille Moisan, Daniel Péré, and Gilles Dennler. Efficient Cu₂ZnSnS₄ solar cells spray coated from a hydro-alcoholic colloid synthesized by instantaneous reaction. *RSC Advances*, 4(28) :14655–14662, 2014.
- [72] Oana Zaberca. *Nanomatériaux pour application photovoltaïque*. Thèse, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2012.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Sommaire

2.1	Techniques de synthèse et d'élaboration	44
2.1.1	Synthèse de nanoparticules CZTS	44
2.1.2	Elaboration de dispersion	44
2.1.3	Mise en forme par trempage retrait	45
2.1.4	Frittage sous pression partielle de sélénium	45
2.1.5	Elaboration de cellule complète : dépôts des couches supérieures	46
2.2	Techniques de caractérisation	46
2.2.1	Détermination des surfaces spécifiques, taille et distribution des pores	46
2.2.2	Spectrométrie Raman	47
2.2.3	Diffraction des rayons X	48
2.2.4	Spectroscopie Infra-rouge (FTIR)	48
2.2.5	Spectroscopie d'absorption	48
2.2.6	Mesure par électrophorèse	49
2.2.7	Microscopie électronique	50
2.2.7.1	Microscopie électronique à transmission	50
2.2.7.2	Microscopie électronique à balayage	50
2.2.7.3	Microscopie électronique à balayage à effet de champ	50
2.2.8	Analyse chimique par EDX	50
2.2.9	Photoluminescence et photoluminescence résolue en temps . . .	51
2.2.10	Caractérisation photovoltaïque	52
2.2.11	Analyse EQE	53
	Références	53

2.1 Techniques de synthèse et d'élaboration

2.1.1 Synthèse de nanoparticules CZTS

La synthèse décrite dans ce manuscrit est une synthèse en milieu sels fondus. Les différents réactifs utilisés sont en provenance de chez Sigma Aldrich ou Fischer Scientific. Pour la synthèse de nanoparticules de CZTS, la procédure est la suivante : Les sources de cations métalliques sont des chlorures de cuivre(I) (CuCl), de zinc(II) (ZnCl_2) et d'étain(IV) ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). La source de soufre est du thiocyanate de potassium (KSCN). La composition molaire type du mélange est ($\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Sn} : \text{SCN}$) = (2,0 : 1,4 : 1,0 : 25). Les sels sont dissous dans l'éthanol et recristallisés pour permettre une bonne homogénéisation. La solution d'éthanol est chauffée pour faciliter la dissolution des sels notamment le CuCl dont la solubilité est faible à température ambiante. Puis l'éthanol est éliminé par évaporation dans un rotavapor Heindolph 4000. Les sels précipités sont transférés dans un tube en verre où le KSCN est ajouté. Le mélange solide est homogénéisé avec un agitateur de type vortex durant 1 à 2 minutes. Puis le tube est placé dans un four vertical de marque Nabertherm sous balayage d'azote (N_2).

Les différents traitements thermiques ont été réalisés selon le profil de température suivant : un palier à 150 °C pendant 3h pour éliminer toute trace d'éthanol et d'oxygène, puis montées en température variables entre 0,5 °C/min et 4 °C/min et températures de palier de 325 et 450 °C avec des temps de palier variant entre 1 min et 32h.

2.1.2 Elaboration de dispersion

Pour élaborer les dispersions, la procédure a été déterminée comme la suivante pour une masse de CZTS de 9 g.

- Elimination du KSCN-KCl par lavage dans 600 mL d'eau et puis centrifugation à 3500 trs/min pendant 10 min
- Lavage dans 150 mL d'eau puis centrifugation à 3500 trs/min pendant 10 min
- Echange de ligand $\text{SCN}^-/\text{S}^{2-}$ dans une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ à 0,5 mol/L pendant 4h
- Lavage dans 600 mL d'éthanol puis centrifugation à 3500 trs/min pendant 10 min
- Lavage dans 150 mL d'éthanol puis centrifugation à 3500 trs/min pendant 10 min
- Broyage par attrition dans l'éthanol
- Lavage dans 300 mL d'eau puis centrifugation à 3500 trs/min pendant 10 min
- Echange de ligand $\text{SCN}^-/\text{S}^{2-}$ dans une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ à 0,5 mol/L pendant 16h
- Lavage dans 250 mL d'eau puis centrifugation à 3500 trs/min pendant 10 min
- Lavage dans 250 mL d'eau puis centrifugation à 3500 trs/min pendant 10 min
- Sélection par centrifugation à 4500 rpm pendant 10 min des nanoparticules

- Ultra-sons haute puissance pendant 2h (750 W)
- Séparation solide/liquide à 16000 rpm pendant 10 min
- Re-dispersion du culot et ultra-sons haute puissance pendant 1h (750 W)
- Sélection par ultra centrifugation des particules à 6000 rpm

Ce protocole permet l'obtention de dispersions de nanoparticules d'un diamètre moyen de 30 nm.

2.1.3 Mise en forme par trempage retrait

Le trempage retrait est une méthode de dépôt bien connue. Les dépôts ont été réalisés avec un dip coater de marque KSV NIMA (figure 22). Cette technique permet facilement d'ajuster l'épaisseur des films. L'épaisseur peut être contrôlée par ajustement de la concentration des dispersions en nanoparticules, par augmentation ou diminution de la vitesse de retrait.

Durant ces travaux, l'épaisseur des films a été ajustée en contrôlant la concentration en nanoparticules dans la solution. La vitesse de retrait a été maintenue constante à 200 mm/min.



FIGURE 22 – Appareil de dip-coating utilisé pour mettre en forme les films

2.1.4 Frittage sous pression partielle de sélénium

Le four utilisé pour les recuits sous pression partielle de sélénium est un four à montée en température rapide ANNEALSYS AS One-100.

Les échantillons ont été frittés par série de 2 échantillons (2,5 cm x 2,5 cm) dans une enceinte en quartz. La disposition des échantillons est présentée sur la figure 23. Les poudres de sélénium et d'étain sont disposées autour des échantillons. Le recuit est effectué sous azote (1 atm).

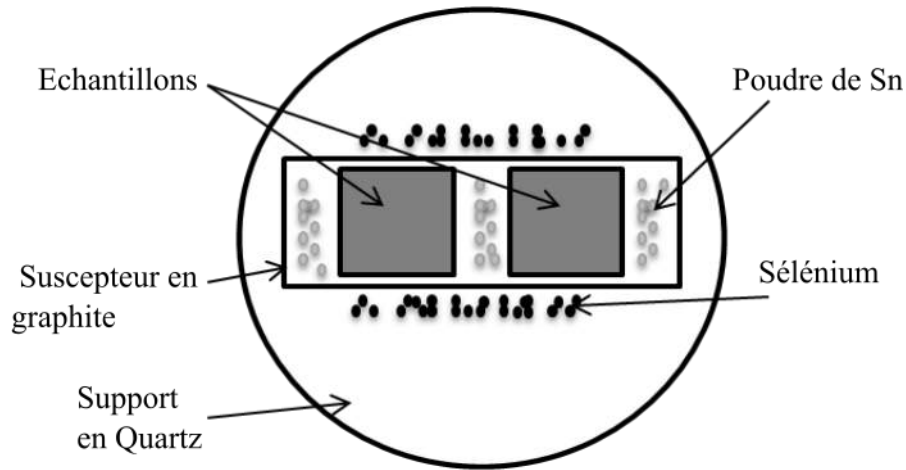


FIGURE 23 – Schéma représentant la disposition des échantillons, de la poudre de sélénium et de la poudre d'étain durant le frittage

Typiquement, les frittages ont été réalisés avec le profil de température suivant :

1. Montée en 2 min à 500 °C, palier de 30 min
2. Montée en 2 min à 580 °C, palier de 15 min

Pour des raisons de sécurité, la vapeur de sélénium est évacuée en fin de cycle. Afin de minimiser la dégradation du CZTS en température, en fin de palier à 580 °C, on effectue un refroidissement naturel pendant 2 min puis on réalise la mise sous vide du four.

2.1.5 Elaboration de cellule complète : dépôts des couches supérieures

Le dépôt de CdS est réalisé par bain chimique. L'épaisseur du film de CdS est d'approximativement 50 nm. Les dépôts de ZnO et ZnO/Al ont été réalisés par sputtering avec la collaboration du Dr Thomas Blon du LPCNO. Les épaisseurs de ces dépôts sont d'environ 50 nm pour le ZnO et de 250 nm pour le ZnO/Al.

2.2 Techniques de caractérisation

2.2.1 Détermination des surfaces spécifiques, taille et distribution des pores

La théorie Brett Emmet et Teller (BET) est une théorie développée pour interpréter les phénomènes d'adsorption des molécules de gaz à la surface de solides [1]. Elle permet de déterminer la surface spécifique des poudres. La distribution des pores a été calculée à partir d'un modèle proposé par Barret-Joyner-Halenda (BJH) [2].

La surface spécifique et la taille des pores ont été déterminées par adsorption/désorption d'azote à 77 K à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2000. Préalablement, les échantillons ont été dégazés pendant 8h à 200 °C.

2.2.2 Spectrométrie Raman

La spectrométrie Raman est un moyen de caractérisation non destructif très important pour la caractérisation du matériau CZTSSe. Elle permet d'observer les modes de vibration des échantillons. Elle permet particulièrement de mettre en évidence les phases secondaires non-différenciables par DRX.

Les pics principaux du mode de vibration Raman A1 des composés CZTSe et CZTS purs sont situés respectivement 195 cm^{-1} et 338 cm^{-1} . Lorsque le taux de sélénium x augmente dans un composé $\text{CZTS}_x\text{Se}_{(1-x)}$, le déplacement des pics vers de plus faibles longueurs d'onde est observé (Figure 24).

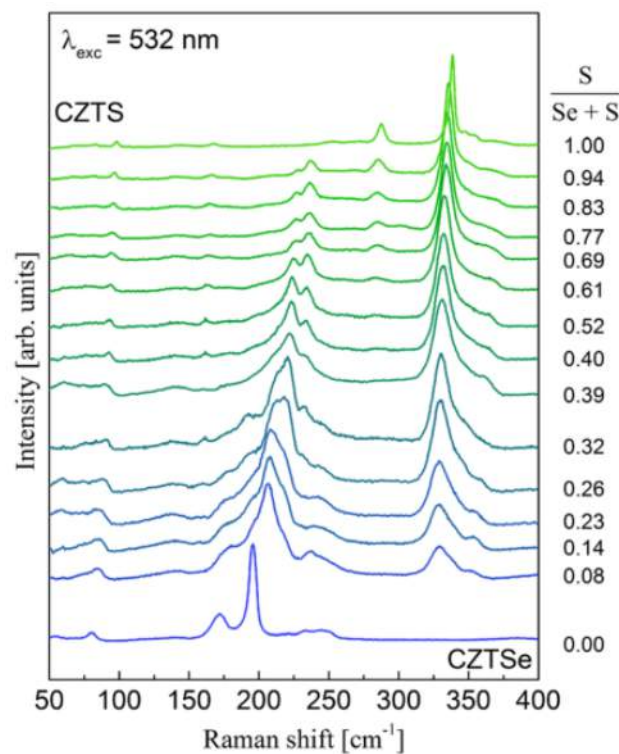


FIGURE 24 – Spectres Raman de solutions solides CZTSSe enregistrés avec une longueur d'onde d'excitation de 532,0 nm

Dimitrievska et al. ont proposé une formule (Equation 7) par intégration du signal dans les régions attribuées aux modes de vibration des atomes de soufre et de sélénium pour déterminer le pourcentage de soufre dans un matériau CZTSSe [3].

$$\frac{S}{(S + Se)} = 1,26 \frac{A_{270-380cm^{-1}}}{(A_{150-260cm^{-1}} + A_{270-380cm^{-1}})} - 0,046 \quad (7)$$

Les spectres Raman donnés dans ce manuscrit de thèse ont été enregistrés avec la collaboration du Dr Pascal Puech, du CEMES. Deux différents spectromètres Raman ont été utilisés :

- un spectromètre Horiba Jobin Yvon XPlora équipé d'un microscope de marque Olympus et d'un laser vert ($\lambda = 532$ nm). La puissance du laser en sortie (P_o) était de 15 mW. Pour éviter la dégradation du matériau due à l'échauffement provoqué par le laser, un objectif de x50 et une faible puissance de laser ont été utilisés (0,01 P_o après atténuation). Dans ces conditions, la taille du spot est de 1 μm^2 .
- Pour détecter de manière optimale, la phase secondaire ZnS, des mesures avec un laser UV (335 nm) ont été effectuées [4]. Le spectromètre utilisé était un appareil de marque Dilor. La puissance du laser était de 0,5 mW (Un laser plus puissant (1 mW) provoque le recuit et l'oxydation superficielle de la couche).

2.2.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de déterminer la structure cristalline d'un matériau. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil BRUKER AXS D4 ENDEAVOR. La source de rayonnement est une anticathode de cuivre ($\lambda K_{\alpha 1} = 1,5405$ Å. et $\lambda K_{\alpha 2} = 1,5443$ Å). Les conditions d'acquisitions des diffractogrammes étaient les suivantes : pas de 0,015° entre $2\theta = 10^\circ$ et 100° , temps de comptage 0,13s.

2.2.4 Spectroscopie Infra-rouge (FTIR)

La spectrométrie Infrarouge est une technique de caractérisation permettant de déterminer les liaisons chimiques au sein d'un composé et plus particulièrement les liaisons organiques. Cette technique nécessite de réaliser des pastilles de bromure de potassium (KBr) (matériau transparent dans le domaine de longueurs d'onde Infra-rouge) contenant une petite masse de poudre de CZTS.

Les mesures de spectrométrie Infra-rouge ont été effectuées à l'aide d'un appareil de marque Perkin Elmer modèle 1760-X entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

2.2.5 Spectroscopie d'absorption

La valeur de l'énergie de bande interdite du matériau CZTS a été déterminée par spectroscopie d'absorption. En effet, la "loi" de Tauc [5] permet de relier coefficient d'absorption et énergie de bande interdite selon la formule :

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^m \quad (8)$$

Avec :

α = Coefficient d'absorption

$h\nu$ = Energie des photons

E_g = Energie de bande interdite

B = constante

m = 0,5 pour le cas de transition directe

Ainsi le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ permet de déterminer la valeur de E_g à l'intersection de la tangente à la courbe dans sa partie linéaire et de l'axe des abscisses.

La transmission optique a été mesurée à l'aide d'un spectromètre UV visible Perkin-Elmer LAMBDA 19 dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 200 nm et 1400 nm.

2.2.6 Mesure par électrophorèse

La mobilité électrophorétique est la mobilité qu'acquiert une particule chargée supposée unique lorsqu'elle est soumise à l'action d'un champ électrique uniforme. La formule permettant de déterminer la mobilité est :

$$V = U \|\vec{E}\| \quad (9)$$

Avec :

V = Vitesse électrophorétique en m/s

U = mobilité électrophorétique en $m^2.V^{-1}.s^{-1}$

$\|\vec{E}\|$ = Champ électrique en V/m

Le potentiel ζ est un bon indicateur de la stabilité des suspensions colloïdales. Si le potentiel ζ de particules est élevé (positif ou négatif suivant les cas), les répulsions sont suffisamment importantes pour éviter l'agglomération des particules. Le potentiel ζ ne se mesure pas directement. Il se détermine à partir des valeurs de mobilités électrophorétiques, à l'aide de modèles comme le modèle de Henry [6].

Les mesures de mobilités électrophorétiques ont été réalisées avec la collaboration du Pr Jacques Persello du LPMC-UNICE.

Les mobilités électrophorétiques ont été déterminées à l'aide d'un appareil Malvern Nano ZS90 Analyser. Le champ électrique appliqué est de 30 V/cm. La température est d'environ 25 °C. Les mobilités électrophorétiques ont été mesurées sur des dispersions aqueuses de nanoparticules de CZTS dont la fraction massique était de 5 %. Les cations métalliques condensés en surfaces des particules ont été éliminés par utilisation de résines

cationiques de marque Amberlite IRC 748 resin, (Société Rohm Hass) avec une capacité d'échange de 1,25 eq/L.

2.2.7 Microscopie électronique

2.2.7.1 Microscopie électronique à transmission

Dans la microscopie électronique à transmission, un faisceau d'électrons émis par un canon à électrons est transmis au travers de l'échantillon. Puis ces électrons sont collectés par un détecteur. L'échantillon doit donc être très mince.

Les images ont été réalisées à l'aide d'un appareil JEOL JEM 1100 sous une tension d'accélération de 100 kV.

2.2.7.2 Microscopie électronique à balayage

Un canon à électron accélère un faisceau d'électrons qui balaye la surface des échantillons. Puis les électrons émis par le matériau sont collectés par un détecteur. Suivant le type d'électrons collectés (électrons rétrodiffusés ou secondaires), la MEB permet d'obtenir plusieurs informations. Les images réalisées par collection des électrons rétrodiffusés permettent plus particulièrement de mettre en évidence un contraste chimique. Les images réalisées par collection des électrons secondaires permettent d'obtenir une topographie de la surface de l'échantillon.

Les micrographies de microscopie électroniques à balayage ont été réalisées soit sur un appareil JEOL 6500 soit sur un appareil JEOL 6400. Les images ont été réalisées sous une tension d'accélération des électrons de 20 kV.

2.2.7.3 Microscopie électronique à balayage à effet de champ

La microscopie à effet de champs permet d'obtenir des images de plus grande résolution par rapport à la microscopie à balayage classique. En effet, la source d'électrons est un canon à effet de champs. Ces canons permettent d'obtenir une brillance très largement supérieure et donc une meilleure résolution.

Le microscope utilisé durant ces travaux est un microscope JSM 6700F de marque JEOL.

2.2.8 Analyse chimique par EDX

Couplée à la microscopie électronique, l'analyse EDS/EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) permet de déterminer la composition chimique qualitative et quantitative

d'un échantillon à partir de la mesure des énergies des photons X émis par la zone de l'échantillon bombardée par le faisceau d'électrons.

Les surfaces analysées par EDX sont d'environ $120\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$. La tension d'accélération des électrons est de 20 kV. Sous cette tension, la profondeur de pénétration du faisceau (poire d'interaction) est d'environ $1\ \mu\text{m}$. Le temps de comptage des photons X est de 120 s. Les analyses chimiques présentées dans ce manuscrit sont la moyenne de 3 mesures réalisées de manière aléatoire sur un échantillon.

2.2.9 Photoluminescence et photoluminescence résolue en temps

Par photoluminescence, on met en évidence l'émission spontanée de lumière de la part d'un échantillon après absorption de photons (photo-excitation). Dans le cas des matériaux semi-conducteurs utilisés dans ce travail, le principe consiste à exciter l'échantillon à l'aide d'un laser avec une énergie supérieure à celle de la bande interdite. L'absorption de lumière permet la transition d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction (génération de paires électron-trou). Puis l'électron retourne vers un niveau d'énergie plus faible en émettant des photons. L'émission de lumière durant ce processus est appelée photoluminescence.

Le pic de photoluminescence ne correspond pas à l'énergie de la bande interdite E_g (Figure 25) sauf si le semi-conducteur est idéal. Les défauts chimiques et cristallographiques dans un matériau entraînent la formation de niveaux énergétiques dans la bande interdite. Ainsi, le pic de photoluminescence correspond à la recombinaison entre trous et électrons au sein de ces niveaux. La différence d'énergie entre le seuil d'absorption (E_g) et le pic de photoluminescence est appelée "Stoke shift".

La photoluminescence résolue en temps ou dynamique permet de déterminer le temps de vie des porteurs de charges.

Les courbes de photoluminescence stationnaire et dynamique ont été enregistrées avec la collaboration des Dr Delphine Lagarde, Dr Andrea Balocchi et Pr Xavier Marie du LPCNO.

Le laser utilisé est un laser Titane/Saphir fonctionnant en mode locked. Le temps de pulsation est de 1,2 ps avec une fréquence de répétition de 80 MHz. La longueur d'onde est de 760 nm. La puissance moyenne du laser est d'environ 30 mW avec une taille de faisceau de $100\ \mu\text{m}^2$.

Les mesures de photoluminescence ont été enregistrées soit à l'aide d'une caméra CCD en InGaAs (efficacité quantique entre 60 % et 80 %) soit à l'aide d'une Streak Camera Hamamatsu C 5680 (efficacité quantique de 4 % environ). Les mesures de photoluminescence résolue en temps ont été enregistrées avec la Streak Camera Hamamatsu C 5680. La résolution en temps de cette caméra est d'environ 10 ps.

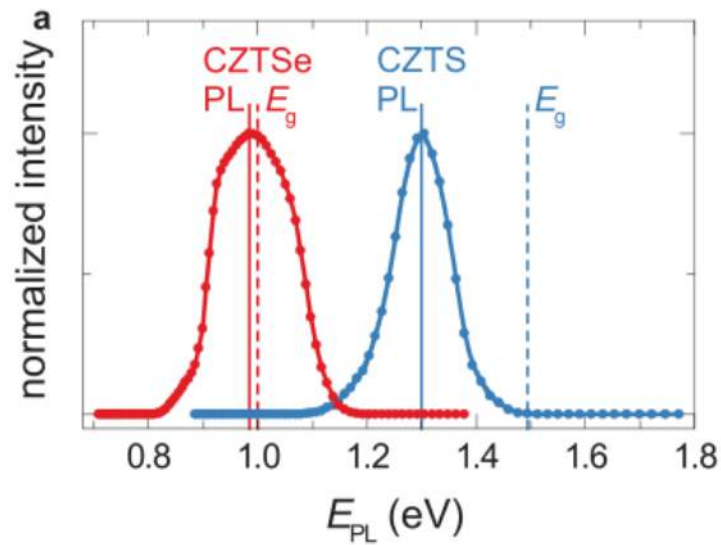


FIGURE 25 – Courbes de photoluminescence à température ambiante de composés CZTSe ($\eta = 11,6\%$) et CZTS [7]

2.2.10 Caractérisation photovoltaïque

Les mesures de $I(V)$ pour permettre la détermination des rendements de conversion des cellules PV ont été réalisées à l'aide d'un banc de caractérisation PV de marque Bentham (modèle PV-300) (Figure 26).

L'ajustement de la puissance lumineuse simulant le spectre solaire pour les mesures sous éclairage (1000 W/m^2) a été réalisé à l'aide d'un pyromètre. Les contacts ont été réalisés à l'aide de 2 pointes.



FIGURE 26 – Banc de caractérisation Bentham PV-300

2.2.11 Analyse EQE

L'efficacité quantique (EQE) est le rapport entre le nombre de porteurs collectés sur le nombre de photons incidents. Il permet de déterminer si l'absorption des photons à une longueur d'onde donnée est réalisée de manière efficace. La figure 27 présente la réponse spectrale d'une cellule à base CZTSSe à 12,6 % [8].

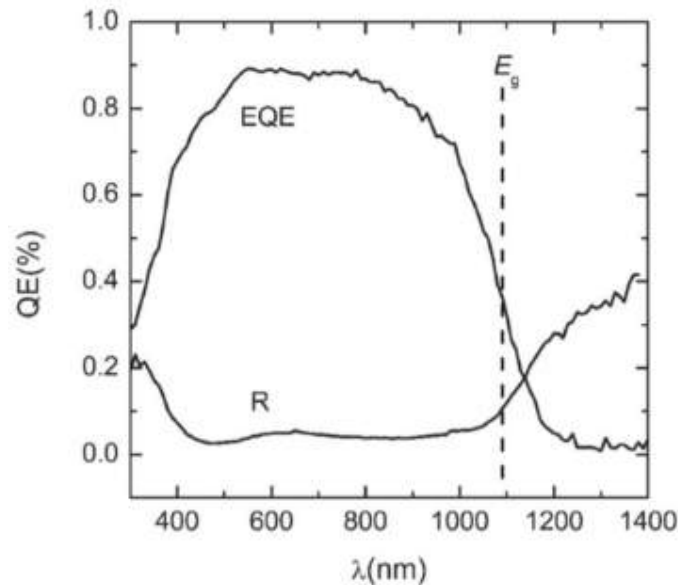


FIGURE 27 – Spectre EQE d'une cellule à 12,6% [8]

Dans ce manuscrit, les mesures d'EQE ont été réalisées en collaboration avec Romain Bodeux de l'IRDEP (Institut de Recherche et de Développement de l'Énergie Photovoltaïque) avec un monochromateur (Spectral Products CM110, Putnam, CT, USA).

Références

- [1] Stephen Brunauer, P. H. Emmett, and Edward Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2) :309–319, 1938.
- [2] Elliott P. Barrett, Leslie G. Joyner, and Paul P. Halenda. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1) :373–380, 1951.
- [3] Mirjana Dimitrievska, Galina Gurieva, Haibing Xie, Alex Carrete, Andreu Cabot, Edgardo Saucedo, Alejandro Pérez-Rodríguez, Susan Schorr, and Victor Izquierdo-Roca. Raman scattering quantitative analysis of the anion chemical composition in kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 628 :464–470, 2015.

- [4] Andrew Fairbrother, Eric García-Hemme, Victor Izquierdo-Roca, Xavier Fontané, Fabián A. Pulgarín-Agudelo, Osvaldo Vigil-Galán, Alejandro Pérez-Rodríguez, and Edgardo Saucedo. Development of a Selective Chemical Etch To Improve the Conversion Efficiency of Zn-Rich $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 134(19) :8018–8021, 2012.
- [5] J. Tauc. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*, 3(1) :37–46, 1968.
- [6] D. C. Henry. The Cataphoresis of Suspended Particles. Part I. The Equation of Cataphoresis. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 133(821) :106–129, 1931.
- [7] Yun Seog Lee, Talia Gershon, Oki Gunawan, Teodor K. Todorov, Tayfun Gokmen, Yudistira Virgus, and Supratik Guha. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin-Film Solar Cells by Thermal Co-evaporation with 11.6% Efficiency and Improved Minority Carrier Diffusion Length. *Advanced Energy Materials*, 5(7) :n/a–n/a, 2015.
- [8] Wei Wang, Mark T. Winkler, Oki Gunawan, Tayfun Gokmen, Teodor K. Todorov, Yu Zhu, and David B. Mitzi. Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Advanced Energy Materials*, 4(7) :n/a–n/a, 2014.

Chapitre 3

Nanoparticules CZTS synthétisées en présence d'un agent structurant gaz

Sommaire

3.1	Introduction	56
3.2	Rappels : Conditions de formation et caractéristiques des nanocristaux de CZTS	56
3.2.1	Conditions expérimentales	56
3.2.2	Caractéristiques des éponges CZTS-KCl-KSCN	57
3.2.3	Morphologie et cristallinité des nanoparticules de CZTS	57
3.3	Identification du gaz généré in-situ et réactions de formation	58
3.4	Cinétique de formation et stabilisation des bulles de gaz au sein du sel fondu	60
3.5	Rôle primordial des premières étapes de nucléation-croissance	61
3.6	Une formation de CZTS solide texturée par un gaz	62
3.7	Des nanoparticules de CZTS possédant des surfaces polaires	66
3.8	Propriétés optoélectroniques des nanocristaux de CZTS	67
3.9	Conclusion	68
	Références	68

3.1 Introduction

La mise en œuvre de films par voie liquide (ou procédé encres) nécessite dans un premier temps la synthèse de nanoparticules ou de colloïdes qui sont ultérieurement dispersés dans un solvant permettant la réalisation de films minces. Plusieurs synthèses de nanoparticules de CZTS [1] ou de composés binaires (CZ, ZT, CT) [2] ou ternaires tels que CTS [3] ont déjà été décrites dans la littérature et mentionnées dans le chapitre 1. Rappelons que les meilleurs rendements de cellules solaires CZTS ont été obtenus à ce jour lors de mise en œuvre par voie liquide démontrant le potentiel de ce procédé de mise en forme. Néanmoins, ces synthèses mettent en œuvre des solvants toxiques ou coûteux tels que l'hydrazine ou encore l'oleyl-amine.

Dans ce chapitre, nous décrivons une synthèse haute température en milieu sel fondu pour l'obtention de nanoparticules de CZTS dispersables en solvant polaire tels que l'eau ou les alcools. Cette synthèse de nanoparticules CZTS, réalisée en présence d'un agent texturant gaz, a été développée par Oana Zaberca [4]. L'objectif de ce chapitre est une étude approfondie des mécanismes de formation de nano cristaux solides en présence d'un agent texturant gaz. Cette étude ayant pour objectif de mieux préciser les paramètres clés permettant le contrôle de la taille des nano cristaux et leur état d'agrégation.

3.2 Rappels : Conditions de formation et caractéristiques des nanocristaux de CZTS

3.2.1 Conditions expérimentales

La synthèse de nanocristaux de CZTS est réalisée à partir de sels métalliques chlorure de cuivre(I) (CuCl), de zinc(II) (ZnCl_2), d'étain(IV) ($\text{SnCl}_4, 5\text{H}_2\text{O}$) et de thiocyanate de potassium (KSCN) comme décrit dans le chapitre Techniques expérimentales (Chapitre 2). Dans ce chapitre, les rapports molaires étudiés sont $(\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Sn}:\text{KSCN}) = (2:1.0:1:r)$ où r varie entre 7,5 et 30. Puis le mélange réactionnel est placé dans un four sous azote pour traitements thermiques. Un premier palier de 3h à 150 °C est mis en œuvre pour éliminer les traces d'éthanol. Les températures des traitements thermiques varient entre 300 °C et 400 °C pour des durées de 1 min à 32 h. Un produit sous forme d'éponge solide développant une forte porosité est récupéré. Un lavage à l'eau permet l'élimination des sels KSCN et du KCl issus de la réaction. Le solide CZTS est récupéré sous forme de poudre agrégée après un lavage final à l'alcool et séchage à l'air à température ambiante. Une dispersion de nanocristaux de CZTS est obtenue après broyage par attrition en milieu alcool puis sélection par centrifugation (4 500 rpm) ou ultracentrifugation (6 000 rpm ou

8 000 rpm).

3.2.2 Caractéristiques des éponges CZTS-KCl-KSCN

Après traitement thermique et refroidissement du milieu réactionnel, une forte augmentation de volume est observée. Les traitements thermiques entraînent la formation d'éponges composées de KSCN-KCl-CZTS présentant une forte porosité. En effet, des bulles de taille variant entre $0,5 \mu\text{m}$ à $400 \mu\text{m}$ sont observées par MEB (Figure 28). Cette forte porosité observée suggère la formation-in situ d'un gaz entraînant la formation de ces éponges.

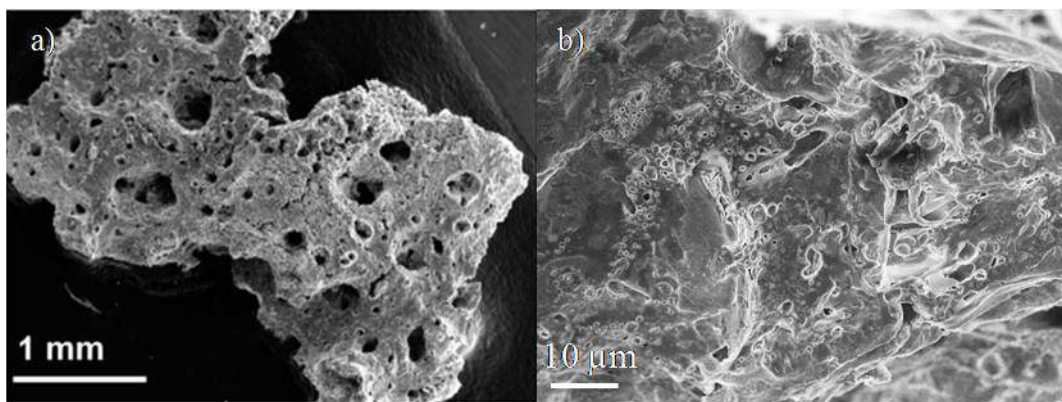


FIGURE 28 – Micrographies MEB de a) Faible grossissement montrant un fragment d'éponges présentant de nombreux pores de taille d_p , $50 \mu\text{m} < d_p < 400 \mu\text{m}$ b) porosité à fort grossissement, $500 \text{ nm} < d_p < 15 \mu\text{m}$

3.2.3 Morphologie et cristallinité des nanoparticules de CZTS

Après élimination du sel fondu résiduel (KSCN-KCl) et broyage par attrition, des nanoparticules de CZTS de taille de l'ordre de 30 nm très bien individualisées sont obtenues (Figure 29). La formation d'éponge durant le traitement thermique permet de limiter les phénomènes d'agrégation et de grossissement ce qui permet l'obtention de particules de taille nanométrique.

Par ailleurs, la morphologie éponge très poreuse, permet l'obtention de particules hautement cristallisées, cette cristallisation s'opérant lors du palier haute température comme le met en évidence l'étude Raman sur les poudres obtenues après différents temps de palier (figure 30). En effet, pour des temps de palier croissants, le pic principal à 336 cm^{-1} correspondant au mode de vibration A1 du CZTS est de plus en plus intense avec diminution de la largeur à mi-hauteur montrant un ordre à courte distance de plus en plus important.

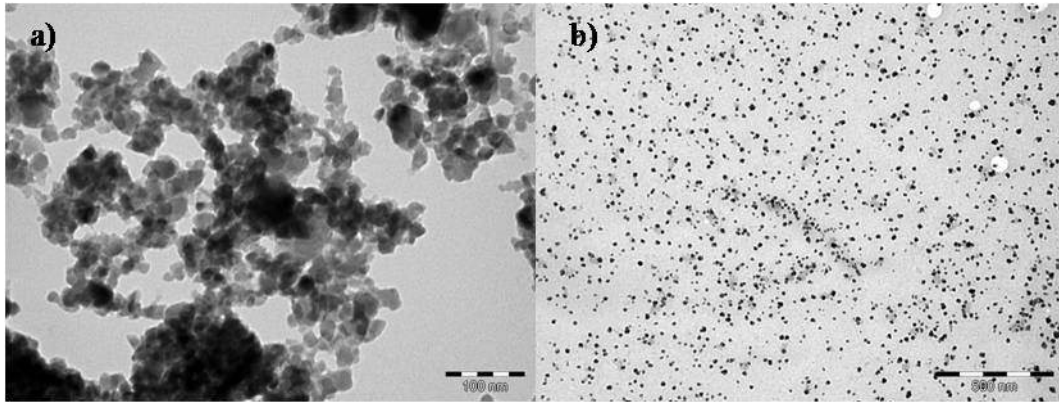


FIGURE 29 – Micrographies MET de nanocristaux de CZTS a) avant fragmentation b) après fragmentation

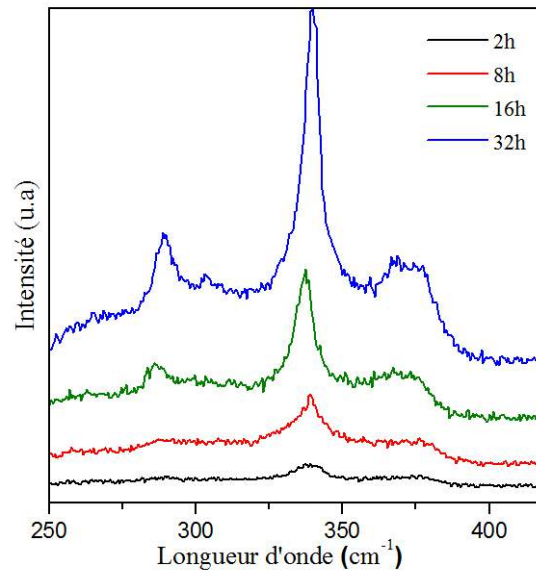


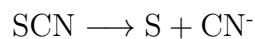
FIGURE 30 – Spectres RAMAN montrant une augmentation de l'ordre à courte distance en fonction du temps de palier à 400 °C pour $r = 20$

3.3 Identification du gaz généré in-situ et réactions de formation

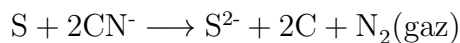
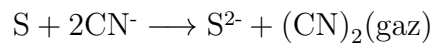
Dans une expérience test, aucune expansion de volume n'est observée lors de la formation de cristaux de CZTS avec utilisation de matières premières oxydes, de manière cohérente avec la réaction suivante [5] :



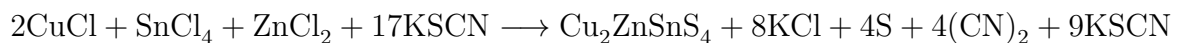
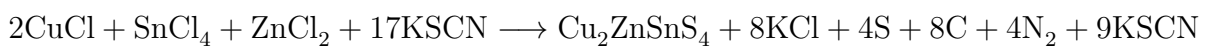
démontrant le rôle primordial des sels métalliques chlorures mis en œuvre lors de la formation des nanocristaux CZTS. L'analyse chimique des sous-produits de la réaction révèle une quantité d'anions chlorures sensiblement identique à celle mise en œuvre initialement, démontrant que la formation des éponges n'a pas pour origine l'oxydation des ions chlorures en chlore gazeux. Des essais de décomposition du KSCN seul par traitement thermique en température n'ont pas entraîné d'augmentation de volume, montrant qu'il n'y a pas de formation de gaz. De plus, la température de formation des éponges est d'environ 325 °C, correspondant sensiblement à celle de formation du composé CZTS cristallisé, suggérant une génération in situ du gaz associée à la formation d'anions sulfures au sein du milieu réactionnel. Toutes ces observations montrent que la formation d'éponges et donc la génération de gaz est associée à la précipitation du CZTS dans le milieu sel fondu. Ces divers résultats nous ont amené à proposer la filière réactionnelle suivante concernant la formation in situ du gaz. Dans un premier temps, la décomposition thermique de l'anion SCN⁻ avec formation de soufre a lieu à une température T > 275 °C comme reportée dans la littérature [6].



Puis, l'anion S²⁻ nécessaire à la précipitation des cristaux de CZTS se forme suivant les réactions d'oxydo-réductions [6] :



Les réactions chimiques de formation du CZTS peuvent ainsi s'écrire :



3.4 Cinétique de formation et stabilisation des bulles de gaz au sein du sel fondu

Par MEB, sur les éponges de KCl-KSCN-CZTS, de nombreux pores sont observables possédant des taille variant du millimètre à une centaine de nanomètres (figure 28). Ces observations indiquent que les bulles sont piégées et stabilisées au sein de l'éponge durant le palier permettant la cristallisation des cristaux de CZTS ainsi que durant le refroidissement.

Nous avons précisé la cinétique de formation des bulles à 400 °C dans le cas de la synthèse d'une éponge développant une forte expansion de volume ((Cu⁺ : Zn²⁺ : Sn⁴⁺ : SCN⁻) mole = (2 : 1 : 1 : r) , v = 6,3 °C/min). Des expériences à temps de palier de traitement thermique variables ont été réalisées. Par comparaison des éponges obtenues après les premières étapes de nucléation-croissance (400 °C, 15 min de palier), une très faible variation du volume des éponges a été déterminée sur les éponges après murissement à des temps de palier plus longs et variables (1h, 6 h et 16h de palier à 400 °C) (Figure 31).

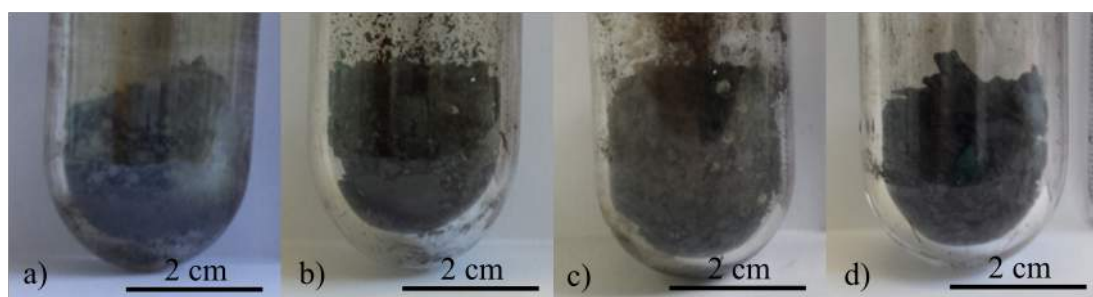


FIGURE 31 – Volumes d'éponges déterminés pour différents temps de cristallisation a) 15 min b) 1h c) 6h d) 16h

Afin d'évaluer l'importance du dégagement gazeux lors de l'étape de murissement à 400 °C, une manipulation réalisée dans des conditions identiques, mais comportant une étape de dégazage des bulles après 1 min de palier à 400 °C par maintien sous vide primaire, a révélé une diminution du volume final de l'éponge d'environ 50% (Figure 32). Ainsi, ce résultat est cohérent avec le schéma réactionnel proposé pour la génération in situ de gaz, activé par la formation d'anions S²⁻ et la précipitation du CZTS. Ces diverses observations montrent une formation des bulles en quantité importante lors des premières étapes de nucléation-croissance et leur stabilisation au sein du milieu sels fondus, suggérant par ailleurs une faible coalescence de ces bulles lors du murissement.

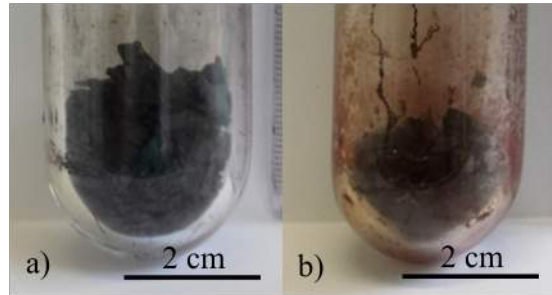


FIGURE 32 – Volumes d'éponges déterminés suivant un profil thermique a) ne comportant pas d'étape de mise sous vide b) comportant une étape sous vide primaire après 1 min de palier à 400 °C

3.5 Rôle primordial des premières étapes de nucléation-croissance

Pour bien comprendre le rôle clef de l'étape de nucléation/croissance, plusieurs expériences ont été menées. Dans un premier temps, des essais ont été réalisés à nombre de moles de CZTS constant, avec une vitesse de montée v en température variable ($0,5 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1} < v < 3 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) et temps de palier de 1 min à 400 °C. En théorie le volume de gaz est attendu constant car le nombre de moles de CZTS est identique dans la série d'expériences. Cependant, l'examen du volume d'éponge généré montre que ce dernier augmente avec la vitesse de montée en température (figure 33). En effet, un volume 1,5 fois supérieur est déterminé pour les éponges élaborées avec $v = 3 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ comparé au volume d'éponges mesuré à $v = 1 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Ces échantillons préparés dans des conditions de sursaturation élevées, correspondant à la formation d'un plus grand nombre de nucléis de CZTS, possèdent également une plus grande proportion de bulles de faible taille, mise en évidence par porosité Hg et par microscopie MEB FEG.

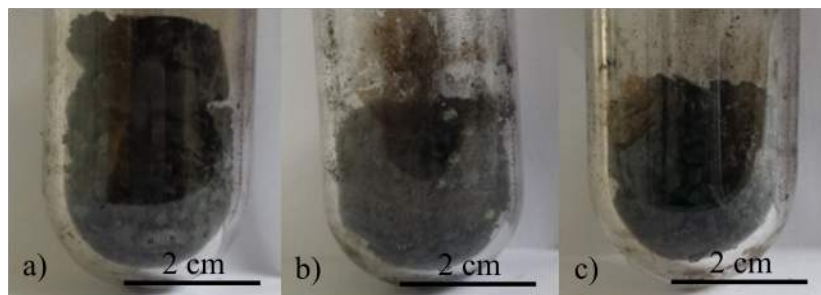


FIGURE 33 – volumes d'éponges déterminés pour différentes montées en température a) $3 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ b) $1,5 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ c) $1 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ après $t = 1 \text{ min}$

Une autre série d'expériences est réalisée à nombre de moles constant mais à plus forte dilution en KSCN ($r = \frac{KSCN}{Zn}$, plus élevé). Le temps de palier à 400 °C est limité

à 1 min. Le volume de meringue augmente avec l'augmentation de la quantité de KSCN introduite initialement. Dans ce cas, cet accroissement du volume des éponges a pour origine un dégagement gazeux plus important associé à la formation d'anions S^{2-} en plus forte concentration, nécessaire à la précipitation du CZTS.

Dans ces deux séries de manipulations, les fortes variations enregistrées sur les volumes d'éponges après les premières étapes de nucléation-croissance sont conservées après l'étape de murissement en température (figure 34), confirmant le rôle primordial des premières étapes de nucléation croissance sur le contrôle des caractéristiques de l'éponge finale .

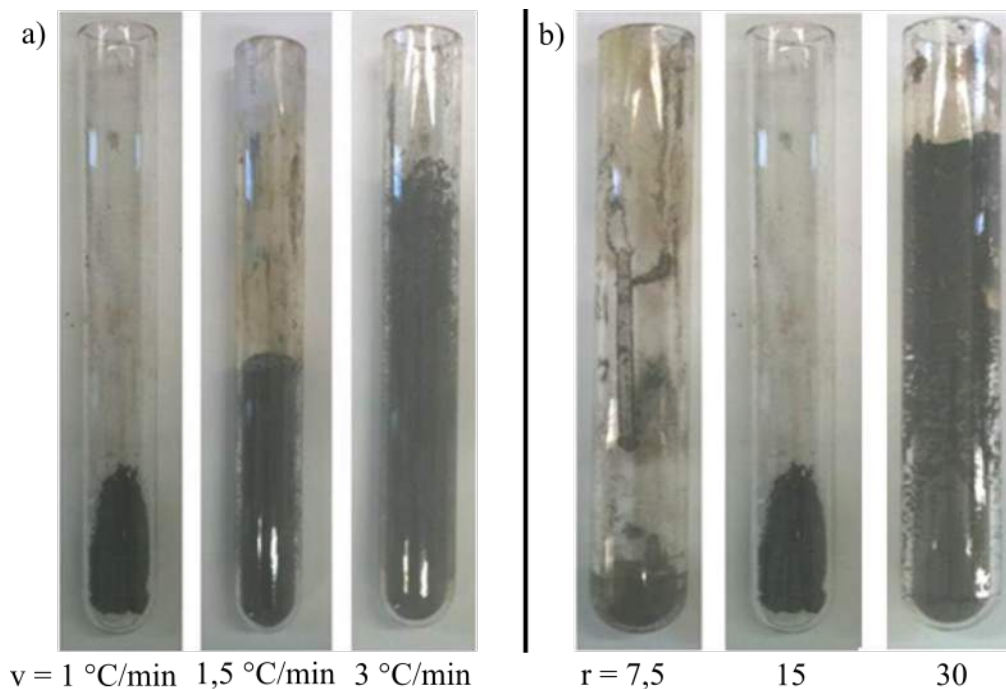


FIGURE 34 – Volumes d'éponges déterminés a) pour différentes montées en température b) pour différentes valeurs de r après 16h de palier en température

3.6 Une formation de CZTS solide texturée par un gaz

Le contrôle des caractéristiques des éponges est obtenu durant les premières étapes de la précipitation du CZTS soit par variation de la vitesse de nucléation soit par précipitation en milieu dilué des nanocristaux de CZTS. La caractérisation approfondie des éponges de CZTS-KSCN-KCl par porosimétrie Hg révèle que les échantillons à très forte expansion de volume possèdent également un grand volume de pores submicroniques ($D < 1,5 \mu\text{m}$) dont la fraction volumique peut atteindre jusqu'à 45% (Tableau 8).

Tableau 8 – Propriétés des éponges et nanoparticules de CZTS déterminées par porosité mercure et mesure BET

		$v = 1 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$			$v = 3 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
		$r = 7,5$	$r = 15$	$r = 20$	$r = 20$
Eponges	$V_p \text{ (cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	0,35	0,55	0,70	0,70
	Φ_V	0,35	0,41	0,45	0,45
	$D_{pores} \text{ (}\mu\text{m)}$	1,5	1,2	1	1
Agrégats CZTS	$V_p \text{ (cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	0,02	0,08	0,14	0,265
	Φ_V	0,09	0,28	0,40	0,56
	$SS \text{ (m}^2\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	3	16	36	58
	$D \text{ (nm)}$	30	30	30	30

De manière intéressante, ces échantillons possèdent également la plus forte proportion de pores submicroniques en considérant la population globale de pores (Figure 35).

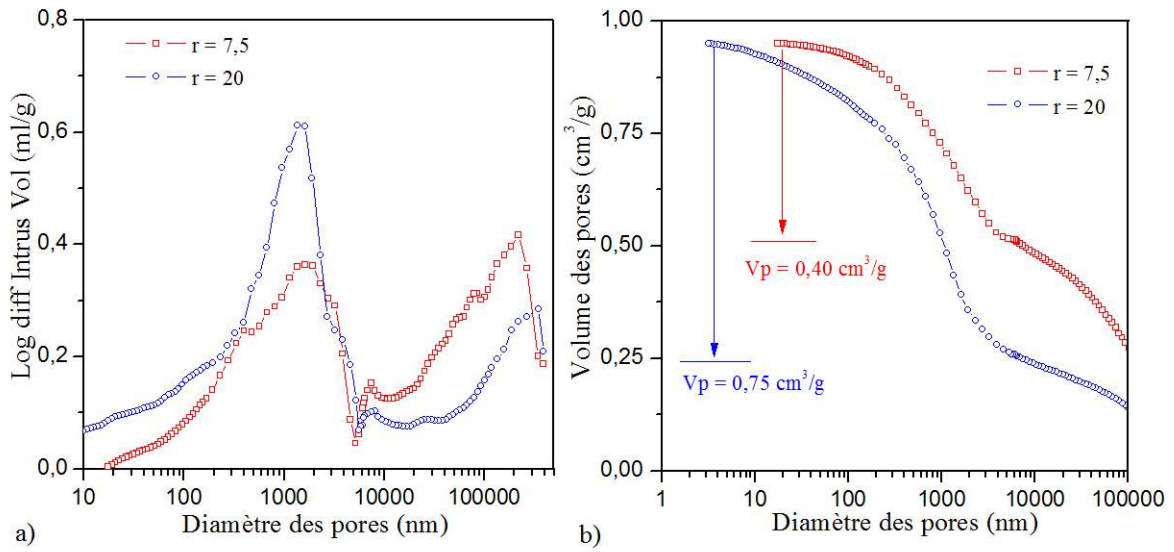


FIGURE 35 – a) Dérivée du volume d'intrusion des pores en fonction de leur diamètre b) volume total des pores de taille d_p , $1 \text{ nm} < d_p < 100 \text{ }\mu\text{m}$

Dans le cas d'échantillons préparés en régime de sursaturation élevé, les fortes expansions de volumes peuvent ainsi être attribuées à la formation simultanée d'un grand nombre de nucléis de CZTS, parallèlement à la génération d'un grand nombre de bulles de très faible taille. En effet, les bulles possédant une faible cinétique de croissance et de coalescence dans le KSCN fondu comme montré précédemment, des bulles de très faible taille produisent ultérieurement une plus forte proportion de pores de taille submicroniques. Concernant la série d'échantillons obtenus en milieu dilué, les fortes expansions

de volume observées résultent probablement d'une fraction volumique de bulles plus importante générée au voisinage des nucléis de CZTS. Dans ce dernier cas, la coalescence des bulles est vraisemblablement retardée à cause d'une forte distance inter-nucléis.

Dans ces deux séries d'expériences, les expansions fortes des volumes d'éponges observées peuvent être attribuées à la génération simultanée d'une forte fraction volumique de bulles de très faible taille dans le voisinage proche des nucléis de CZTS.

Après élimination des sous-produits KCl et KSCN, une étude BET (Figure 36) montre que les agrégats de CZTS préparés à partir d'une série d'éponges présentant des expansions de volume de plus en plus élevées développent des volumes poreux, dans le domaine nanométrique, de plus en plus importants. Une comparaison des volumes BET d'agrégats de CZTS obtenus à partir d'éponges préparées à diverses vitesses de nucléation ou à diverses dilutions en sels métalliques (fortes valeurs de r) est donnée aux figures 36a et 36b. Ces résultats de porosité sont confirmés par des mesures de surface spécifique. Une augmentation de la surface spécifique est observée pour les agrégats de CZTS issus des éponges synthétisées à forte sursaturation ($36 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour $v = 1 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ et $58 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour $v = 3 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$). De même, les surfaces spécifiques des agrégats de CZTS élaborés en concentration en sels métalliques variables augmentent fortement avec la dilution r (3, 16, $36 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour respectivement $r = 7,5, 15, 20$) (Tableau 8).

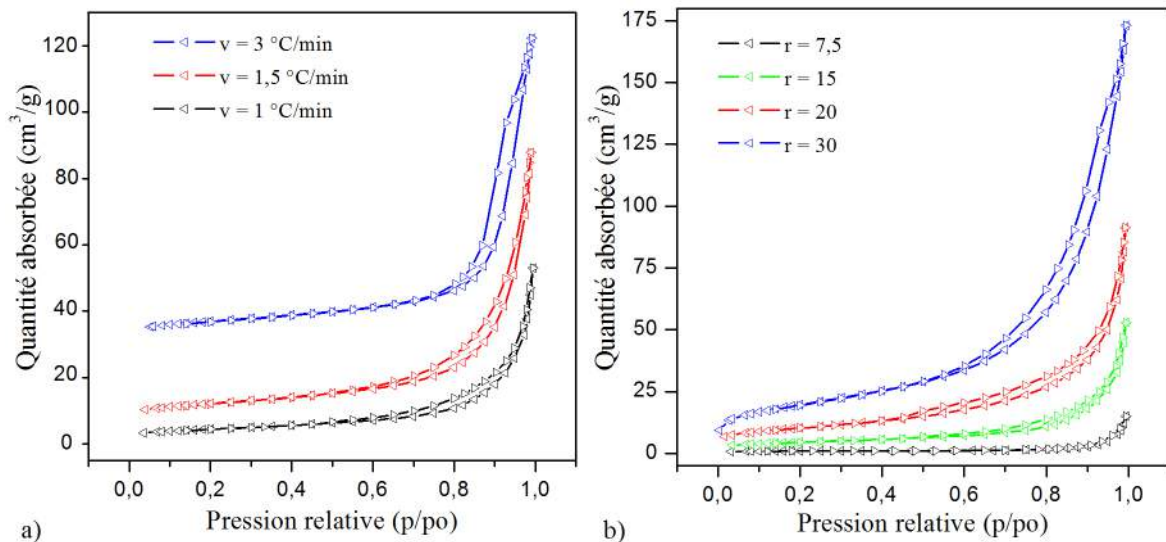


FIGURE 36 – Isothermes d'adsorption d'agrégats de CZTS après élimination du KSCN-KCl a) en fonction de la vitesse de montée b) en fonction de r

Dans ces deux séries d'expériences, des agrégats fortement poreux de CZTS possédant des volumes nano poreux jusqu'à 56 % ont été obtenus à partir d'éponges CZTS-KSCN-KCl possédant les volumes poreux les plus élevés. Ces résultats mettent en évidence que

l'architecture poreuse des agrégats de CZTS est fortement dépendante de la fraction volumique des bulles de gaz de taille submicronique formées au sein du sel fondu.

Par injection de gaz dans un sel fondu, les bulles possèdent généralement des tailles globalement millimétrique [7]. Dans notre procédé, la majorité des bulles sont de taille micronique (Figure 37a). Cette taille de bulles inférieure à celle reportée dans la littérature ainsi que leur morphologie ellipsoïdale observable sur nos éponges révèle une cinétique de croissance des bulles très lente favorisant leur stabilisation dans le milieu réactionnel.

Cette stabilisation des bulles trouve probablement son origine de la présence d'une forte interaction entre les bulles de gaz et les surface de nanocristaux de CZTS. En effet, les micrographies MEB-FEG à fort grossissement enregistrées sur les éponges de KSCN-KCl-CZTS montrent clairement en périphérie des pores, parallèlement à des interfaces gaz/KSCN, la présence d'interfaces gaz/CZTS (Figure 37b). Nous pouvons ainsi proposer que ces nanocristaux de CZTS agissent comme des surfactants solides dans le milieu KSCN fondu, stabilisant les bulles de gaz au sein du sel fondu de manière identique aux particules solides inorganiques connues pour stabiliser des gouttes liquides dans les émulsions biphasiques [8] [9].

Toutes ces observations montrent que les caractéristiques des agrégats de CZTS, en particulier sa porosité, peuvent être contrôlées par l'agent structurant gaz notamment par le réglage fin de la taille et de la fraction volumique des bulles de gaz générées dans le proche voisinage des nucléis de CZTS.

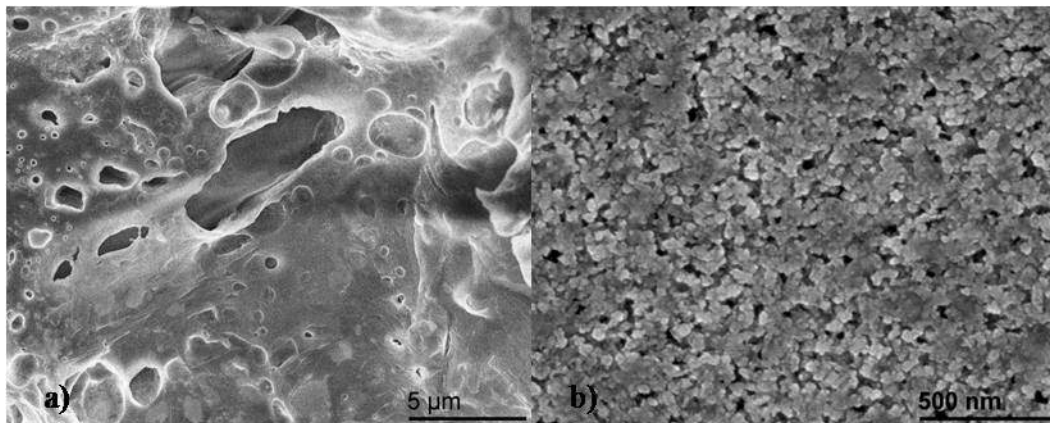


FIGURE 37 – Micrographies MEB montrant a) des pores de morphologie ellipsoïdale présents dans les éponges de KSCN-KCl-CZTS b) des interfaces CZTS/gaz au sein des éponges de KSCN- KCl-CZTS

3.7 Des nanoparticules de CZTS possédant des surfaces polaires

La présence de motifs SCN^- a pu être mise en évidence par spectroscopie infra-rouge. Sur les nanoparticules de CZTS après lavage, broyage et sélection. En effet, les raies intenses observées à 1630 cm^{-1} et 1110 cm^{-1} sont attribuables respectivement aux vibrations de liaisons $\text{C}=\text{S}$ et $\text{C}=\text{N}$ (Figure 38). Notons néanmoins que les pics généralement observés pour le KSCN pur visibles dans les régions ($2000 - 2200\text{ cm}^{-1}$) et ($700 - 750\text{ cm}^{-1}$) montrent une très faible intensité pour nos échantillons de CZTS.

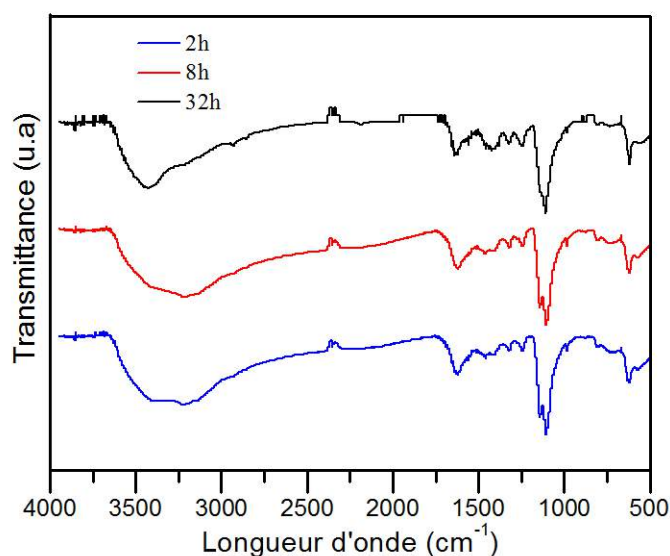


FIGURE 38 – Spectres Infra-rouge de nanoparticules de CZTS pour plusieurs temps de synthèse ($r=20$)

Ces motifs SCN^- vraisemblablement localisés en surface des nanocristaux peuvent être facilement éliminés par simple échange de ligands en présence d'une solution concentrée d'anions S^{2-} générant ainsi des nanocristaux de CZTS à surface polaire.

Notre procédé de synthèse haute température mettant en œuvre un agent structurant gaz offre ainsi l'avantage de produire des dispersions de nano-cristaux de CZTS dispersables en milieu eau et alcool. Ces encres de nanoparticules en solvant polaire sont par ailleurs obtenues avec mise en œuvre d'une source de sulfure peu coûteuse, l'anion SCN^- comparativement aux voies décrites dans la littérature à base de motifs organiques complexes.

De plus, la forte stabilité des dispersions, mise en évidence par de fortes valeurs de potentiel zêta indiquant des fortes interactions inter-nanoparticules répulsives, a été mise à profit pour élaborer des sélections de taille par ultracentrifugation jusqu'à des vitesses de l'ordre de $16\,000\text{ rpm}$.

3.8 Propriétés optoélectroniques des nanocristaux de CZTS

Les propriétés optoélectroniques ont été déterminées par absorption, photoluminescence et photoluminescence résolue temps après calcination sous pression partielle de soufre à 550 °C. L'énergie de la bande interdite (gap) à température ambiante déterminée par absorption est d'environ 1,5 eV (Figure 39 courbe rouge). Cette valeur est très proche des valeurs reportées dans la littérature [10]. A 300 K, le pic d'émission de photoluminescence se situe à 1,315 eV. Cette valeur est largement plus faible que la l'énergie de la bande interdite (Stoke shift de 185 meV) montrant que les recombinaisons radiatives principales ne semblent pas être entre électrons et trous libres (recombinaison bande à bande) mais dominés par des émissions de types bande à défauts ou entre défauts. Cette valeur d'énergie de photoluminescence est en accord avec la littérature. En effet, une énergie de photoluminescence de 1,3 eV a été mesurée sur un matériau CZTS élaboré par co-évaporation [11].

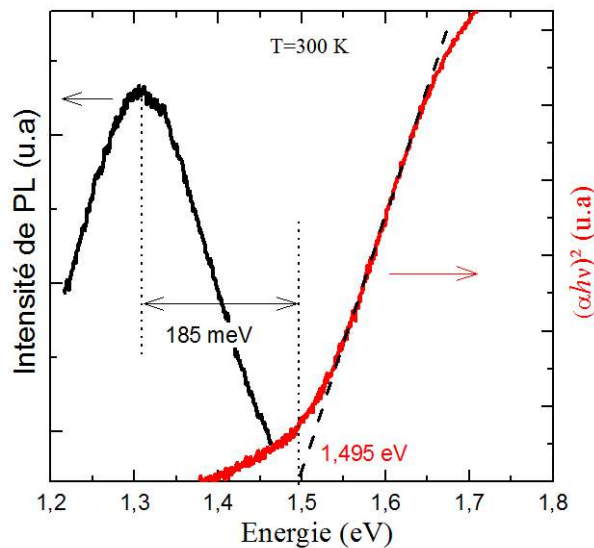


FIGURE 39 – Spectre de photoluminescence et spectre d'absorption à $T = 300$ K après recuit à 550 °C sous pression partielle de soufre. La différence d'énergie (Stokes shift) entre l'énergie de transition de photoluminescence et le seuil d'absorption (gap) est de 185 meV

L'augmentation de l'énergie de transition de photoluminescence en fonction de la température de 1,28 eV à 15 K à 1,33 eV à 200 K (Figure 40a) est caractéristique d'une recombinaison type Donneur-Accepteur (DAP). Ceci est cohérent avec les longs temps de déclin à basse température (> 5 ns à 15 K) (Figure 40b). Au-delà de 200 K, l'énergie de la bande interdite diminue avec la température indiquant probablement l'ionisation thermique des

défauts participants aux recombinaisons de type DAP. L'intensité de photoluminescence à 300 K démontre des propriétés optoélectroniques intéressantes pour la réalisation de films absorbants à partir de nos nanocristaux de CZTS .

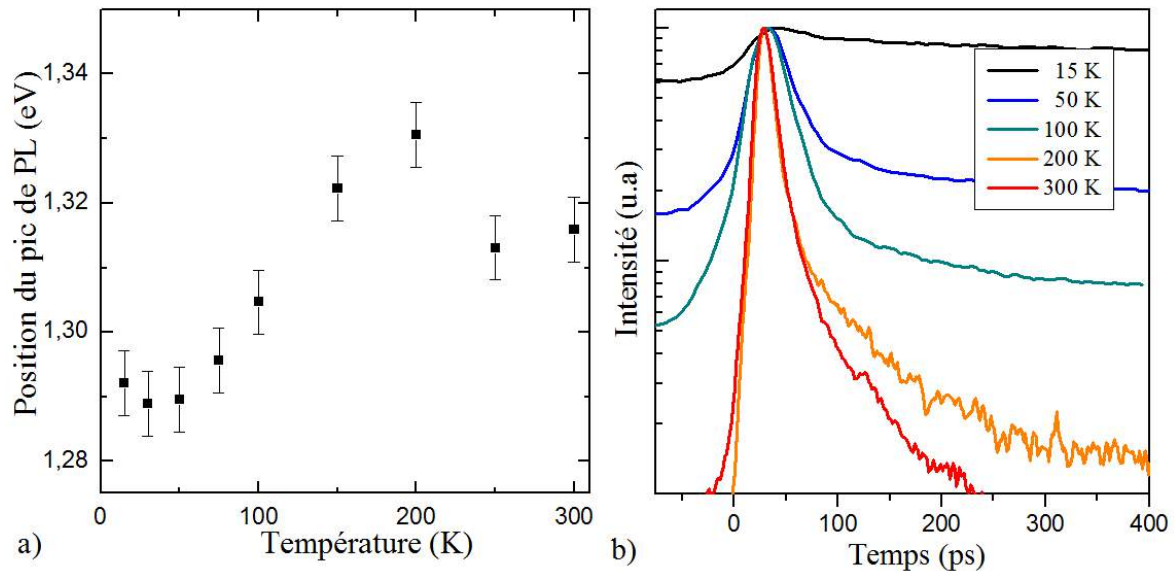


FIGURE 40 – a) Energie de transition de photoluminescence déterminée en fonction de la température b) Photoluminescence dynamique, mesurée au pic spectral d'émission, déterminée en fonction de la température

3.9 Conclusion

Un procédé de synthèse en température (400 °C) mettant en œuvre un agent structurant gaz permet l'obtention de nanoparticules CZTS de 30 nm fortement cristallisées. La stabilisation des bulles de gaz générées in situ est obtenue via des interactions gaz/surfaces de nanocristaux de CZTS. Le rôle de l'agent structurant gaz est de contrôler la porosité de l'agrégat de CZTS. De plus, l'agent texturant gaz facilite la cristallisation du nanocristal de CZTS tout en préservant sa taille nanométrique. Couplé à un échange de ligand, notre procédé permet la préparation de nanocristaux possédant un cœur fortement cristallisé et développant des surfaces polaires.

Références

- [1] Qijie Guo, Hugh W. Hillhouse, and Rakesh Agrawal. Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystal Ink and Its Use for Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(33) :11672–11673, 2009.

- [2] Teodor K. Todorov, Kathleen B. Reuter, and David B. Mitzi. High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber. *Advanced Materials*, 22(20) :E156–E159, 2010.
- [3] Yanyan Cao, Michael S. Denny, Jonathan V. Caspar, William E. Farneth, Qijie Guo, Alex S. Ionkin, Lynda K. Johnson, Meijun Lu, Irina Malajovich, Daniela Radu, H. David Rosenfeld, Kaushik Roy Choudhury, and Wei Wu. High-Efficiency Solution-Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ Thin-Film Solar Cells Prepared from Binary and Ternary Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 134(38) :15644–15647, 2012.
- [4] Oana Zaberca. *Nanomatériaux pour application photovoltaïque*. Thèse, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2012.
- [5] P. Bohac, V. Tanner, and A. Gaeumann. Crystallization of Sulphides in KSCN Melts. *Crystal Research and Technology*, 17(6) :717–722, 1982.
- [6] Alain Eluard and Bernard Tremillon. Propriétés chimiques et électrochimiques en solution dans le thiocyanate de potassium fondu : Formation de complexes cyanure. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 13(3) :208–226, 1967.
- [7] Supathorn Phongikaroon, Ryan W. Bezzant, and Michael F. Simpson. Measurements and analysis of oxygen bubble distributions in LiCl-KCl molten salt. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(3) :418–425, 2013.
- [8] Shan Jiang, Qian Chen, Mukta Tripathy, Erik Luijten, Kenneth S. Schweizer, and Steve Granick. Janus Particle Synthesis and Assembly. *Advanced Materials*, 22(10) :1060–1071, 2010.
- [9] Bum Jun Park and Daeyeon Lee. Equilibrium orientation of nonspherical Janus particles at fluid-fluid interfaces. *ACS nano*, 6(1) :782–790, 2012.
- [10] K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S. J. Chey, N. A. Bojarczuk, D. Mitzi, and S. Guha. Thermally evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells. *Applied Physics Letters*, 97(14) :143508, 2010.
- [11] Yun Seog Lee, Talia Gershon, Oki Gunawan, Teodor K. Todorov, Tayfun Gokmen, Yudistira Virgus, and Supratik Guha. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin-Film Solar Cells by Thermal Co-evaporation with 11.6% Efficiency and Improved Minority Carrier Diffusion Length. *Advanced Energy Materials*, 5(7) :n/a–n/a, 2015.

Chapitre 4

Caractérisation des sites de surface de nanoparticules de CZTS en dispersion dans l'eau et mise en forme de films minces

Sommaire

4.1	Introduction	73
4.2	Caractérisations des sites de surfaces de nanoparticules de CZTS dispersées dans l'eau en milieu basique	73
4.2.1	Les différentes sites de surfaces possibles	73
4.2.2	Mobilité électrophorétique et potentiel zêta en fonction du pH	74
4.2.2.1	Mobilité électrophorétique et potentiel zêta de nanoparticules CZTS dispersées dans l'eau pré traitées par des résines cationiques	74
4.2.2.2	Mobilité électrophorétique et potentiel zêta de nanoparticules CZTS dispersées dans l'eau pré traitées par une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	75
4.2.2.3	Conclusion	76
4.2.3	Charge effective et nombre moyen de sites par nm^2 : Rôle de la nature du contre-ion associé à la base	76
4.2.3.1	Mobilité électrophorétique et charge effective des particules de CZTS en fonction de la taille des ions condensés	76

4.2.3.2	Détermination du nombre moyen de sites chargés par nm^2 sur les particules de CZTS et comparaison avec des valeurs reportées dans la littérature sur des surfaces de type oxyde	78
4.3	Mise en forme de films minces à partir de dispersions totalement aqueuses de nanoparticules de CZTS	80
4.3.1	Détermination de l'épaisseur critique de fissuration	80
4.3.2	Epaisseur maximale en fonction de l'épaisseur des couches . . .	82
4.3.3	Influence de la taille des nanoparticules de CZTS sur l'épaisseur finale du film en cru	85
4.4	Conclusion	86
	Références	87

4.1 Introduction

Le développement d'un procédé de mise en forme de films de nanocristaux de CZTS sous atmosphère air et en milieu aqueux est conditionné à la non-dégradation des surfaces de CZTS. Divers travaux ayant déjà montré l'évolution possible des surfaces de nanocristaux de CZTS par oxydation, nous avons cherché à identifier la nature des sites de surface des nanocristaux de CZTS après manipulation à l'air libre et en milieu aqueux très basique. Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats d'une caractérisation approfondie in-situ des sites de surface, réalisée par mesures de mobilité électrophorétique.

L'un des principaux challenges de la mise en forme des films par impression d'encres est d'éviter la formation de fissures, générant ultérieurement des courts-circuits rédhibitoires au sein de la cellule. En effet, les contraintes capillaires générées lors du séchage d'un film s'avèrent plus importantes lorsque les particules sont de faible taille et en présence d'eau, solvant présentant la tension de surface la plus élevée (73 mJ.m^{-2}).

Ce travail sera réalisé sur les nanocristaux synthétisés par procédé haute température en milieu KSCN fondu. Ces nanocristaux possédant une taille de 30 nm sont utilisés comme système modèle, et développent une forte cristallinité et une surface polaire comme détaillé précédemment.

4.2 Caractérisations des sites de surfaces de nanoparticules de CZTS dispersées dans l'eau en milieu basique

Le développement d'un procédé de mise en forme tout aqueux est conditionné à la non-dégradation des surfaces sulfures des nanoparticules de CZTS en dispersion en milieu aqueux basique. En effet, l'oxydation des surfaces de nanoparticules de CZTS peut inhiber les phénomènes de frittage et de croissance des grains [1]. De plus, l'oxydation à l'air du CZTS a déjà été démontrée suggérant que le CZTS est un matériau s'oxydant relativement rapidement [2]. Des travaux antérieurs ont montré que les caractérisations électrophorétiques sont particulièrement adaptées à l'identification des sites de surface [3]. En effet, ces caractérisations après mise en œuvre de traitements de surface appropriés, peuvent permettre de différencier des surfaces de nature sulfure ou oxyde.

4.2.1 Les différentes sites de surfaces possibles

La structure de CZTS contient les 4 éléments soufre, cuivre, zinc, étain. Citons quelques différents sites de surface possibles :

1. $-\text{Zn-SH}$, $-\text{Zn-S}^-$, $-\text{Zn} - \text{SH}_2^+$ (ZnS pH du point isoélectrique $\text{pH}_{\text{iep}} = 1,8$ [4])
2. $\equiv \text{Sn-SH}$, $\equiv \text{Sn-S}^-$, $\equiv \text{Sn} - \text{SH}_2^+$ (SnS_2 $\text{pH}_{\text{iep}} = 1,2$ [4])

Les autres possibilités à considérer sont :

L'oxydation des surfaces des nanoparticules au contact de l'eau :

1. $-\text{Zn-OH}$, $-\text{Zn-O}^-$, $-\text{Zn} - \text{OH}_2^+$ (ZnO $\text{pH}_{\text{iep}} = 9,5$ [5])
2. $\equiv \text{Sn-OH}$, $\equiv \text{Sn-O}^-$, $\equiv \text{Sn} - \text{OH}_2^+$ (SnO_2 $\text{pH}_{\text{iep}} = 4,0$ [6])

Une complexation des cations métalliques par des anions SCN^- issus de la synthèse des nanoparticules de CZTS :

1. $-\text{Zn}(\text{SCN})$, $-\text{Zn}(\text{SCN})_2^-$
2. $\equiv \text{Sn}(\text{SCN})$, $\equiv \text{Sn} - (\text{SCN})_2^-$

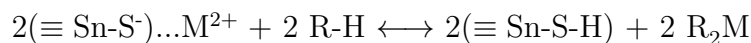
Les surfaces de composés oxydes et sulfures présentent des comportements très différents en dispersion dans l'eau. En effet, les sulfures métalliques développent une plus faible gamme d'électronégativités comparée à celle des oxydes due la plus faible contribution des atomes de sulfures ($\chi = 6,22$) comparée à celle de l'oxygène ($\chi = 7,54$) [4].

4.2.2 Mobilité électrophorétique et potentiel zêta en fonction du pH

4.2.2.1 Mobilité électrophorétique et potentiel zêta de nanoparticules CZTS dispersées dans l'eau pré traitées par des résines cationiques

Des travaux antérieurs ont montré que la dispersion des résultats concernant les points de charge nulle de surfaces de sulfures métalliques est attribuable à la condensation d'impuretés ions métalliques sur ces surfaces [7].

Une première série de mesures a ainsi été effectuée après un pré-traitement par des résines cationiques de ces surfaces. En effet, l'utilisation de résines cationiques peut permettre d'éliminer les cations métalliques adsorbés sur la surface de sulfure métallique selon la réaction suivante :



La mobilité électrophorétique et le potentiel zêta des nanoparticules de CZTS dispersées dans l'eau déterminés en fonction du pH sont présentés respectivement sur les figures 41a et 41b. Le pourcentage massique en CZTS lors de ces mesures est de 5 %. Les valeurs de pH élevées ont été obtenues par addition de solution de NH_4OH . En milieu acide, afin d'éviter la dissolution du sulfure métallique en pH très acide, notons des mesures effectuées jusqu'à un pH d'environ 3.

La courbe 41a montre un point isoélectrique inférieur à pH 3 et des valeurs de mobilités électrophorétiques négatives variant entre -2 et $-3,76.10^{-8} \text{ m}^2.V^{-1}.s^{-1}$ déterminées dans la gamme de pH, $\text{pH } 3 < \text{pH} < \text{pH } 11$. Cette valeur de point isoélectrique déterminée pour un composé quaternaire CZTS est conforme aux valeurs de point isoélectrique répertoriées pour les sulfures métalliques, généralement inférieures à pH 4 [4]. Par ailleurs, les valeurs de potentiel zêta élevés déterminées ($> 40 \text{ mV}$) révèlent des interactions interparticules fortement répulsives.

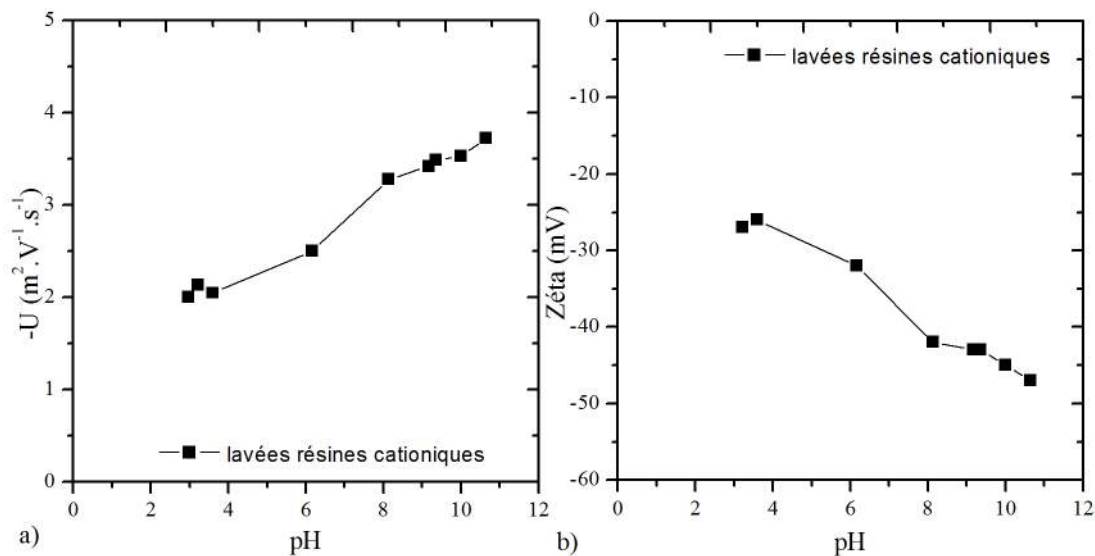


FIGURE 41 – a) mobilité électrophorétique et b) potentiel zêta de nanoparticules de CZTS dispersées dans l'eau après lavage par des résines cationiques

4.2.2.2 Mobilité électrophorétique et potentiel zêta de nanoparticules CZTS dispersées dans l'eau pré traitées par une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

La surface du CZTS pouvant comporter des motifs thio-cyanates provenant de la synthèse des nanoparticules réalisée en milieu fondu KSCN, un pré-traitement S^{2-} a pour objectif la substitution de motifs thio-cyanates par des anions S^{2-} . En effet, cet échange de ligand présente l'avantage de l'obtention d'une surface de CZTS exempte d'impuretés ne contenant que des anions S^{2-} .

Les mobilités électrophorétiques et potentiel zêta de nanoparticules CZTS en fonction du pH mesurées après échange S^{2-} sont données sur les figure 42a, 42b. Une légère augmentation des valeurs du potentiel zêta ainsi que des valeurs de mobilité électrophorétique a été observée après lavage des dispersions par des anions S^{2-} . Ceci semble suggérer la présence de sites $\equiv \text{Sn}-(\text{SCN})$, $-\text{Zn}-(\text{SCN})$ avant lavage S^{2-} et montre un nombre de sites de surfaces chargés plus important de type $\equiv \text{Sn}-\text{S}^-$, $-\text{Zn}-\text{S}^-$ après échange S^{2-} .

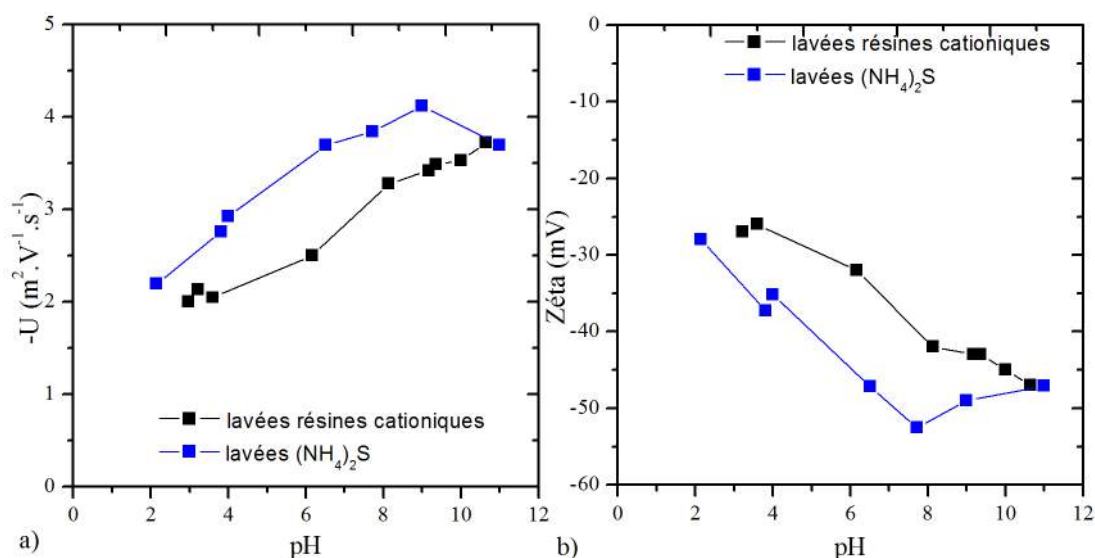


FIGURE 42 – a) mobilité électrophorétique et b) potentiel zéta de nanoparticules de CZTS échangées SCN⁻/S²⁻ dispersées dans l'eau

4.2.2.3 Conclusion

Les points isoélectriques déterminés soit après prétraitement par une résine cationique ou après échange de ligands en présence d'anions S²⁻ correspondent à des surfaces de type sulfures métalliques et non à des composés de type oxydes. Ces résultats montrent une très bonne conservation des surfaces du CZTS en sites sulfures en milieu aqueux basique.

4.2.3 Charge effective et nombre moyen de sites par nm² : Rôle de la nature du contre-ion associé à la base

4.2.3.1 Mobilité électrophorétique et charge effective des particules de CZTS en fonction de la taille des ions condensés

Des mesures préliminaires de détermination de mobilité électrophorétique avec utilisation de NaOH et de NH₃ ont montré l'influence de la nature de la base utilisée sur les valeurs de potentiel zéta [8]. Afin de mieux préciser le rôle de la nature du cation associé à la base, des mesures de mobilité électrophorétique ont été effectuées avec l'utilisation de différentes bases pour l'ajustement du pH à une valeur constante de pH 10. Les différentes bases utilisées (LiOH, NaOH, KOH, RbOH et CsOH) ainsi que le rayon ionique du cation alcalin associé correspondant sont reportés dans le Tableau 9.

La Figure 43a indique l'évolution des valeurs de mobilités électrophorétiques en fonction du rayon ionique du cation de la base utilisée. A partir des valeurs de mobilité

électrophorétique, il est possible de calculer la charge effective par particule, c'est-à-dire la charge prenant en compte la condensation des cations.

Un calcul de la charge effective par particule, a été effectué à partir des relations :

$$F = q\|\vec{E}\| = 6\pi a\eta\|\vec{V}\| \text{ et } U = \frac{\|\vec{V}\|}{\|\vec{E}\|} = \frac{Z^{\text{eff}} \times e}{6\pi \times a \times \eta} \quad (10)$$

Avec

U = Mobilité électrophorétique

$\|\vec{E}\|$ = Champs électrique

$\|\vec{V}\|$ = Vitesse électrophorétique

q = Charge par particule = $Z^{\text{eff}} \cdot e$

e = Charge élémentaire ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C)

a = Rayon de la particule

η = Viscosité de la solution

Les valeurs de mobilités électrophorétiques déterminées varient entre $-2,7 \cdot 10^{-8}$ et $-3,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La diminution de la mobilité électrophorétique observée peut être attribuée à une augmentation de la force ionique dans la solution due à l'utilisation de base présentant des pK_a de plus en plus faibles. Les nombres de charge électrophorétique calculés à partir de ces valeurs de mobilité augmentent avec la taille du contre-ion et varient entre $Z^{\text{eff}} = 125$ et $Z^{\text{eff}} = 550$ (Figure 43b).

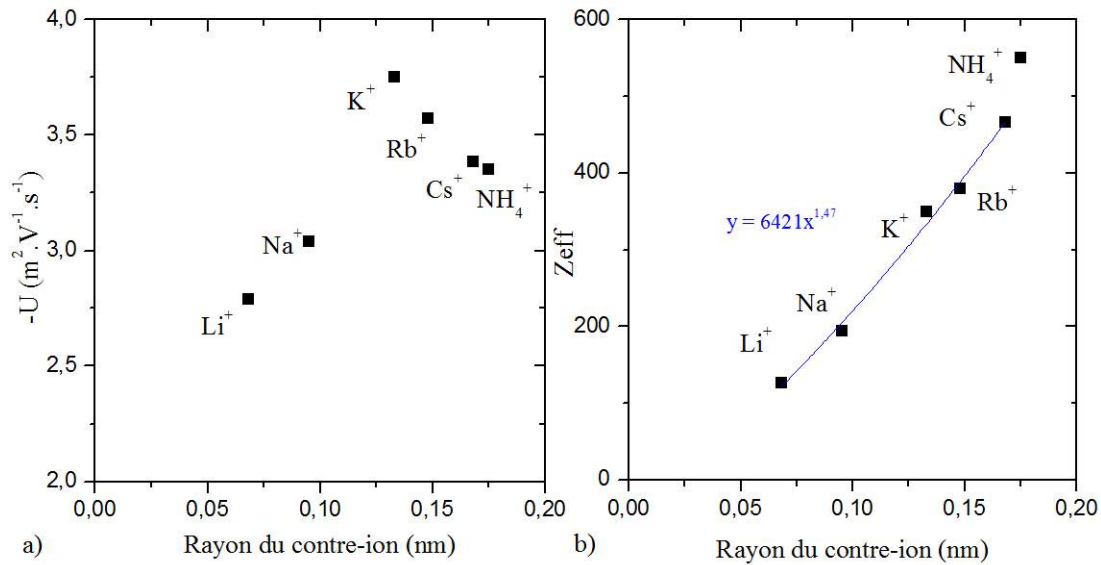


FIGURE 43 – a) Mobilité électrophorétique mesurée b) Charge effective calculée sur des particules de CZTS en fonction de la taille du contre-ion de la base utilisée

4.2.3.2 Détermination du nombre moyen de sites chargés par nm² sur les particules de CZTS et comparaison avec des valeurs reportées dans la littérature sur des surfaces de type oxyde

A partir de la valeur de la charge effective, il est possible de déterminer le nombre moyen de sites chargés par nm². En effet, le nombre moyen de sites n est le rapport de la charge effective sur la surface de la particule que nous avons assimilé à une sphère :

$$n = \frac{Z^{\text{eff}}}{4\pi a^2} \quad (11)$$

Le tableau 9 indique le nombre moyen de sites chargés par nm² calculé sur les nanoparticules de CZTS en fonction de la taille du contre-ion. Pour comparaison, le nombre de sites chargés sur des particules colloïdales de silice est également donné [9].

Pour les nanocristaux de CZTS, et contrairement au cas de surfaces de colloïdes d'oxydes, le nombre de sites chargés montre une valeur variable comprise entre $2 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-3}$ sites/nm² diminuant avec la taille du cation associé à la base utilisée. Par ailleurs, ce nombre de sites chargés par nm² sur les nanocristaux de CZTS reste largement inférieur à celui classiquement reporté pour les surfaces d'oxydes ($5 \cdot 10^{-2}$ sites/nm² < n < $6 \cdot 10^{-2}$ sites/nm²).

Tableau 9 – Variation du nombre de sites chargés de surface en fonction de la nature du cation associé à la base

Base	Rayon ionique du cation (nm)	Nombre de sites de surface (N/nm ²)	
		CZTS	SiO ₂ [9]
LiOH	0,068	0,0056	0,0530
NaOH	0,095	0,0043	0,0577
KOH	0,133	0,0036	0,0607
RbOH	0,148	0,0030	
CsOH	0,168	0,0022	0,0613
NH ₄ OH	0,175	0,0028	0,0605

Cette condensation des cations associés variant en fonction de leur taille, non observée pour des surfaces de type oxyde semble caractéristique de la chimie de surface des composés sulfures. Nous proposons comme origine de cette caractéristique spécifique de la chimie de surface de composés sulfures en comparaison des surfaces de composés oxydes, la plus faible interaction des surfaces sulfures avec les molécules d'eau (Figure 44). En effet, l'anion sulfure, présent en surface des composés sulfures possède d'après la classification de Pearson un caractère de base molle, contrairement à l'anion OH⁻.

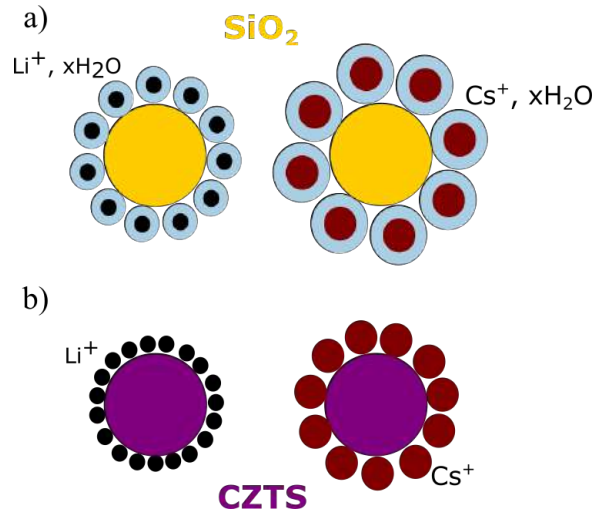


FIGURE 44 – Schéma illustrant des processus de condensation différents des cations associés à la base pour l’ajustement de pH. a) Condensation de cations hydratés associés à la base (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ ,...) en surface de nanoparticules d’oxydes b) Condensation de cations non hydratés en surface de nanoparticules de sulfures métalliques. Notons dans ce dernier cas, une forte influence du rayon du cation associé en configuration non hydratée.

Ainsi, si les surfaces oxydes présentent une forte interaction avec la molécule H_2O , les surfaces de composés sulfures développent une interaction plus faible avec les molécules H_2O . La plus faible variation du nombre de sites chargés observée dans le cas de surfaces d’oxydes est généralement attribuée à une faible variation du rayon du cation sous sa forme hydratée. Dans le cas de surfaces de sulfures métalliques, la forte influence observée du rayon ionique du cation associé peut ainsi être attribuée à un rôle moins important de l’eau.

Ces divers résultats (charge effective, nombre de sites, influence de la taille du cation de la base) démontrent de nouveau une conservation des surfaces de nanocristaux de CZTS sans dégradation notable des sulfures de surface en composés oxydes en milieu aqueux.

4.3 Mise en forme de films minces à partir de dispersions totalement aqueuses de nanoparticules de CZTS

Dans un contexte d'un développement d'un procédé de fabrication de cellules solaires bas coût, la mise en forme de films de nanoparticules de CZTS à partir de dispersions aqueuses est examinée sous air et non sous atmosphère contrôlée.

Les films sont déposés sur un substrat verre recouvert de l'électrode en Mo, première étape vers la réalisation de la cellule photovoltaïque. La majorité des films est fabriquée à partir de dispersions aqueuses de pH d'environ 9,5 sélectionnées par ultracentrifugation à 6 000 rpm délivrant des nanocristaux de taille de l'ordre de 30 nm (Figure 45).

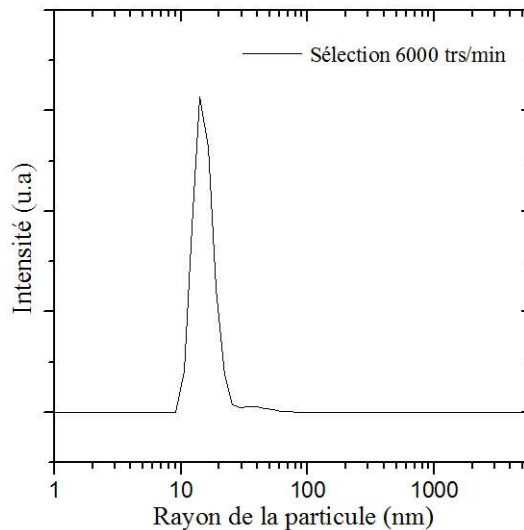


FIGURE 45 – Taille des nanoparticules de l'ordre de 30 nm en dispersion dans l'eau après sélection à 6 000 rpm

4.3.1 Détermination de l'épaisseur critique de fissuration

Dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer l'épaisseur critique au dessus de laquelle les pressions capillaires générées entre les nanoparticules lors du séchage du film seront trop fortes et entraîneront l'apparition de fissures [10].

Pour cela, des films de différentes épaisseurs ont été élaborés par trempage/retrait à partir de dispersions aqueuses de nanoparticules de CZTS de diamètre 30 nm. Les différentes épaisseurs de films ont pu être obtenues par variation de la concentration en nanoparticules de CZTS des dispersions. Un début de fissuration des films est observé

pour des films réalisés à partir de dispersions à 80 g/l en CZTS. En effet, par microscopie à balayage sur les films en vue de dessus et à bas grossissement, quelques petits défauts sont observables. L'examen à fort grossissement révèle de nombreuses petites fissures de dimensions d'environ 200 nm de large et 2 à 3 μm de long (figure 46). En revanche, les films réalisés à partir d'une dispersion à 60 g/l sont sans fissures. A bas grossissement, le film est homogène et couvrant sur un domaine supérieur à 100 μm x 150 μm . Sur les coupes transversales de films obtenus à partir de dispersions à 60 g/l et 80 g/l en nanoparticules de CZTS, l'examen au microscope électronique à balayage montre des épaisseurs respectives de 200 et 300 nm. Ainsi, l'épaisseur critique de fissuration d'un film mis en forme à partir d'une dispersion totalement aqueuse de nanoparticules de CZTS de diamètre d'environ 30 nm, est d'environ 250 nm.

En comparaison avec la littérature, l'épaisseur critique de fissuration mesurée sur un film mis en forme à partir de dispersions de nanoparticules de silice de 20 nm est d'environ 300 nm [11]. L'épaisseur de 250 nm déterminée dans ce travail est donc du même ordre de grandeur que cette valeur.

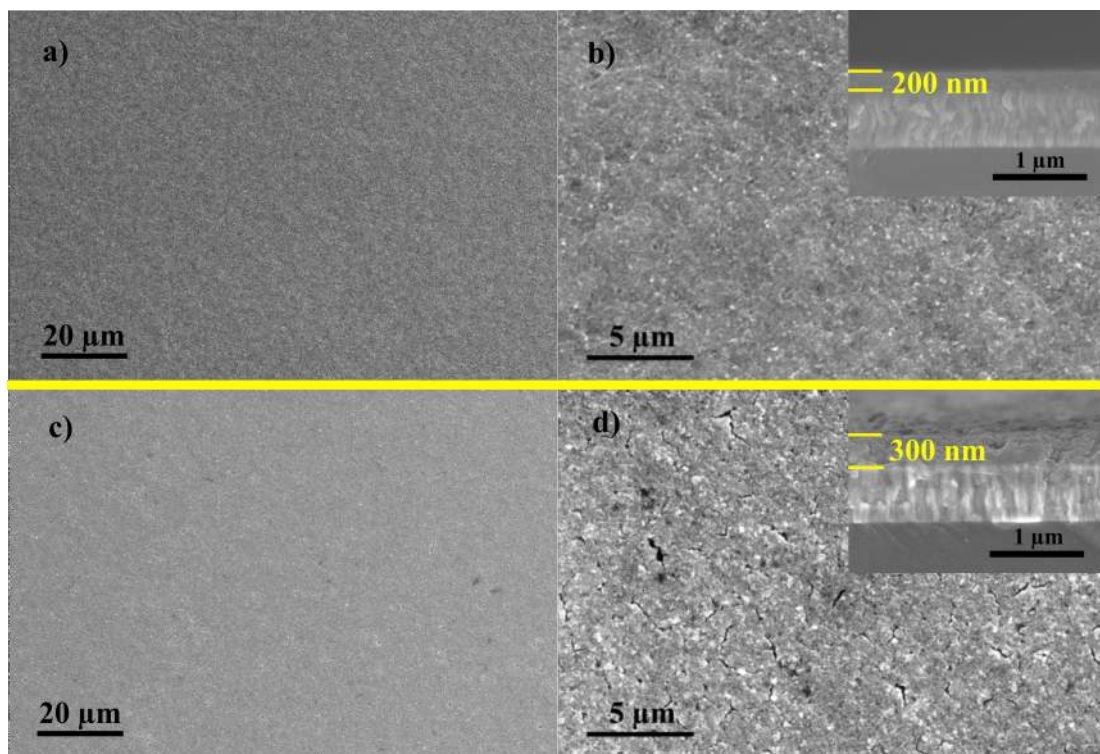


FIGURE 46 – Détermination de l'épaisseur critique de fissuration. Micrographies MEB a) b) d'un film en cru d'épaisseur 200 nm, non fissuré c) d) d'un film en cru d'épaisseur 300 nm, fissuré. En insert, les images MEB obtenues sur coupe transversale illustrant les épaisseurs de films différentes

4.3.2 Epaisseur maximale en fonction de l'épaisseur des couches

L'épaisseur requise pour la réalisation d'un absorbeur CZTS de hautes performances est généralement comprise entre 1 et 2,5 μm après frittage, nécessitant ainsi des épaisseurs du film en cru de l'ordre de 2 à 5 μm . L'épaisseur critique de fissuration ayant été déterminée de l'ordre de 0,25 μm , nous avons ainsi dû explorer un procédé multicouches en vue de la réalisation de films de CZTS de plus fortes épaisseurs. La figure 47 illustre l'obtention d'une épaisseur finale sans fissuration plus importante atteinte dans le cas d'une épaisseur par couche déposée plus faible. Cette étude montre qu'une épaisseur finale supérieure est atteinte lors de dépôts de couche d'épaisseur de plus en plus faible.

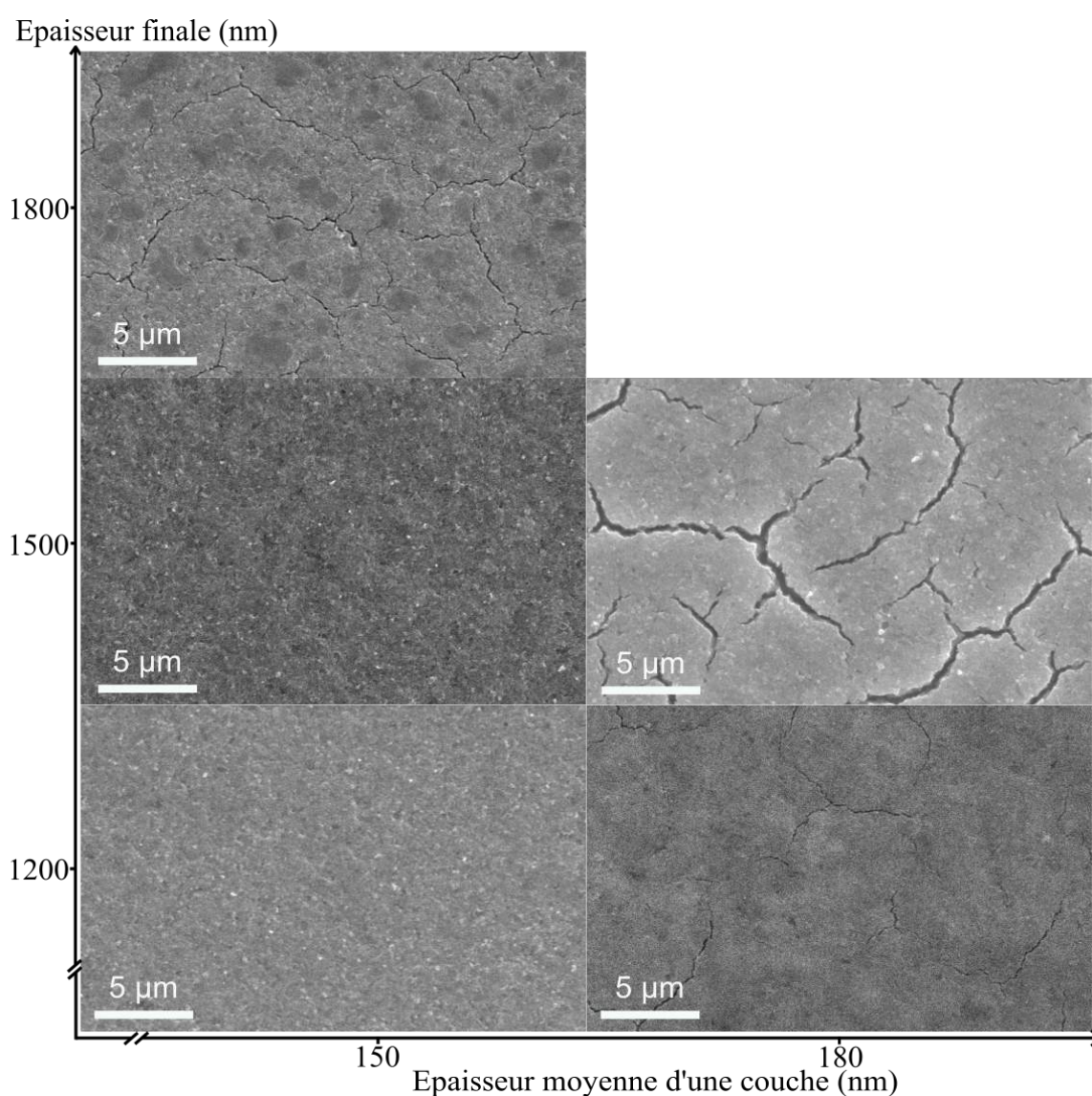


FIGURE 47 – Epaisseur finale maximale de films obtenus par dépôt multicouches en fonction de l'épaisseur moyenne par couche. Une épaisseur déposée par couche de 150 nm permet l'obtention d'un film non fissuré, d'épaisseur finale de 1500 nm

Les conditions optimisées pour la réalisation de ces films multicouches sont un temps de séchage à température ambiante de 10 minutes environ entre chaque dépôt, sans traitement thermique entre chaque dépôt. Ces films réalisés par trempés successifs ont été préparés à partir de dispersions à concentration variable en CZTS.

Pour comparaison, nous avons également reporté sur la figure 48, des résultats de la littérature donnant les épaisseurs maximales obtenues par des dépôts successifs à partir de dispersions colloïdales aqueuses de silice de 20 nm [11]. La figure 48 montre des valeurs sensiblement similaires d'épaisseur finale des films en fonction de l'épaisseur moyenne par couche, indépendamment de la nature du composé chimique (SiO₂ ou CZTS).

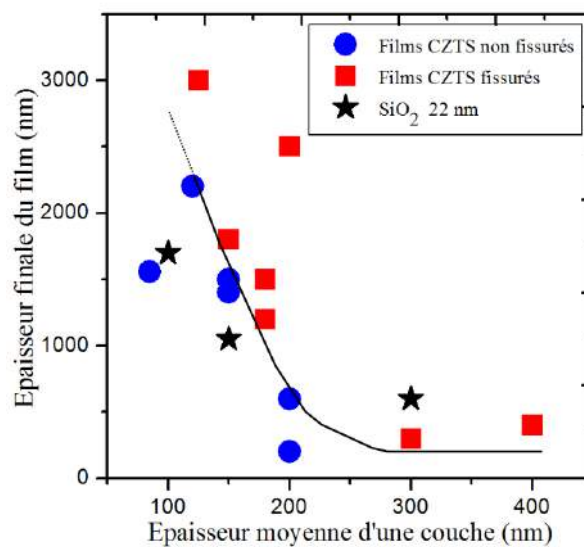
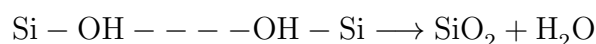


FIGURE 48 – Figure montrant l'épaisseur maximale par dépôt multicouches atteinte en fonction de l'épaisseur moyenne d'une couche. Les résultats décrits dans la littérature [11] pour des nanoparticules d'oxyde (SiO₂, 22 nm) sont également reportés sur la figure

La possibilité d'obtention de films d'épaisseur finale supérieure à l'épaisseur critique de fissuration dans un procédé multicouche a été attribuée dans le cas de la silice à une consolidation des couches précédemment déposées par formation de liaisons chimiques covalentes dans le film séché entre les silanols de surface selon la réaction :



Dans le cas de nanoparticules de CZTS si des interactions de type Mn⁺...S²⁻ (Mn⁺ = Sn⁴⁺, Zn²⁺ ou Cu⁺) entre des nanoparticules de CZTS reste possible, la formation de liaisons chimiques fortes entre des nanoparticules voisines de CZTS reste peu probable.

L'obtention des plus fortes épaisseurs via un procédé multicouches étant observée sur des nanoparticules de nature chimique complètement différente (CZTS, SiO₂), nous privilégierons plutôt des arguments d'origine physico-chimique concernant la plus forte épaisseur obtenue dans un procédé multicouche. En effet, lors de nos essais de détermination de l'épaisseur critique, la couche est déposée sur un substrat complètement densifié en molybdène. Dans un procédé multicouche, le dépôt est effectué sur un lit poreux de nanoparticules. Ainsi, cette porosité pourrait permettre de favoriser les écoulements de liquide, modifier les cinétiques de séchages et ainsi réduire les contraintes exercées sur le lit de nanoparticules durant le séchage. Si le dépôt successif de couches de faible épaisseur permet l'obtention de film d'épaisseur finale de plus en plus importante, cette méthode d'élaboration implique néanmoins la mise en œuvre d'un nombre de dépôts de plus en plus important.

Les plus fortes épaisseurs couramment obtenues dans le procédé multicouches sont de l'ordre de 2,2 μm . Les images MEB réalisées à différents grossissements sont présentées sur la figure 49. A faible grossissement, sur un domaine d'environ 400 $\mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$, le film est homogène sans défaut ou agrégat (Figure 49d). A fort grossissement, aucune fissure n'est visible (Figure 49a). De plus, le film présente une bonne compacité sans porosité observable suggérant une bonne densité en cru du film. Cette forte compacité du film est également confirmée par la micrographie en coupe (Figure 50).

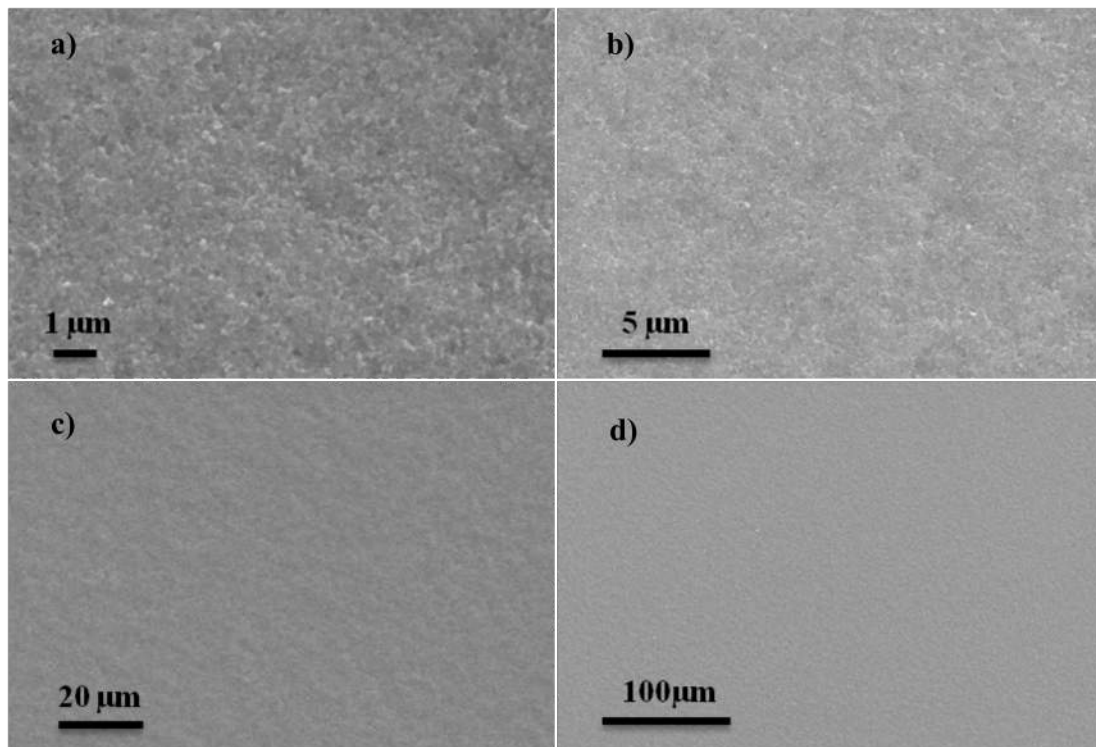


FIGURE 49 – Micrographies MEB d'un film de 2,2 μm d'épaisseur en vue de dessus à différents grossissements montrant l'absence de fissuration et la bonne compacité du film

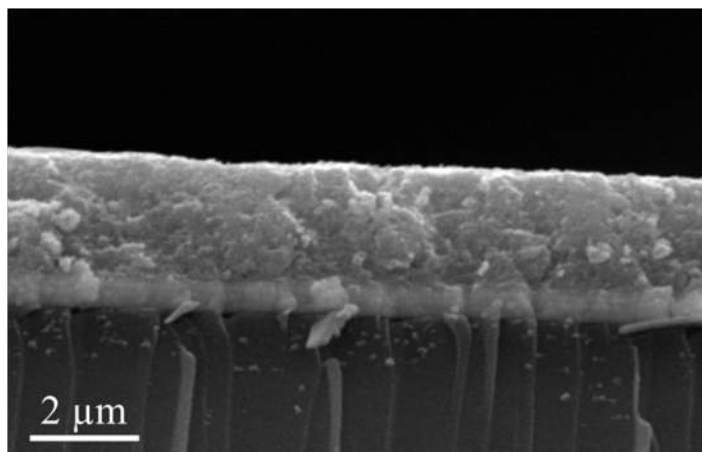


FIGURE 50 – Micrographie MEB en coupe d'un film de 2,2 µm d'épaisseur

Ainsi, un procédé multicouches mettant en œuvre des dispersions aqueuses de nanoparticules de CZTS d'environ 30 nm de diamètre a permis l'élaboration de films sans fissures jusqu'à une épaisseur d'environ 2,2 µm d'épaisseur. Cette épaisseur en cru semble raisonnable, permettant la réalisation de couches absorbantes de CZTS d'épaisseur d'environ 1,4 µm après frittage.

4.3.3 Influence de la taille des nanoparticules de CZTS sur l'épaisseur finale du film en cru

La mise en évidence d'un comportement sensiblement identique à la mise en forme de films à partir de dispersions aqueuses de colloïdes SiO₂ ou de CZTS (Figure 48) indique une plus grande difficulté à obtenir des films de plus forte épaisseur pour des tailles de nanocristaux de CZTS de plus en plus faible. Néanmoins, afin de faciliter le frittage ultérieur des films, nous avons examiné la mise en forme de films à partir de dispersions aqueuses de nanoparticules de CZTS de plus faible taille.

Pour rappels, les résultats de la figure 47 ont été obtenus pour des nanoparticules de CZTS de 30 nm obtenues par sélection par ultracentrifugation à 6 000 rpm. Par sélection par ultracentrifugation à 8 000 rpm et 16 000 rpm, des dispersions de nanoparticules de taille inférieure ont été préparées, une taille de 25 nm ayant été déterminée pour la dispersion ultracentrifugée à 16 000 rpm. La figure 51 montre des images enregistrées en vue de dessus sur les films d'épaisseur finale égale à 1,2 µm mis en forme à partir de ces dispersions dans un procédé multicouche. Ces films réalisés avec une épaisseur par couche déposée d'environ 125 nm montrent une fissuration, plus importante pour le film réalisé à partir de la dispersion sélectionnée à 16 000 rpm. Ces observations mettent très clairement en évidence l'influence de la taille des nanoparticules de CZTS sur l'épaisseur maximale du film obtenu sans fissures.

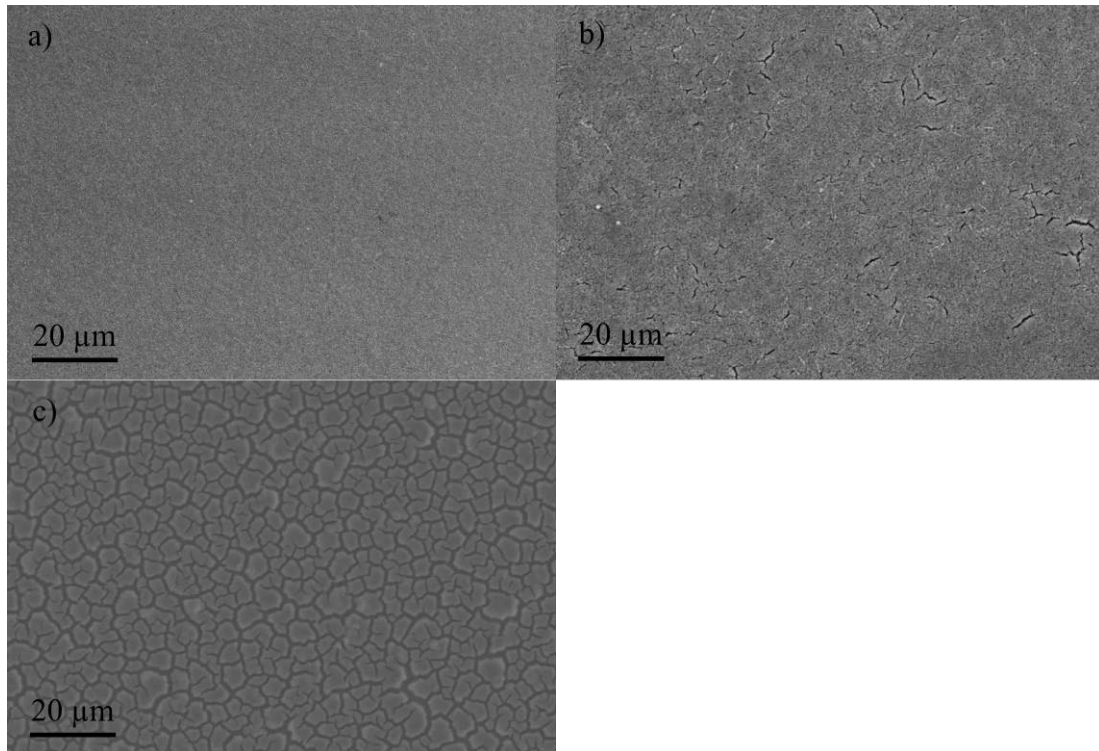


FIGURE 51 – Micrographies MEB de films de $1,2 \mu\text{m}$ d'épaisseur élaborés à partir de dispersion de nanoparticules de CZTS sélectionnées à a) 6 000 rpm b) 8 000 rpm c) 16 000 rpm. Des fissures sont observables sur les films obtenus à partir de dispersions sélectionnées à 8 000 rpm et 16 000 rpm montrant une plus forte aptitude à la fissuration pour des nanoparticules de faible taille

4.4 Conclusion

Dans ce travail, nous avons mis en évidence un comportement électrophorétique spécifique des surfaces de sulfures en comparaison des surfaces de composés oxydes. En particulier, par variation de la nature de la base utilisée pour l'ajustement du pH des dispersions, nous avons montré un phénomène de condensation des cations associés, spécifique des surfaces de composés sulfures, non encore décrit dans la littérature. Diverses observations ont ainsi permis de démontrer la non-dégradation des sulfures en milieu aqueux fortement basique.

Par ailleurs, dans le cadre d'un développement d'un procédé encres en milieu tout aqueux, nous avons précisé l'épaisseur critique de fissuration ($e_{\text{crit}} = 250 \text{ nm}$) d'un film réalisé avec utilisation d'une dispersion aqueuse de nanocristaux de sulfure métallique (CZTS). Nous avons également déterminé l'épaisseur optimale par couche ($e = 120 \text{ nm}$) dans un procédé multicouche pour la fabrication d'un film d'épaisseur requise pour la fabrication d'une cellule ($e = 2,2 \mu\text{m}$). Par comparaison avec des données de la littérature relatives aux composés oxydes, un comportement similaire est observé pour la mise

en forme de films à partir de dispersions aqueuses de nanocristaux sulfure ou oxyde. Ainsi, afin d'augmenter l'épaisseur finale du film après frittage, l'obtention de films en cru d'épaisseur finale plus importante nécessiterait de manière similaire aux oxydes, l'utilisation de nanocristaux de CZTS de taille plus importante. Toutefois, la taille optimale des nanocristaux, vraisemblablement de l'ordre de 30 nm, devra faire l'objet d'un compromis restant à définir afin de disposer d'une force motrice suffisante lors du frittage ultérieur des films.

Le frittage de ces films minces en vue de l'obtention d'un film dense à grains microscopiques sera abordé dans le prochain chapitre.

Références

- [1] Gerardo Larramona, Stéphane Bourdais, Alain Jacob, Christophe Choné, Takuma Muto, Yan Cuccaro, Bruno Delatouche, Camille Moisan, Daniel Péré, and Gilles Dennler. Efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells spray coated from a hydro-alcoholic colloid synthesized by instantaneous reaction. *RSC Advances*, 4(28) :14655–14662, 2014.
- [2] M. Bar, B.-A. Schubert, B. Marsen, S. Krause, S. Pookpanratana, T. Unold, L. Weinhardt, C. Heske, and H.-W. Schock. Native oxidation and Cu-poor surface structure of thin film $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell absorbers. *Applied Physics Letters*, 99(11) :112103, 2011.
- [3] Masahiro Kagawa, Yasuhiko Syono, Yoko Imamura, and Shinnosuke Usui. Surface Characterization of Ultrafine ZrO_2 - SiO_2 Powders by Electrophoretic Mobility Measurements. *Journal of the American Ceramic Society*, 69(3) :C–50, 1986.
- [4] J. Bebie, M.A.A. Schoonen, M. Fuhrmann, and D.R. Strongin. Surface Charge Development on Transition Metal Sulfides : An Electrokinetic Study - An electrokinetic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(4) :633–642, 1998.
- [5] A. Sedlak and W. Janusz. Specific adsorption of carbonate ions at the zinc oxide/electrolyte solution interface. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, (Vol. 42) :57–66, 2008.
- [6] Victor Rodriguez-Santiago, Mark V. Fedkin, David J. Wesolowski, Jorgen Rosenqvist, and Serguei N. Lvov. Electrophoretic Study of the SnO_2 /Aqueous Solution Interface up to 260 °C. *Langmuir*, 25(14) :8101–8110, 2009.
- [7] Y. F Nicolau and J. C Menard. An electrokinetic study of ZnS and CdS surface chemistry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 148(2) :551–570, 1992.

- [8] Frédéric Oftringer. *Mise en forme et frittage de couches minces $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pour la conversion photovoltaïque à partir de nanoparticules déposées par voie liquide*. Thèse, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2013.
- [9] *Adsorption on Silica Surfaces*. CRC Press, 2000.
- [10] Weining Man and William B. Russel. Direct Measurements of Critical Stresses and Cracking in Thin Films of Colloid Dispersions. *Physical Review Letters*, 100(19) :198302, 2008.
- [11] Jacob H. Prosser, Teresa Brugarolas, Steven Lee, Adam J. Nolte, and Daeyeon Lee. Avoiding Cracks in Nanoparticle Films. *Nano Letters*, 12(10) :5287–5291, 2012.

Chapitre 5

Frittage et caractérisation de films CZTSSe

Sommaire

5.1	Introduction	91
5.2	Caractérisation approfondie des films en cru de nanoparticules CZTS	91
5.2.1	Forte compacité des films de nanoparticules CZTS	91
5.2.2	Un film de nanoparticules de CZTS bien cristallisées avec présence de domaines amorphes au sein du film	92
5.3	Caractéristiques de films traités thermiquement par frittage conventionnel à 580 °C	93
5.3.1	Microstructure de films frittés à 580 °C	93
5.3.2	Caractérisation par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman	94
5.3.3	Corrélations teneur en carbone - microstructure - propriétés optoélectroniques des films de CZTSSe	95
5.4	Un profil de recuit spécifique pour l'élimination du carbone	98
5.4.1	Mise au point d'un profil de recuit spécifique pour l'élimination du carbone	98
5.4.1.1	Cristallisation des domaines amorphes et formation de carbone hybridé sp ²	98
5.4.1.2	Élimination du carbone par traitement thermique sous pression partielle de sélénium.	99
5.4.2	Coalescence et naissance de porosité au sein des films lors de l'étape de purification carbone en température	100

5.4.3	Conversion CZTS \rightarrow CZTSSe lors de l'étape de purification carbone en température	101
5.4.4	Caractéristiques chimiques et structurales de films CZTSSe frittés suivant un profil spécifique comportant une étape de purification carbone en température	103
5.4.4.1	Influence de la microstructure du film après l'étape de purification carbone sur la microstructure après frittage	103
5.4.4.2	Microstructure et composition chimique des films après frittage	106
5.4.4.3	Stabilité chimique de l'électrode arrière en Mo	108
5.4.4.4	Comparaison avec des films frittés par frittage conventionnel à 580 °C	109
5.4.5	Un frittage sans formation de phases secondaires	110
5.4.6	Propriétés opto-électroniques de films CZTSSe frittés à 580 °C	111
5.5	Cellules photovoltaïques à base de CZTSSe	115
5.5.1	Caractéristiques chimiques et structurales des cellules complètes	115
5.5.2	Propriétés optoélectroniques	118
5.5.3	Performances photovoltaïques des cellules	120
5.5.3.1	Courbe J-V	120
5.5.3.2	Spectre EQE	122
5.6	Discussion	123
5.7	Conclusion	124
	Références	125

5.1 Introduction

Nous aborderons, dans ce chapitre, le frittage sous pression partielle de sélénium (Se) de films minces à base de nanoparticules CZTS élaborées à haute température et à bas coût. Dans un premier temps, la présence de carbone sera mise en évidence au sein de films frittés. Un profil de recuit spécifique pour le frittage de films de nanoparticules de CZTS élaborés à bas coût sera proposé, permettant d'éliminer le carbone des films puis d'obtenir une microstructure formée de grains microniques.

Enfin dans la dernière partie de ce chapitre, seront présentées les performances photovoltaïques (PV) de premières cellules élaborées à partir de ces films frittés.

5.2 Caractérisation approfondie des films en cru de nanoparticules CZTS

5.2.1 Forte compacité des films de nanoparticules CZTS

La bonne densification d'un film de nanoparticules est conditionnée par l'élaboration d'un film de nanoparticules CZTS présentant la densité en cru la plus importante possible. Une densité en cru élevée est généralement obtenue à partir d'une dispersion de nanoparticules parfaitement désagglomérées. Sur la figure 52 sont présentées les images en vue de dessus de films mis en forme à partir de particules (issues d'une synthèse solvothermale [1]) de diamètre moyen de 300 nm ainsi que les films mis en forme à partir de nos dispersions aqueuses de nanoparticules synthétisées par procédé haute température et de diamètre moyen de 30 nm.

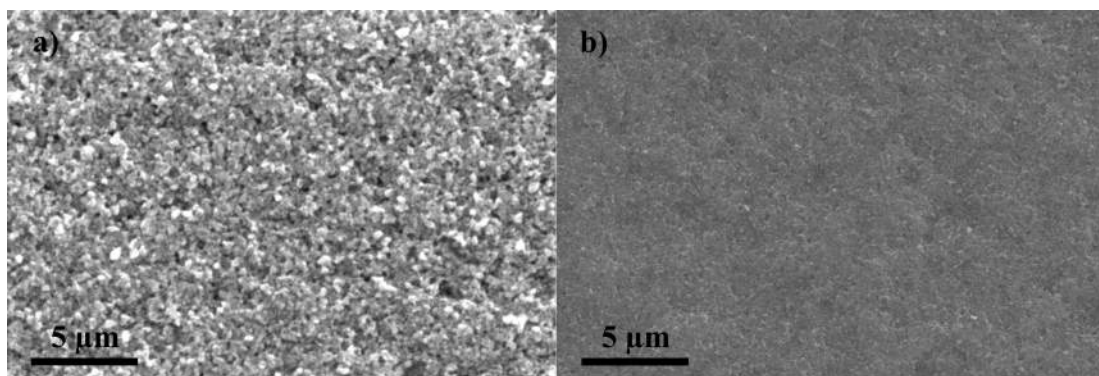


FIGURE 52 – Micrographies MEB de films en cru obtenus à partir de dispersions de nanoparticules de CZTS synthétisées a) par un procédé solvothermal, $d = 300$ nm b) par procédé haute température en présence d'un agent texturant gaz, $d = 30$ nm. La mise en forme est réalisée par trempage-retrait par un procédé multicouche

Très clairement, un film de meilleure compacité possédant un nombre et une taille des pores plus faibles est observé à partir de la dispersion aqueuse de nanoparticules obtenu par le procédé haute température. La plus forte densité du film en cru observée sur le film de nanoparticules de 30 nm est cohérente avec la meilleure désagrégation et le meilleur état de dispersion des nanoparticules, les nanoparticules de diamètre moyen 300 nm étant majoritairement constituées d'agrégats.

5.2.2 Un film de nanoparticules de CZTS bien cristallisées avec présence de domaines amorphes au sein du film

Les spectres de diffraction X et spectrométrie Raman de films non frittés sont présentés sur la figure 53.

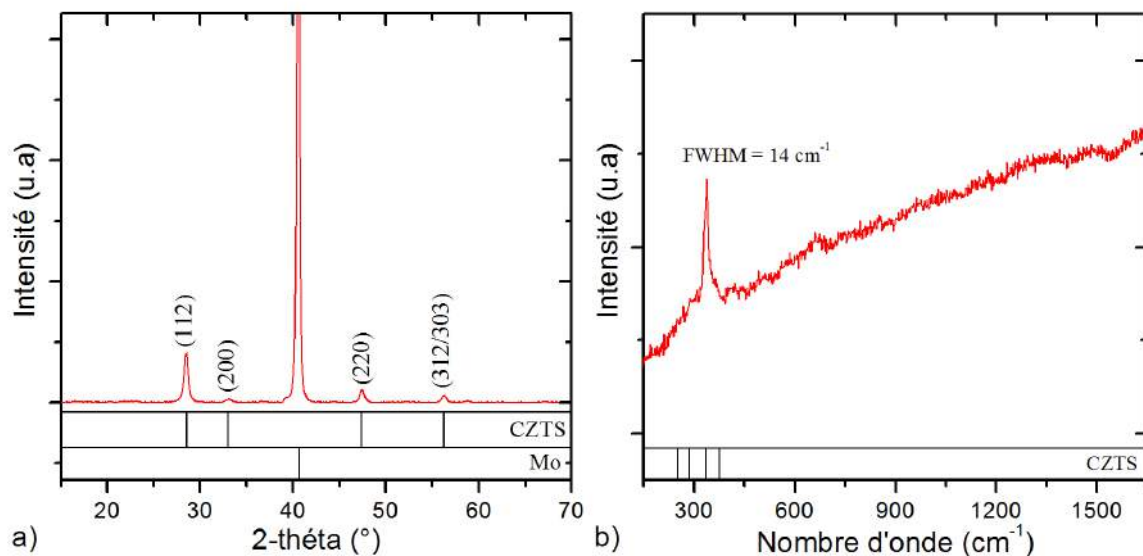


FIGURE 53 – Caractéristiques de films en cru de nanoparticules de CZTS a) Diffractogramme de rayons X b) Spectre Raman

Sur le diffractogramme de rayons X de films non frittés, les pics à $2\theta = 28,5^\circ$, $33,1^\circ$, $47,5^\circ$ et $56,3^\circ$ sont caractéristiques de la phase CZTS. La faible largeur à mi-hauteur des pics (FWHM) indique des nanoparticules bien cristallisées. Le pic très intense à $2\theta = 40,5^\circ$ est attribuable au molybdène constituant l'électrode arrière. Le spectre Raman enregistré sur les films en cru présente un pic intense à 337 cm^{-1} . Ce pic principal correspond au mode de vibration A1 caractéristique de la phase CZTS. La faible valeur de la largeur à mi-hauteur ($\text{FWHM} = 14 \text{ cm}^{-1}$) de ce pic indique un bon ordre courte distance cohérent avec la bonne cristallinité des nanocristaux. De manière inattendue, le spectre

Raman montre une augmentation continue de l'intensité du signal de fond avec la longueur d'onde. Cette augmentation révèle la présence de domaines amorphes au sein du film. Les spectres FITR enregistrés sur les nanoparticules de CZTS montrent que ces domaines amorphes ne sont pas attribuables à du KSCN occlus au sein d'agrégats résiduels de CZTS (Figure 54). Les pics enregistrés à 1413 cm^{-1} , 1326 cm^{-1} et 1248 cm^{-1} précédemment observés dans des mélanges KSCN/ sels métalliques [2] suggèrent que ces domaines amorphes sont constitués de complexes solides de formule $M_x(\text{SCN})_y$, $M = \text{Cu(I)}, \text{Zn(II)}, \text{Sn(IV)}$ non transformés en CZTS.

Ainsi les nanoparticules de CZTS synthétisées à 450 °C sont bien cristallisées et développent un bon ordre courte distance. Néanmoins, des domaines amorphes en assez forte concentration sont présents au sein du film de nanoparticules de CZTS.

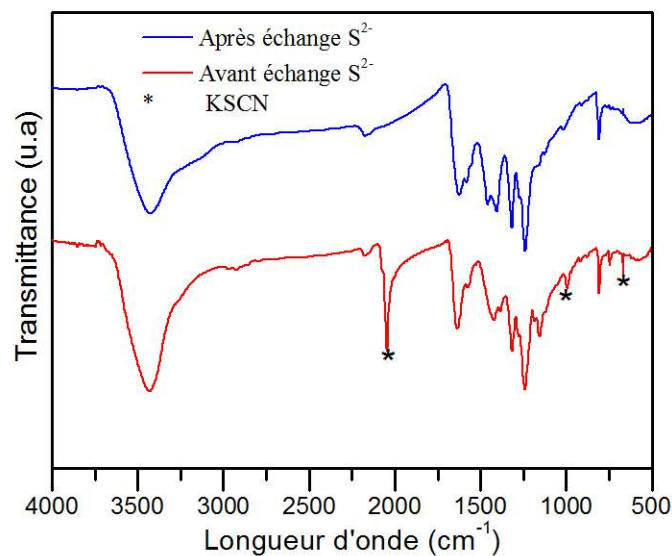


FIGURE 54 – Spectres infra-rouge enregistrés sur des nanoparticules de CZTS directement issues de la synthèse et après élimination KSCN par lavage à l'eau et échange S^{2-} montrant l'élimination du KSCN résiduel

5.3 Caractéristiques de films traités thermiquement par frittage conventionnel à 580 °C

5.3.1 Microstructure de films frittés à 580 °C

Dans une première étape, le recuit des films a été étudié à 580 °C (montée en température en 2 min) pendant 15 min sous pression partielle de sélénium (125 mg de sélénium introduit dans la chambre). A 580 °C , la pression de vapeur saturante en sélénium est d'environ 1250 Pa [3]. La microstructure des films obtenue est présentée à la figure 55.

L'examen de la micrographie en coupe montre un film bien densifié d'épaisseur finale d'environ 900 nm, l'épaisseur initiale du film en cru étant de 1,5 μm . Cependant, une très faible croissance des grains est observée. En effet, le diamètre des grains est compris entre 50 et 100 nm, largement inférieur à la taille supérieure au micron classiquement recherchée. L'électrode en molybdène (épaisseur initiale = 300 nm) présente une épaisseur d'environ 400 nm indiquant une très légère dégradation du molybdène en MoSe_2 . De plus, des cristaux de plusieurs microns sont observables en surface du film. L'analyse chimique ponctuelle par EDX de ces cristaux indique une composition en sélénium et en cations métalliques très proche de la composition déterminée sur le reste de la couche. Ces gros cristaux sont donc des grains de CZTS ayant fortement grossis. Des variations de compositions en sélénium ou en cations métalliques notamment en cuivre ne sont donc pas à l'origine du grossissement très important de certains grains de CZTS.

Ainsi, un traitement thermique à température élevée (580 °C) sous pression partielle de sélénium a permis la densification de films de nanoparticules de CZTS. Néanmoins, la taille des grains n'a que très peu augmenté. Rappelons que dans la littérature, l'inhibition de la croissance des grains est généralement corrélée à la présence de carbone au sein de la couche.

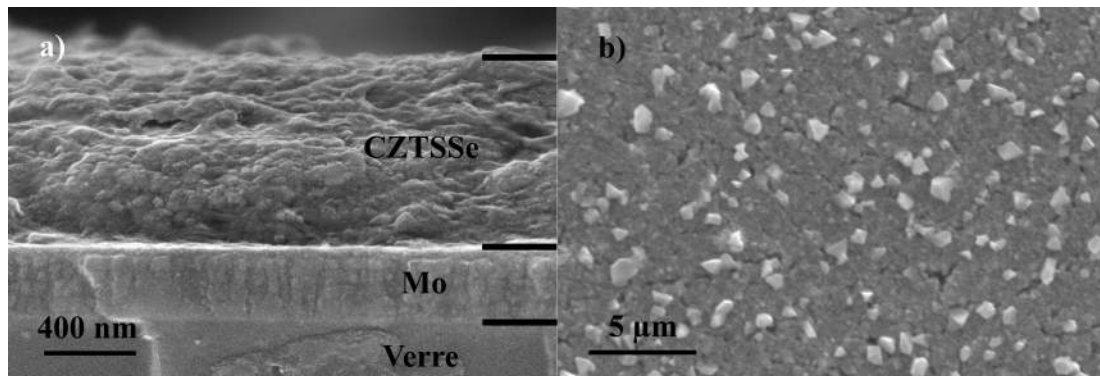


FIGURE 55 – Micrographies MEB d'un film fritté à 580 °C de 900 nm d'épaisseur a) en coupe b) vue de dessus

5.3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman

Les spectres de diffraction des rayons X et spectroscopie Raman des films minces en cru et recuits à 580 °C sous pression partielle de sélénium sont représentés sur la figure 56. Sur le diffractogramme du film fritté, le fort décalage des pics vers les faibles valeurs de 2θ de la phase CZTS indique clairement une substitution importante des atomes de soufre par des atomes de sélénium. De plus, les largeurs de pics à mi-hauteur plus faibles indiquent une augmentation de la cristallinité. Le pic à $2\theta = 40,5^\circ$, caractéristique du Mo,

est toujours très intense, ce qui indique une faible dégradation de l'électrode en MoSe_2 comme mis en évidence précédemment par MEB.

Le spectre Raman enregistré sur le film après frittage montre les pics caractéristiques d'une phase CZTSSe dans laquelle la majeure partie des atomes de soufre est substituée par des atomes de sélénium. Le pic de forte intensité à 290 cm^{-1} peut-être associé à la phase CdS déposée ultérieurement [4] [5]. De plus, l'analyse par spectrométrie Raman à l'aide d'un laser vert nous permet de mettre en évidence la présence de carbone. En effet, les deux pics de forte intensité à 1350 et 1550 cm^{-1} observables sur le spectre Raman sont caractéristiques des pics D et G de carbone hybridé sp^2 [6]. Ainsi de grandes quantités de carbone sont présentes au sein du film après recuit expliquant très certainement l'inhibition de la croissance des grains. Ces larges quantités de carbone sont probablement issues d'une recristallisation, lors du traitement thermique, des phases amorphes mises en évidence sur les films non frittés.

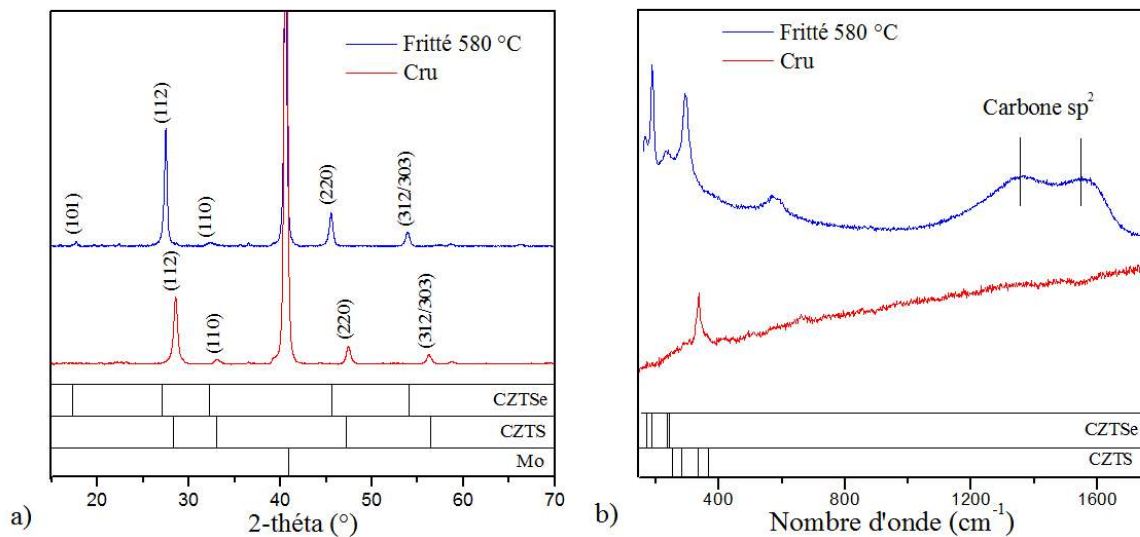


FIGURE 56 – a) Diffractogrammes des rayons X et b) Spectres Raman d'un film en cru et d'un film fritté à 580 °C

5.3.3 Corrélations teneur en carbone - microstructure - propriétés optoélectroniques des films de CZTSSe

Divers films de CZTSSe après frittage à 580 °C et sous pression partielle de Se ont été caractérisés par spectroscopie Raman et photoluminescence. Sur des surfaces analysées de $100 \text{ }\mu\text{m} \times 100 \text{ }\mu\text{m}$ par pas de $1 \text{ }\mu\text{m}$ (Figure 57), les films montrent en fonction des conditions de synthèse des nanoparticules de CZTS, la présence de carbone à des taux variables comme indiqué par les intensités différentes des pics Raman à 1350 et 1550 cm^{-1} . Les mesures par photoluminescence résolue en temps à température ambiante sur

ces échantillons indiquent un faible temps de déclin de photoluminescence. Notons que ce temps de déclin diminue lorsque le taux de carbone au sein de l'échantillon augmente. Par ailleurs, une très faible croissance des grains est observée sur ces divers films contenant du carbone.

Ainsi, la présence de carbone au sein du matériau CZTSSe semble être une des causes limitant fortement la croissance des grains et les propriétés optoélectroniques.

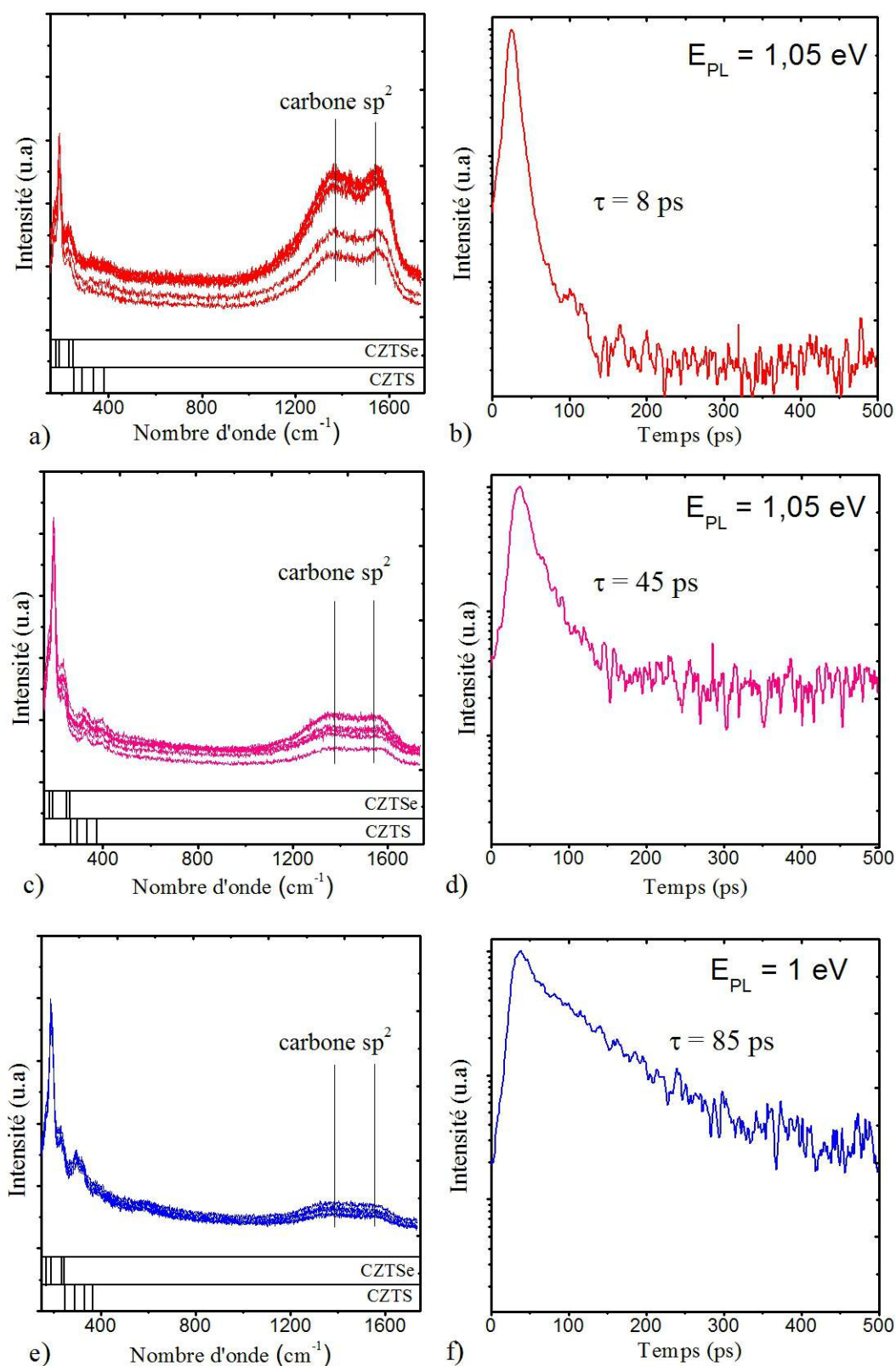


FIGURE 57 – Caractéristiques de films CZTSSe frittés a) c) e) Spectres Raman de films montrant différents taux en carbone b) d) f) Photoluminescence dynamique, mesurée au pic spectral d'émission, déterminée à 300 K sur ces films

5.4 Un profil de recuit spécifique pour l'élimination du carbone

5.4.1 Mise au point d'un profil de recuit spécifique pour l'élimination du carbone

5.4.1.1 Cristallisation des domaines amorphes et formation de carbone hybridé sp^2

Comme montré précédemment, le spectre Raman de films en cru présente un signal de fond important, indiquant la présence de domaines amorphes au sein du film. De manière intéressante, le spectre Raman de films recuits sous pression partielle de sélénium à 450 °C montre une diminution importante de l'intensité du bruit de fond révélant une cristallisation des domaines amorphes (Figure 58a).

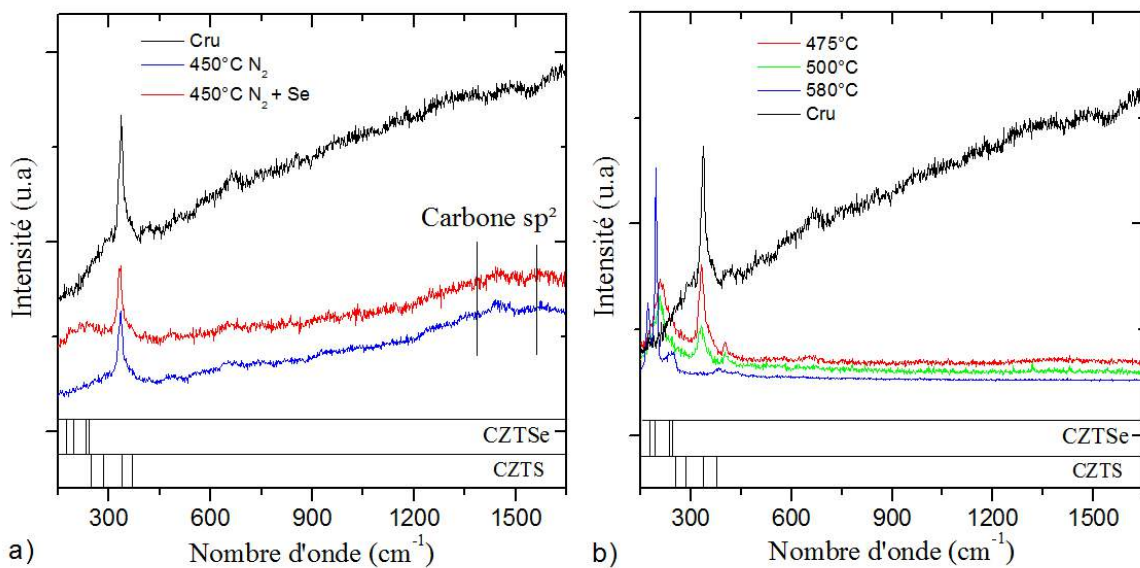


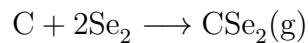
FIGURE 58 – a) Spectres Raman montrant la formation de carbone sp^2 b) Spectres Raman montrant la cristallisation des domaines amorphes

De plus, l'apparition d'un large pic vers 1300-1560 cm^{-1} indique clairement l'apparition de carbone sp^2 au sein de films recuits à 450 °C. Une interprétation probable est la pyrolyse, lors de ce traitement thermique, des complexes solides $M_x(SCN)_y$, $M = Cu(I), Zn(II), Sn(IV)$ formant les domaines amorphes, en composé CZTS avec formation du carbone. Ainsi, la cristallisation des domaines amorphes lors du traitement thermique est réalisée avec une redistribution du carbone et leur recristallisation sous forme sp^2 . Le spectre Raman montrant une intensité de la bande D (1350 cm^{-1}) du même ordre de grandeur

que celle de la bande G (1550 cm^{-1}), ceci révèle une taille des domaines de carbone sp^2 inférieure à 2 nm [6]. En comparaison à des spectres de matériaux carbonés désordonnés et malgré des bandes D et G larges rendant cette estimation délicate, la taille des domaines de carbone sp^2 a été estimée d'environ 1 nm . Notons que la cristallisation des domaines amorphes est réalisée simultanément à l'augmentation de l'ordre à courte distance de la phase CZTSSe comme montrée par la diminution des valeurs de FWHM des pics à 338 cm^{-1} (mode A1 du CZTS) et 196 cm^{-1} (mode A1 du CZTSe) avec la température (Figure 58b).

5.4.1.2 Élimination du carbone par traitement thermique sous pression partielle de sélénium.

La figure 59a montre qu'une température minimale de 500 °C est nécessaire pour éliminer le carbone sp^2 . De plus, l'élimination du carbone sp^2 est obtenue uniquement avec un recuit effectué sous pression partielle de sélénium (Figure 59b). En effet, alors que le spectre Raman de film recuit à 500 °C sous atmosphère neutre indique clairement la présence de carbone, les pics à 1350 et 1550 cm^{-1} ne sont pas observables sur les spectres Raman de film recuits sous pression partielle de sélénium (50 et 125 mg de sélénium introduits dans la chambre). Par intégration des aires des courbes donnant l'intensité Raman en fonction de la longueur d'onde entre 1250 et 1600 cm^{-1} , on peut estimer une élimination du carbone de l'ordre de 90% pour le film recuit avec 50 mg Se . Concernant le film recuit avec 125 mg en Se , le spectre Raman montre une intensité très faible entre 1250 et 1600 cm^{-1} . En tenant compte du bruit de fond, l'élimination du carbone a été estimée supérieure à 97% pour l'échantillon recuit avec 125 mg de Se . Cette élimination du carbone sous pression partielle de sélénium nous amène à proposer la réaction suivante menant à la formation de $\text{CSe}_2(\text{g})$ comme chemin réactionnel :



Ainsi, l'élimination du carbone de nos couches de CZTS est possible par traitement thermique à une température minimale de 500 °C sous pression partielle de sélénium. Après l'échange de ligands $\text{SCN}^-/\text{S}^{2-}$ effectuée à température ambiante (purification primaire permettant l'élimination des motifs SCN^- présents en surface des nanocristaux), cette étape de traitement thermique à température intermédiaire (vers 500 °C) permet ainsi l'élimination d'impuretés présentes au sein des domaines amorphes vraisemblablement constitués de complexes de type $\text{M}_x(\text{SCN})_y$, ($\text{M} = \text{Cu(I)}, \text{Zn(II)}, \text{Sn(IV)}$). Cette purification secondaire en carbone effectuée en température comprend dans une première étape la pyrolyse des complexes $\text{M}_x(\text{SCN})_y$ avec formation de carbone sp^2 , puis l'élimina-

tion du carbone sp^2 en présence de Se vapeur.

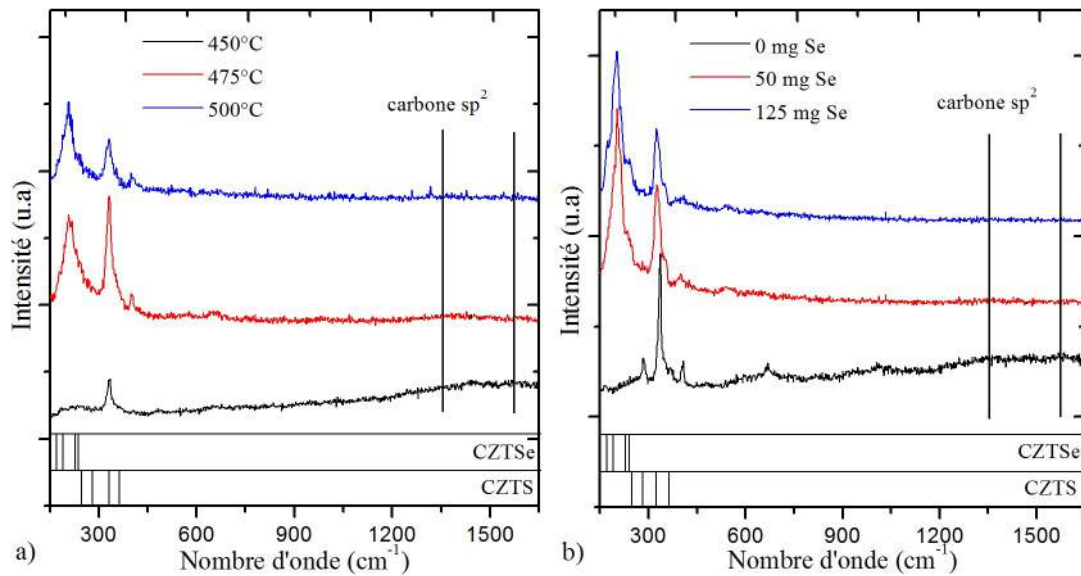


FIGURE 59 – Spectres Raman de films a) recuits sous atmosphère sélénée à 450, 475, 500 °C montrant une élimination du carbone pour des températures supérieures à 475 °C b) sous atmosphère neutre et sélénée à 500 °C montrant l'élimination du carbone uniquement en présence de Se

5.4.2 Coalescence et naissance de porosité au sein des films lors de l'étape de purification carbone en température

Notre objectif est d'éliminer les phases amorphes et le carbone des films de CZTS. Néanmoins, en vue de la densification ultérieure et complète du film, cette étape de purification secondaire en température ne doit pas entraîner la coalescence des nanoparticules avec l'apparition de porosité importante, difficilement éliminable lors du frittage. Les microstructures des films traités thermiquement à 475, 500 et 525 °C sous différentes pressions partielles de Se (50, 75, 125 et 250 mg de Se introduits dans l'enceinte) sont présentées à la figure 60.

A 475 °C, la coalescence des nanoparticules est très faible avec formation d'une très faible porosité au sein du film quelque soit la quantité de sélénium introduite dans le four. Néanmoins, l'élimination du carbone des films n'est pas totale. En revanche, à 525 °C, la coalescence des grains ainsi qu'une porosité importante sont observées. A 500 °C, une plus forte dépendance du phénomène de coalescence des particules est observée avec la quantité de sélénium introduite dans le four. En effet, avec 50 et 75 mg de Se, le grossissement des grains reste faible alors qu'en présence 125 et 250 mg de Se, un fort grossissement des grains et une plus forte porosité sont observés. Ainsi la plupart de nos essais ont été réalisés vers 475-500 °C, gamme de températures offrant la possibilité d'une élimination

correcte du carbone avec naissance d'une faible porosité.

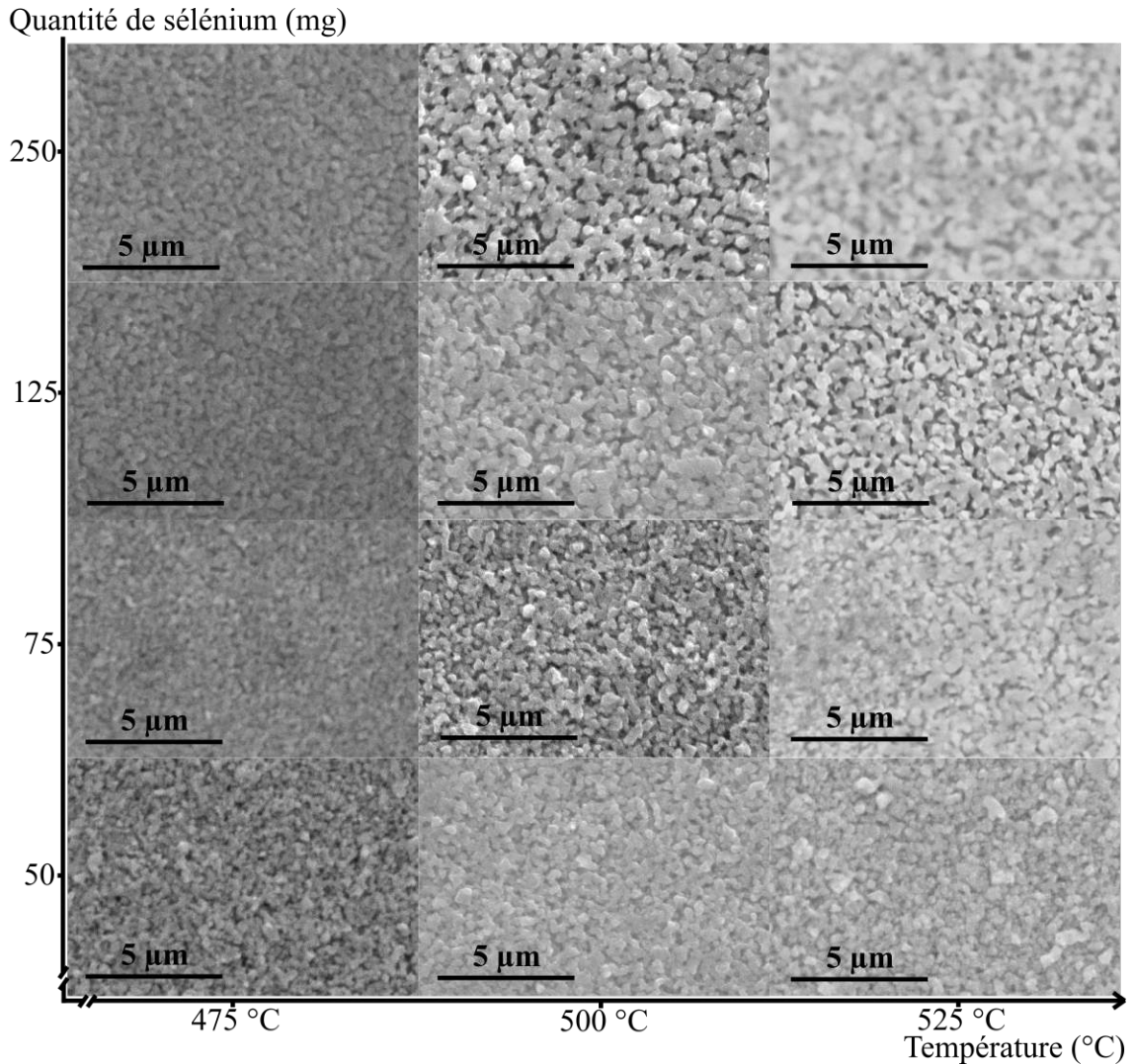


FIGURE 60 – Micrographies MEB en vue de dessus des échantillons après recuit à 475, 500, 525 °C avec différentes quantités de sélénium

5.4.3 Conversion CZTS \rightarrow CZTSSe lors de l'étape de purification carbone en température

Nous avons précisé le taux de conversion CZTS \rightarrow CZTSe des films recuits à 500 °C avec différentes quantités de Se introduites dans le four. Les diffractogrammes de rayons X et spectres Raman de ces films sont présentés à la figure 61. Sur les diffractogrammes de rayons X, le décalage des pics vers les faibles valeurs de 2θ indique une conversion CZTS \rightarrow CZTSe de plus en plus importante à 500 °C pour des quantités introduites en Se présentes au sein de l'enceinte croissantes. Ainsi, malgré une température constante de 500 °C, et donc, une pression de vapeur saturante constante imposée par la température de

500 °C, les plus fortes valeurs de conversion observées en présence de quantité croissantes en Se mettent en évidence des facteurs d'origine cinétique. En effet, à cette température relativement faible, la pression de vapeur saturante par vaporisation du Se métal est plus rapidement obtenue avec des masses incorporées de Se plus importantes.

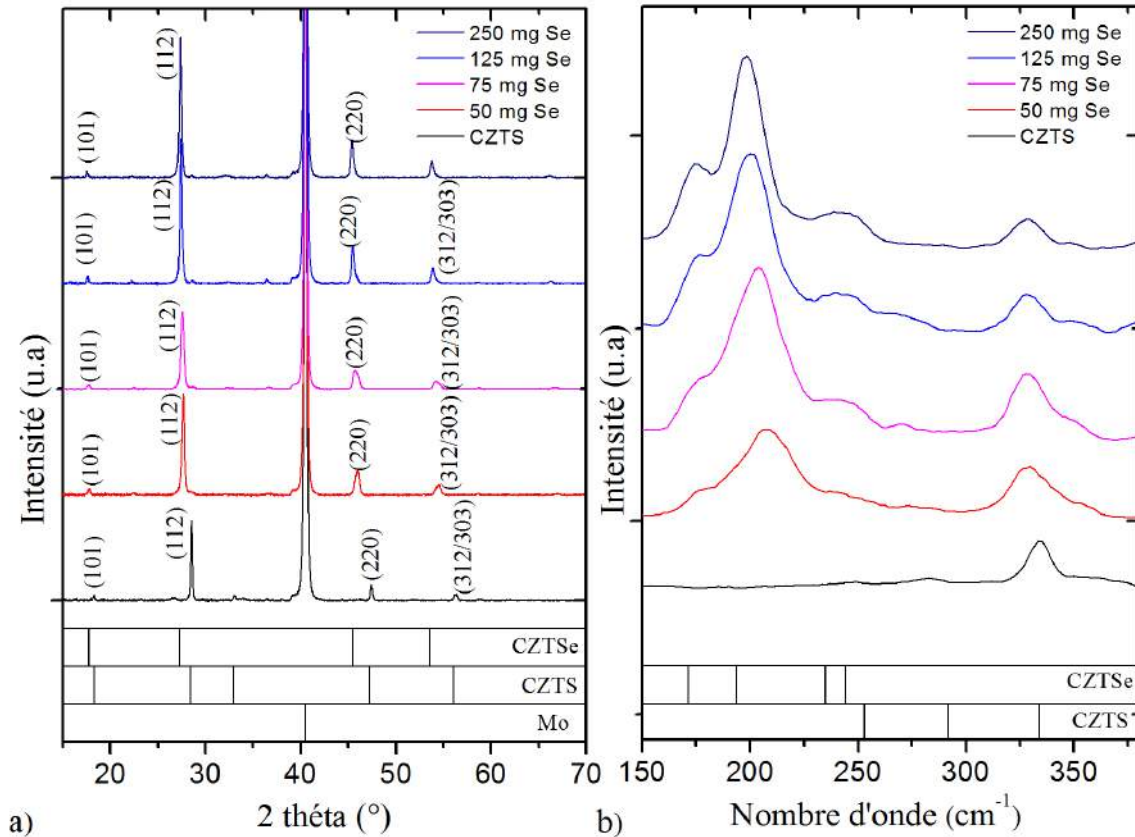


FIGURE 61 – a) Diffractogrammes de rayons X b) Spectres Raman de films recuits à 500 °C en présence de différentes quantités de sélénium

De plus, l'allure symétrique des pics (112) sur les diffractogrammes de rayons X suggère une substitution homogène des atomes de soufre et de sélénium sur toute l'épaisseur du film. Le pourcentage de conversion de ces films a été déterminé selon plusieurs méthodes. La position du pic (112) sur le diffractogramme de rayons X permet d'estimer le pourcentage de conversion [7]. Ce pourcentage de conversion peut également être déterminé à partir des spectres Raman par intégration de la surface des pics correspondants aux modes A1 des vibrations des atomes de soufre et de sélénium selon la formule proposée par Dimitrievska et al. présentée dans le chapitre 2 Techniques expérimentales [8]. Enfin, des analyses chimiques par EDX ont aussi été réalisées pour déterminer le rapport $\frac{Se}{(Se+S)}$ sur ces films. Ces différents rapports déterminés suivant ces 3 méthodes montrent des valeurs sensiblement identiques (Figure 62) variant de 61 à 85 % en fonction de la

masse de sélénium incorporée au sein de l'enceinte. Le frittage du composé CZTSe se produisant à une température significativement inférieure à celle du composé CZTS, ce taux de conversion CZTS \rightarrow CZTSe devrait influencer sur les conditions du frittage du film CZTSSe.

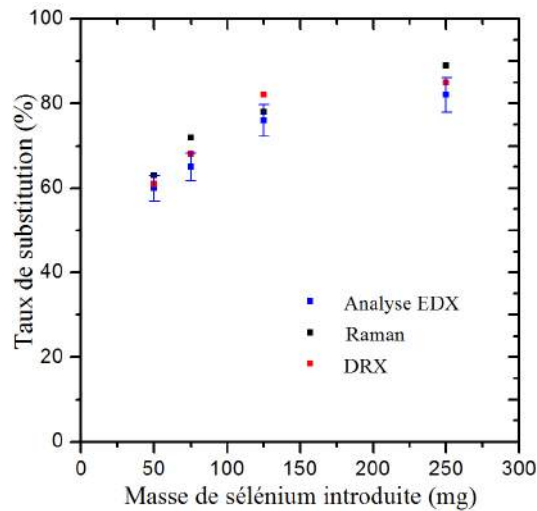


FIGURE 62 – Taux de substitution à 500 °C des atomes de S par des atomes de Se en fonction de la quantité de Se introduite dans le four

5.4.4 Caractéristiques chimiques et structurales de films CZTSSe frittés suivant un profil spécifique comportant une étape de purification carbone en température

5.4.4.1 Influence de la microstructure du film après l'étape de purification carbone sur la microstructure après frittage

Une coalescence plus ou moins importante des nanoparticules au sein du film de CZTS est observée après l'étape de purification en carbone réalisée en température, dépendante des conditions du traitement thermique (T , P_{Se}). Néanmoins, les films les plus couvrants à l'issue de cette étape de purification carbone ne montrent pas après frittage à 580 °C de densification-croissance améliorée (Figure 63). En effet, la faible densification observée sur ces films peut être attribuée d'une part à une purification carbone incomplète de ces films et d'autre part à une faible conversion du CZTS en CZTSe favorisant la coalescence des nanoparticules au dépens de leur frittage. Par ailleurs, les films les plus coalescés à l'issue de cette étape d'élimination carbone (525 °C) développent la plus forte porosité après frittage à 580 °C (Figure 65). L'obtention d'un film bien densifié et à gros grains semble ainsi faire l'objet d'un compromis " purification carbone correcte - faible coalescence des nanoparticules " lors de l'étape de l'élimination carbone (Figure 64).

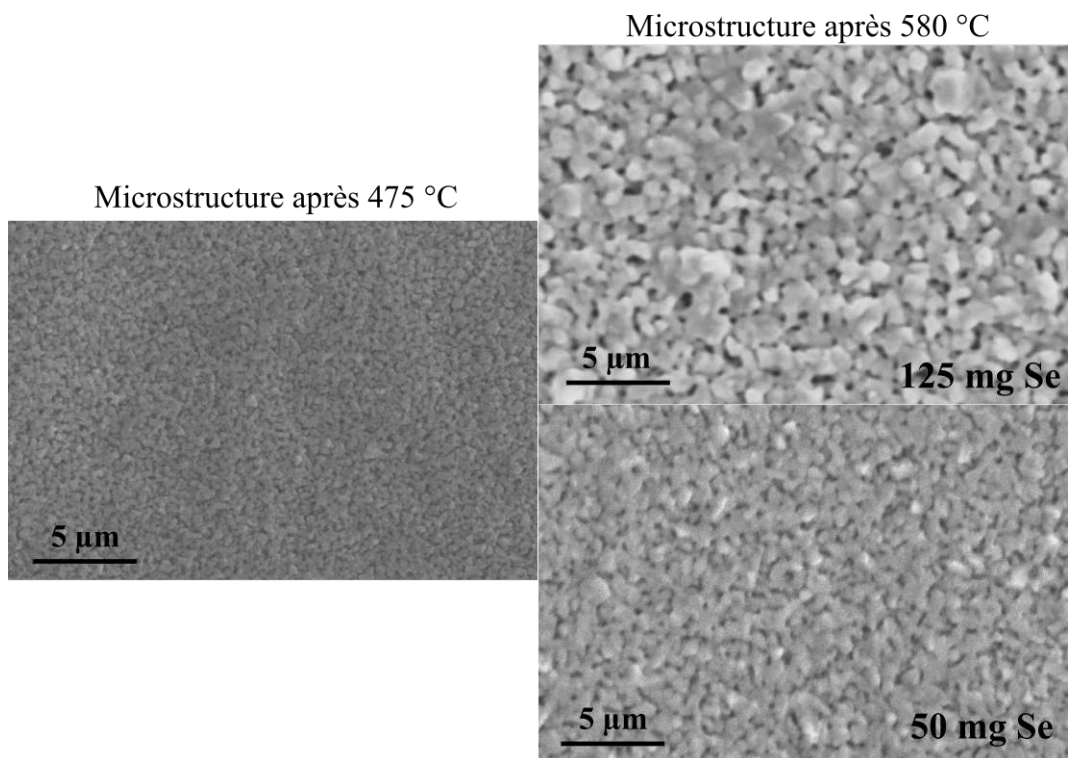


FIGURE 63 – Micrographies MEB en vue de dessus de films frittés à 580 °C suivant un profil de température comportant une étape de purification en carbone à 475 °C

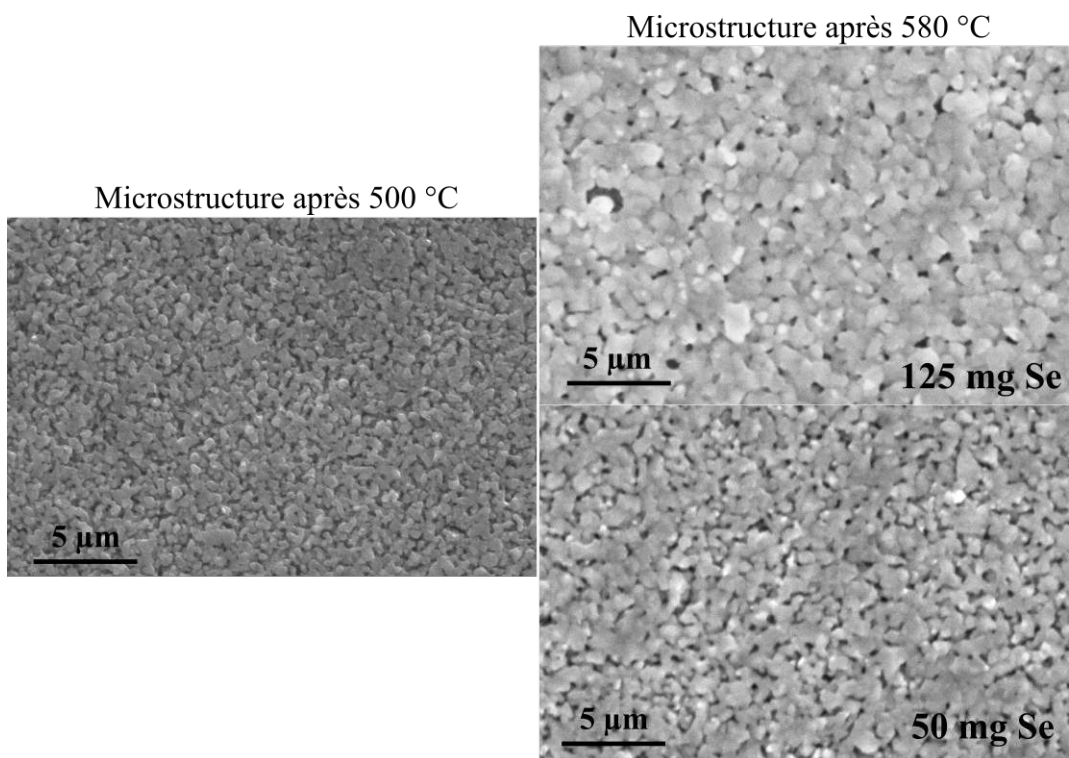


FIGURE 64 – Micrographies MEB en vue de dessus de films frittés à 580 °C suivant un profil de température comportant une étape de purification en carbone à 500 °C

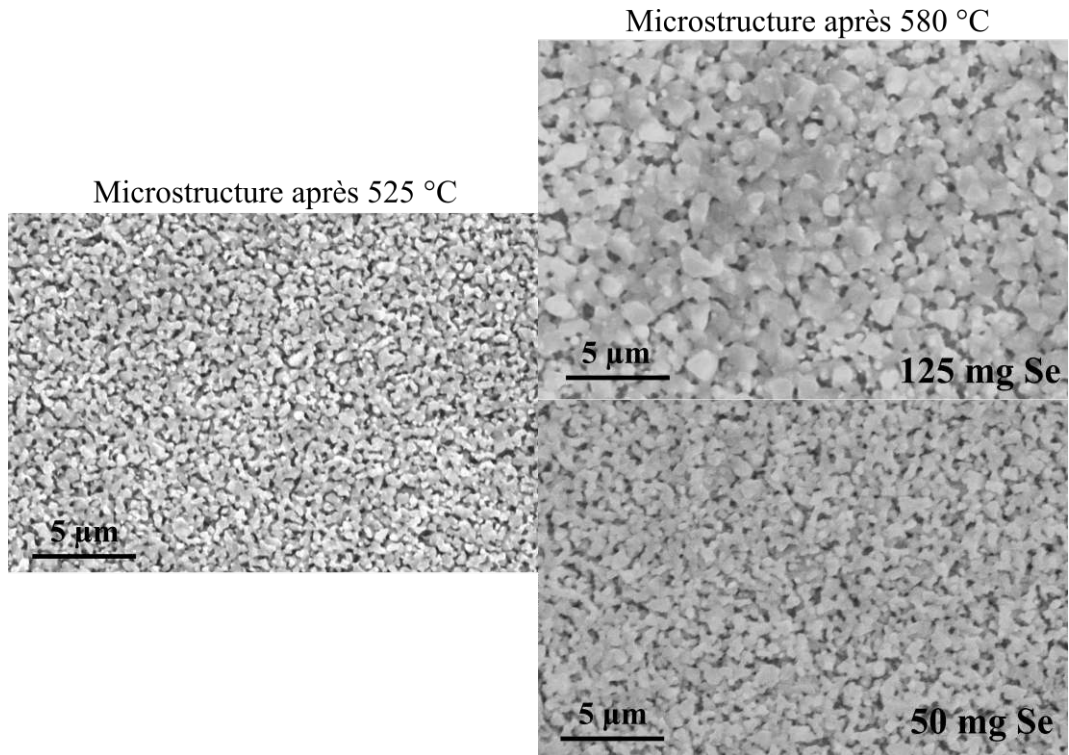


FIGURE 65 – Micrographies MEB en vue de dessus de films frittés à 580 °C suivant un profil de température comportant une étape de purification en carbone à 525 °C

Cette microstructure à gros grains a été obtenue sur des films frittés possédant divers taux de conversion, $0,77 < \text{Se}/\text{Se}+\text{S} < 0,89$ (Figure 66).

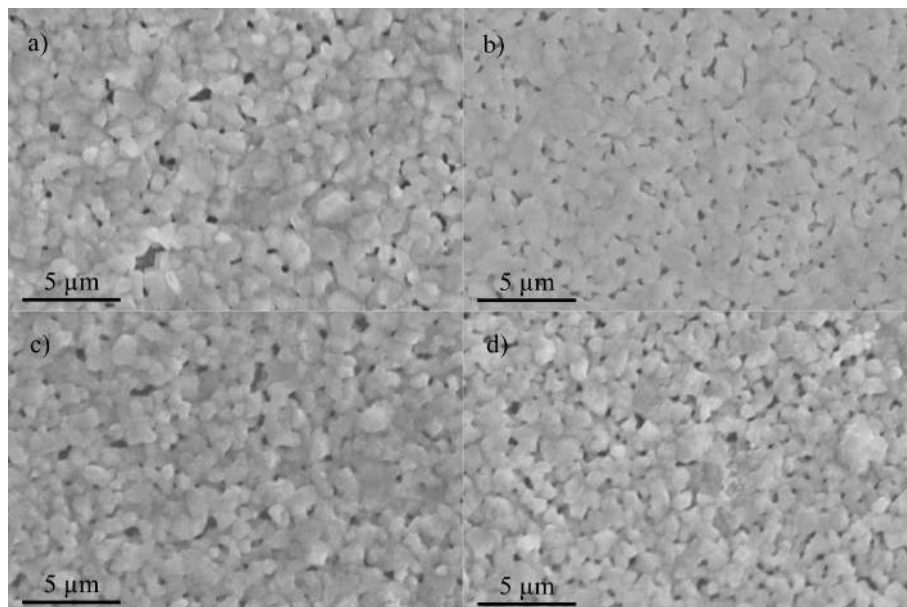


FIGURE 66 – Micrographies MEB en vue de dessus de films de CZTSSe traités thermiquement suivant un profil spécifique de recuit. Les divers films montrant une croissance des grains ont été obtenus avec des rapports $\frac{\text{Se}}{\text{Se}+\text{S}}$ variables. $\frac{\text{Se}}{\text{Se}+\text{S}} =$ a) 0,77 b) 0,85 c) 0,89 d) 0,85

Une augmentation significative de la cristallinité après élimination carbone à 500 °C et frittage à 580 °C est montrée par diffraction des rayons X (Figure 67).

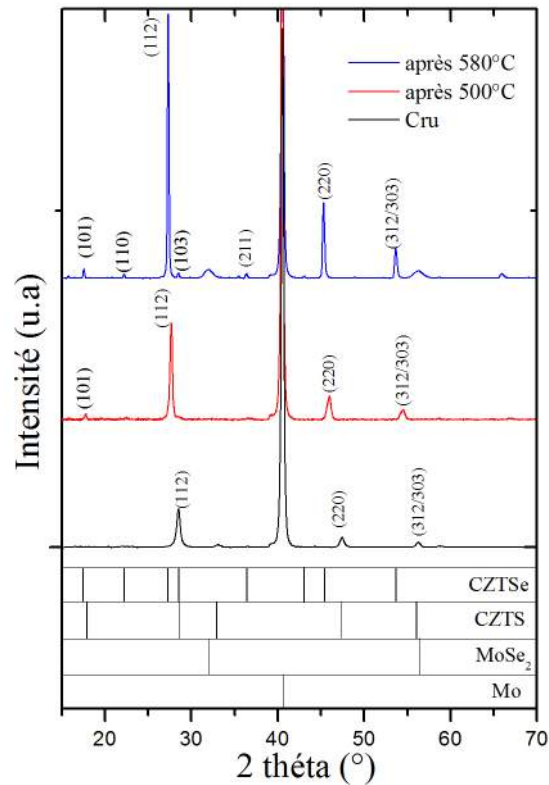


FIGURE 67 – Diffractogrammes de rayons X enregistrés sur les films après l'étape d'élimination carbone à 500 °C et après frittage à 580 °C

5.4.4.2 Microstructure et composition chimique des films après frittage

Face à la difficulté de configurer un dilatomètre à une étude de frittage du CZTSSe sous pression partielle de sélénium, la recherche de la température optimale de frittage des films de CZTSSe a été réalisée par frittage des films à diverses températures (570 °C, 580 °C et 590 °C) avec différentes quantités de Se introduites dans le four (50 et 125 mg Se) (Figure 68). Avec une faible quantité de Se (50 mg Se), la densification est incomplète jusqu'à des températures de frittage de 580 °C. La densification associée à une croissance des grains est observée à plus haute température ($T = 590$ °C). Avec 125 mg Se dans l'enceinte de frittage, la température de frittage est déterminée vers 580 °C. Des tailles de grains de l'ordre de 1,0 μm sont visibles, démontrant une croissance des grains. Si le film est assez couvrant, notons néanmoins une densification non complète avec la présence de pores de taille d'environ 0,5 μm .

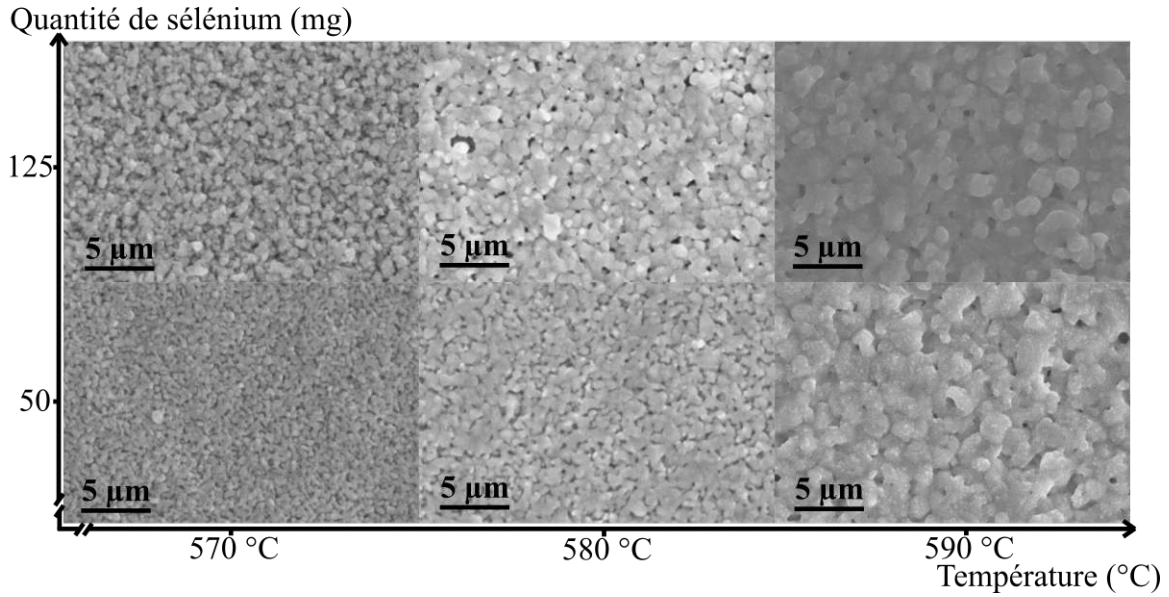


FIGURE 68 – Micrographies de films frittés à a) 570 °C, b) 580 °C, c) 590 °C avec 50 mg et 125 mg de Se introduits dans le four. L'étape de purification carbone ayant été réalisée à 500 °C, 125 mg Se

La composition chimique des films a été déterminée par analyse EDX. Lors de frittages à 570 °C et 580 °C, les rapports $\frac{Cu}{Sn+Zn}$ et $\frac{Zn}{Sn}$ sont très proches de la composition initiale en cations métalliques du film non fritté. Cependant dans le cas de recuit à 590 °C, l'analyse EDX montre une très forte évaporation de SnS(e) (Figure 69). En effet, le rapport Zn/Sn initialement de 1,18, augmente de manière importante jusqu'à 1,60 malgré la présence d'une grande quantité de Sn au sein de l'enceinte (250 mg Sn).

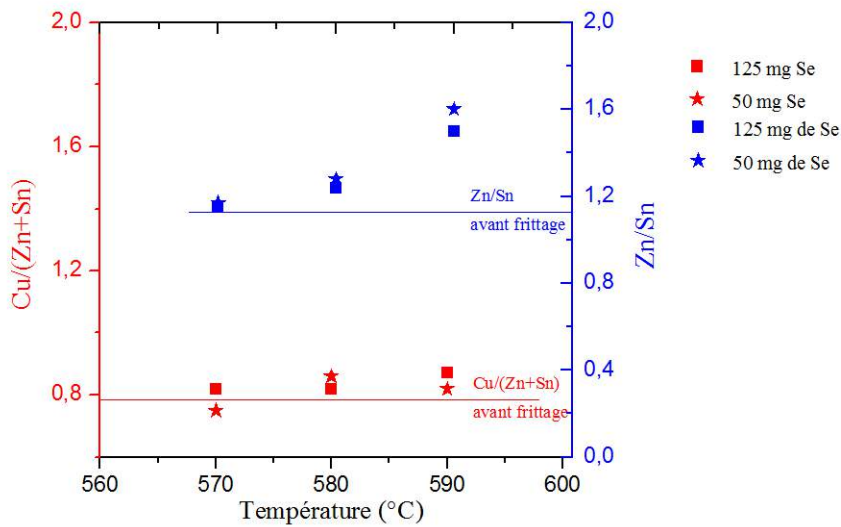


FIGURE 69 – Evolution des rapports en cations métalliques du film de CZTSSe en fonction de la température de frittage

Ainsi, une température optimale de 580 °C a été déterminée pour le frittage de nos films de nanocristaux de CZTS, température étant un compromis entre densification du matériau et préservation de la composition chimique.

5.4.4.3 Stabilité chimique de l'électrode arrière en Mo

La dégradation de l'électrode arrière en Mo est généralement observée lors du frittage. Cette dégradation a comme origine soit une réaction du composé CZTSe sur le Mo, soit une réaction du Mo avec la vapeur de sélénium présente au sein de l'enceinte. Dans ce dernier cas, la dégradation de l'électrode arrière est fortement activée par la présence de fissures ou de porosité au sein du film. Il est ainsi impératif d'évaluer la dégradation de l'électrode arrière dans le cas d'un profil spécifique de recuit comportant une étape supplémentaire de purification carbone en température.

La figure 70 montre une épaisseur de l'électrode arrière d'environ 1 μm après frittage, supérieure à l'épaisseur initiale de l'électrode en Mo d'environ 0,6 μm . La plus forte épaisseur après frittage a comme origine la formation avec expansion de volume de MoSe_2 de l'électrode. Néanmoins, cette valeur d'accroissement d'épaisseur reste identique à celle observée sur des cellules solaires CZTSSe de la littérature délivrant des rendements de conversion de 8,5% [9]. La préservation d'une majeure partie de l'électrode en Mo après frittage suivant le profil spécifique avec purification carbone est par ailleurs visible sur les spectres de diffraction de rayons X, l'intensité du pic de Mo restant très importante (Figure 71). Ces diverses observations suggèrent également la formation d'un film de CZTSSe non totalement perméable au Se, c'est à dire sans forte porosité.

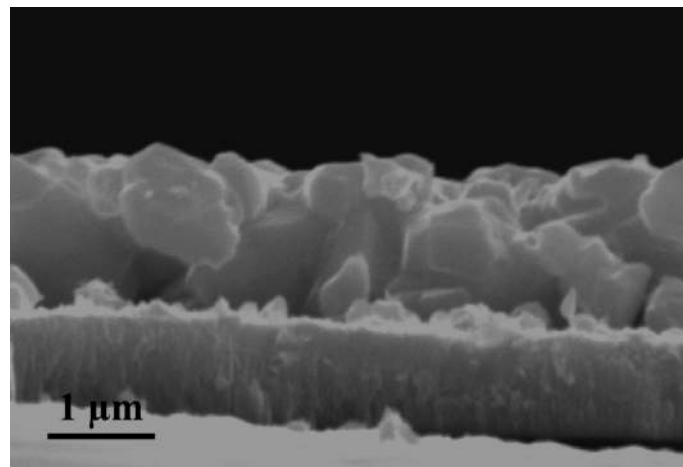


FIGURE 70 – Micrographie MEB en coupe d'un film fritté à 580 °C après élimination du carbone au sein de la couche

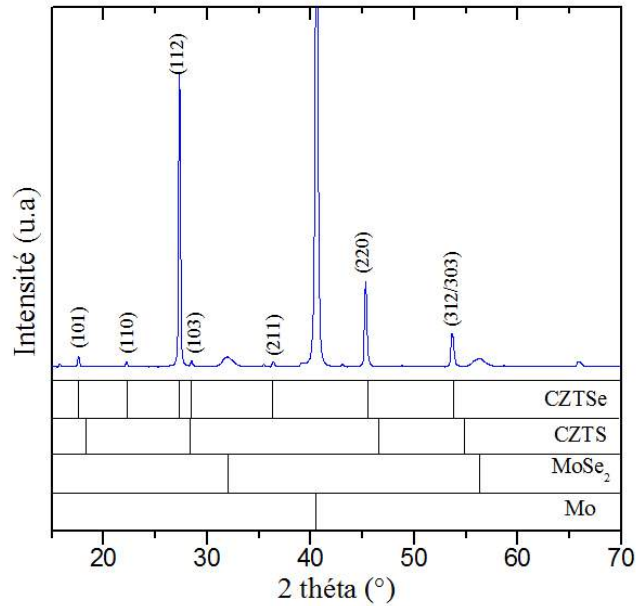


FIGURE 71 – Diffractogramme de rayons X enregistré sur un film de CZTS déposé sur un substrat verre/Mo montrant, après densification sous pression partielle de sélénium suivant un profil de recuit spécifique, la présence de Mo non dégradé

5.4.4.4 Comparaison avec des films frittés par frittage conventionnel à 580 °C

Les micrographies MEB en coupe des films frittés à 580 °C suivant un profil de frittage conventionnel ou suivant un profil spécifique comportant une étape de purification carbone à 500 °C sont présentées à la figure 72. Une croissance des grains, est clairement observée uniquement sur le film ayant subi une étape de purification carbone avec une taille de l'ordre de 1 µm, comparativement à des grains de l'ordre de 50 à 100 nm.

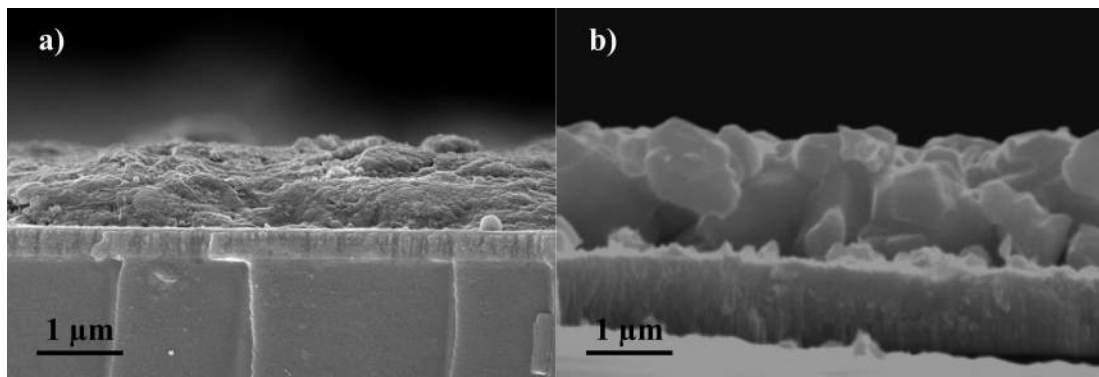


FIGURE 72 – Micrographies MEB de films frittés à 580 °C a) sans élimination du carbone b) après élimination du carbone au sein de la couche

utilisée pour détecter le ZnS [10]. La figure 74 montre qu'aucun pic caractéristique de la phase ZnS n'est observable que ce soit sur le film après élimination du carbone à 500 °C ou après frittage à 580 °C.

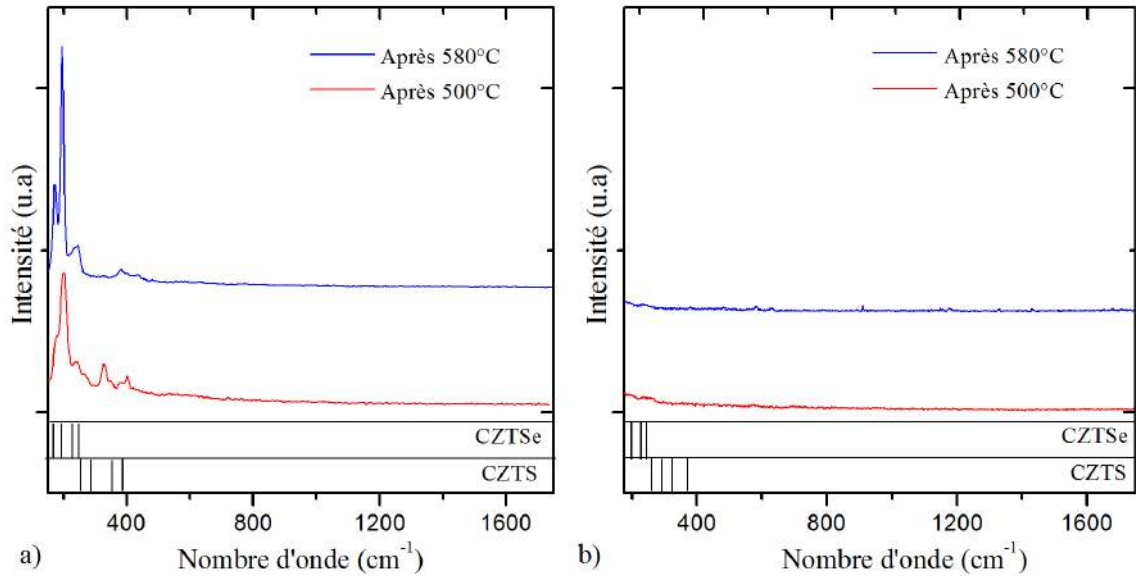


FIGURE 74 – Spectres Raman de films avant et après frittage à 580 °C a) laser vert (532 nm) b) laser UV (335 nm)

5.4.6 Propriétés opto-électroniques de films CZTSSe frittés à 580 °C

Les propriétés optoélectroniques des films frittés ont été étudiées par photoluminescence stationnaire et par photoluminescence résolue en temps. Les films ont été frittés suivant le profil spécifique de température avec une étape d'élimination carbone à 500 °C pendant 30 min puis une étape de frittage à 580 °C durant 15 min en présence de 50 mg de Se (Film A) et de 150 mg de Se (Films B et C).

Les films A ($\frac{Cu}{Sn+Zn} = 0,8$, $\frac{Zn}{Sn} = 1,4$ et $\frac{Se}{(Se+S)} = 0,97$), B et C montrent après frittage à 580 °C une très bonne cristallinité révélée par la faible largeur à mi-hauteur du pic (112) du CZTSSe et l'observation du dédoublement des pics (312/116) [11] ou (312/303) [12] sur les diffractogrammes de rayons X (Figure 75). Sur la figure 75b montrant le dédoublement des pics (312/303), on peut observer des états de cristallisation différents des films. Ces états de cristallisation différents des films sont confirmés par spectrométrie Raman. En effet, des ordres courte distance différents sont mis en évidence sur ces trois échantillons par détermination de la largeur à mi-hauteur du pic principal Raman à 197 cm^{-1} révélant des valeurs de FWHM comprises entre 7 et 12,5 cm^{-1} (Figure 76).

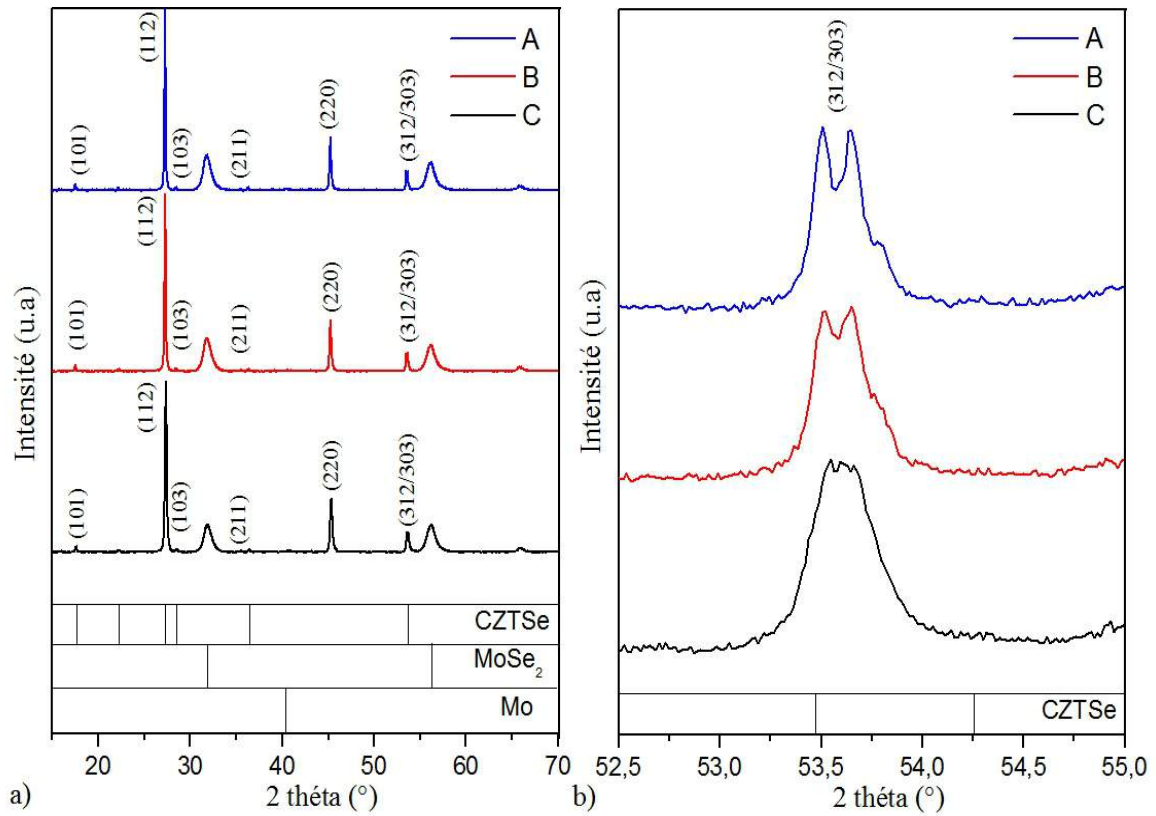


FIGURE 75 – a) Diffractogrammes de rayons X montrant un état de cristallisation important des films après frittage b) zoom entre $2\theta = 52,5$ et 55° montrant le dédoublement des pic (312/303)

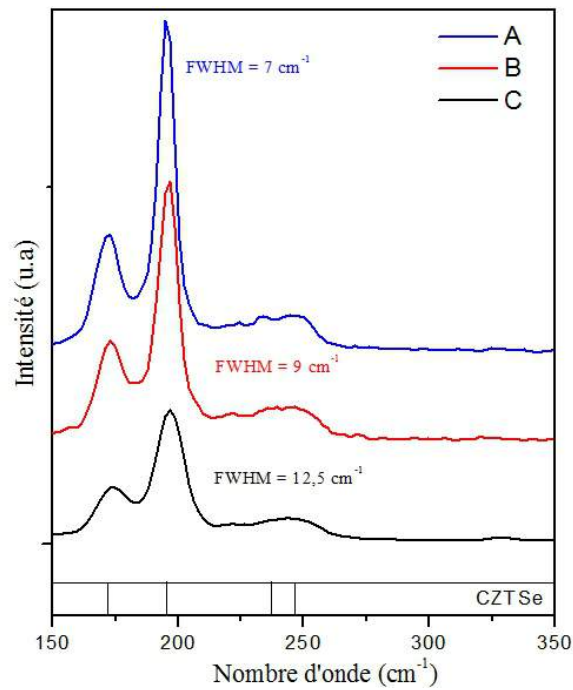


FIGURE 76 – Spectres Raman de films CZTSSe recuits suivant un profil spécifique de frittage montrant des valeurs de FWHM variables

Par photoluminescence, une énergie de transition vers $E_{PL} = 1,0$ eV est déterminée sur ces films avec un pic mieux défini et possédant une largeur à mi-hauteur plus faible pour l'échantillon possédant le meilleur ordre courte distance (Figure 77a). Pour le film A, l'énergie de transition de PL déterminée d'environ 1 eV est proche de la valeur de largeur de bande interdite [13], notre film possédant un rapport $\frac{S_e}{(S_e+S)}$ proche de 1,0. Par ailleurs, nous montrons une corrélation nette entre l'état de cristallinité des films (FWHM des pics (312/303), FWHM du pic principal Raman) et l'intensité de photoluminescence, l'échantillon possédant le meilleur ordre courte distance (FWHM = 7 cm^{-1}) montrant la plus forte intensité de photoluminescence. Enfin, le temps de vie des porteurs de charge a été déterminé par photoluminescence résolue en temps (Figure 77b).

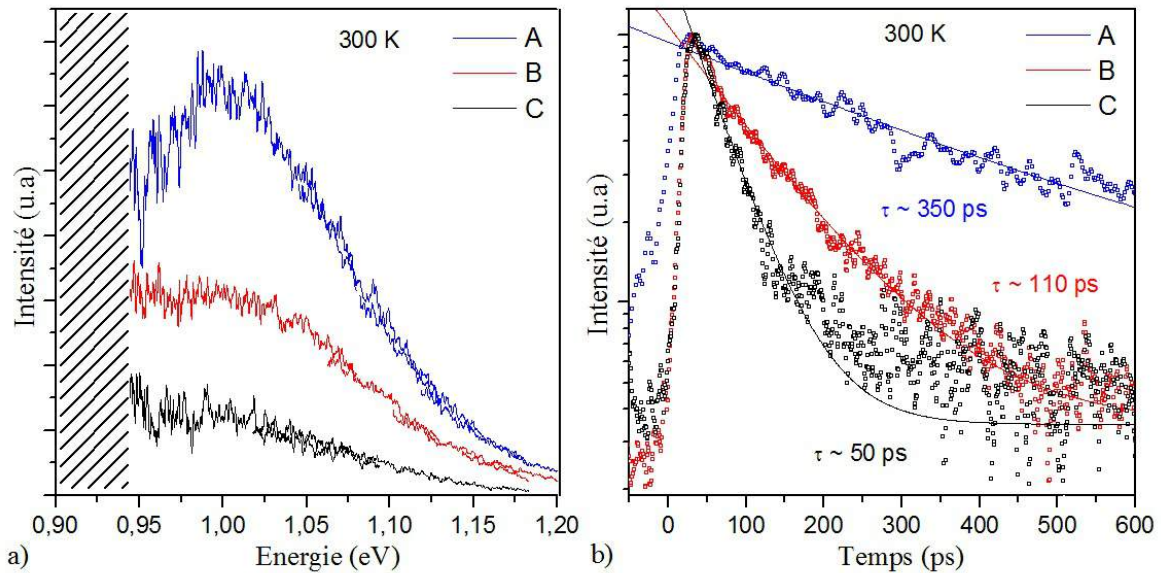


FIGURE 77 – a) Courbes de photoluminescence à température ambiante montrant des intensités de photoluminescence différentes. La superposition imparfaite des portions de courbes est due au système de détection suite au changement de fenêtre spectrale nécessaire au recouvrement de la large gamme de longueurs d'onde explorée b) Photoluminescences dynamiques correspondantes, mesurées au pic spectral d'émission

Tracées en ordonnée logarithmique, les courbes de déclin montrent une décroissance linéaire caractéristique d'une dynamique dominée par recombinaison type bande à défaut. En adoptant un modèle mono-exponentiel décrivant la décroissance d'intensité :

$$\frac{\partial n(t)}{\partial t} = -A.n(t) \quad (12)$$

avec

$$n(t) = \text{densité d'électrons}$$

$A = \frac{1}{\tau}$, τ étant le temps de déclin

Le temps de déclin le plus long est également observé pour l'échantillon développant le meilleur ordre courte distance. Un temps de déclin de la photoluminescence de 0,35 ns est ainsi observé sur le film fritté possédant une FWHM de 7 cm^{-1} .

L'amélioration de la qualité optoélectronique de nos films a été obtenue par frittage avec de grandes quantités de sélénium ($T = 580 \text{ °C}$ 15 min, 500 mg de Se introduit dans l'enceinte).

Pour un film fritté ($\frac{Zn}{Sn} = 1,30$, $\frac{Cu}{Sn+Zn} = 0,78$, $\frac{Se}{Se+S} = 0,84$), l'énergie de transition PL a été déterminée de 1,0 eV (Figure 78a).

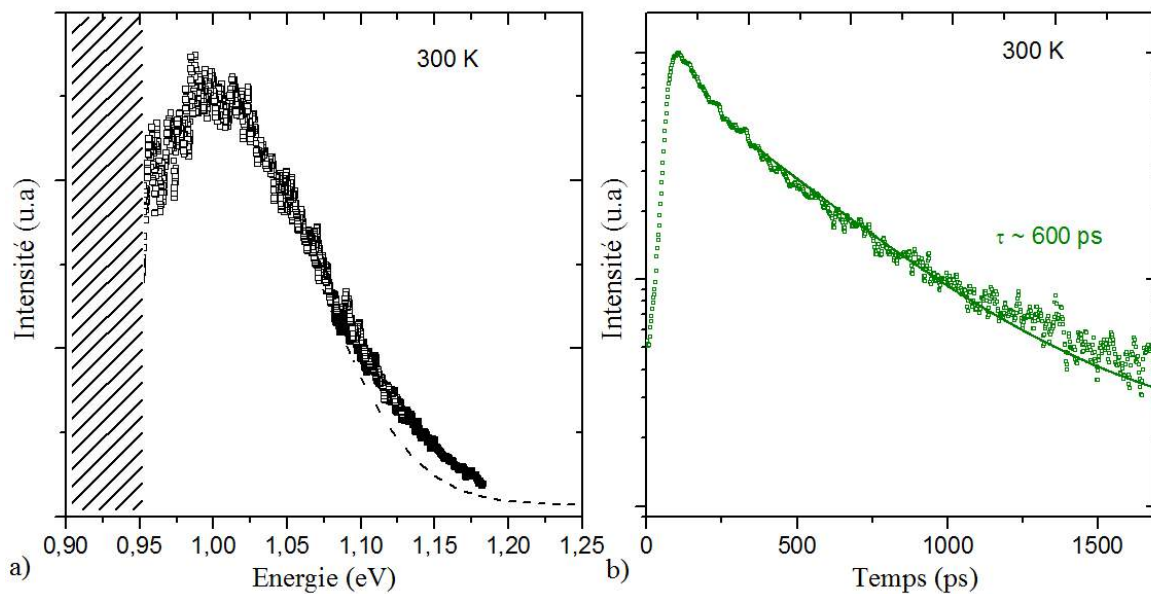


FIGURE 78 – a) Courbe de photoluminescence à température ambiante. La courbe en traits pointillés représente un fit à l'aide d'une fonction gaussienne b) Photoluminescence dynamique correspondante mesurée au pic spectral d'émission

Contrairement à l'allure des courbes précédentes, la décroissance des courbes n'est pas décrite par une fonction mono-exponentielle. Différents auteurs ont suggéré que ce type de dynamique peut être modélisé par une équation différentielle comportant à la fois des termes linéaires (recombinaison type bande à défaut) et quadratiques (recombinaison type bande à bande) [14] [15]. Le terme quadratique serait dominant dans le régime à forte injection ($n \approx 5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$) intervenant immédiatement après l'impulsion laser. Avec la diminution de la densité des porteurs aux temps plus longs, la dynamique serait dominée par recombinaisons sur défauts, joints de grains, défauts de surface. Si on se limite à l'analyse pour des temps longs, un temps de déclin de l'ordre de 0,6 ns est ainsi déterminé sur des films frittés obtenus par mise en forme à partir de dispersions aqueuses

de nanoparticules de CZTS élaborées par notre procédé haute température (Figure 78). Ce temps de déclin correct reste néanmoins largement inférieur au temps de vie reporté dans la littérature pour les cellules de CZTS à rendement de conversion supérieur à 10 %, de l'ordre de 6,7 ns [16].

Ces divers résultats mettent en évidence la possibilité d'obtention d'un film de qualité optoélectronique correcte par mise en forme à partir de suspensions totalement aqueuses de nanoparticules synthétisées par notre procédé haute température.

5.5 Cellules photovoltaïques à base de CZTSSe

Des cellules photovoltaïques ont été élaborées à partir de ces films frittés. Dans la dernière partie de ce chapitre, les caractéristiques de cellules photovoltaïques types seront présentées.

5.5.1 Caractéristiques chimiques et structurales des cellules complètes

Les caractéristiques des différents films de CZTSSe des cellules réalisées sont données au tableau 10. Les films possèdent des rapports molaires $\frac{Cu}{(Sn+Zn)}$ et $\frac{Zn}{Sn}$ déterminés par analyse EDX, proches des valeurs optimales décrites dans la littérature. Le taux de conversion en CZTSe des films est compris entre 86 et 95%.

Tableau 10 – Composition chimique des films de CZTSSe ainsi que leur épaisseur

	Cellule A	Cellule B	Cellule C
$\frac{Cu}{(Sn+Zn)}$	0,76 ± 0,04	0,75 ± 0,04	0,80 ± 0,03
$\frac{Zn}{Sn}$	1,38 ± 0,03	1,30 ± 0,02	1,38 ± 0,05
$\frac{Se}{(Se+S)}$	0,86 ± 0,04	0,90 ± 0,02	0,95 ± 0,04
Épaisseur du film	1 µm	1 µm	1 µm

Les images MEB en vue de dessus des diverses cellules sont données à la figure 79. A bas grossissement, les images MEB montrent un film relativement homogène sans fissures. A fort grossissement, notons la présence d'une porosité au sein du film et une taille des grains de l'ordre de 1 µm.

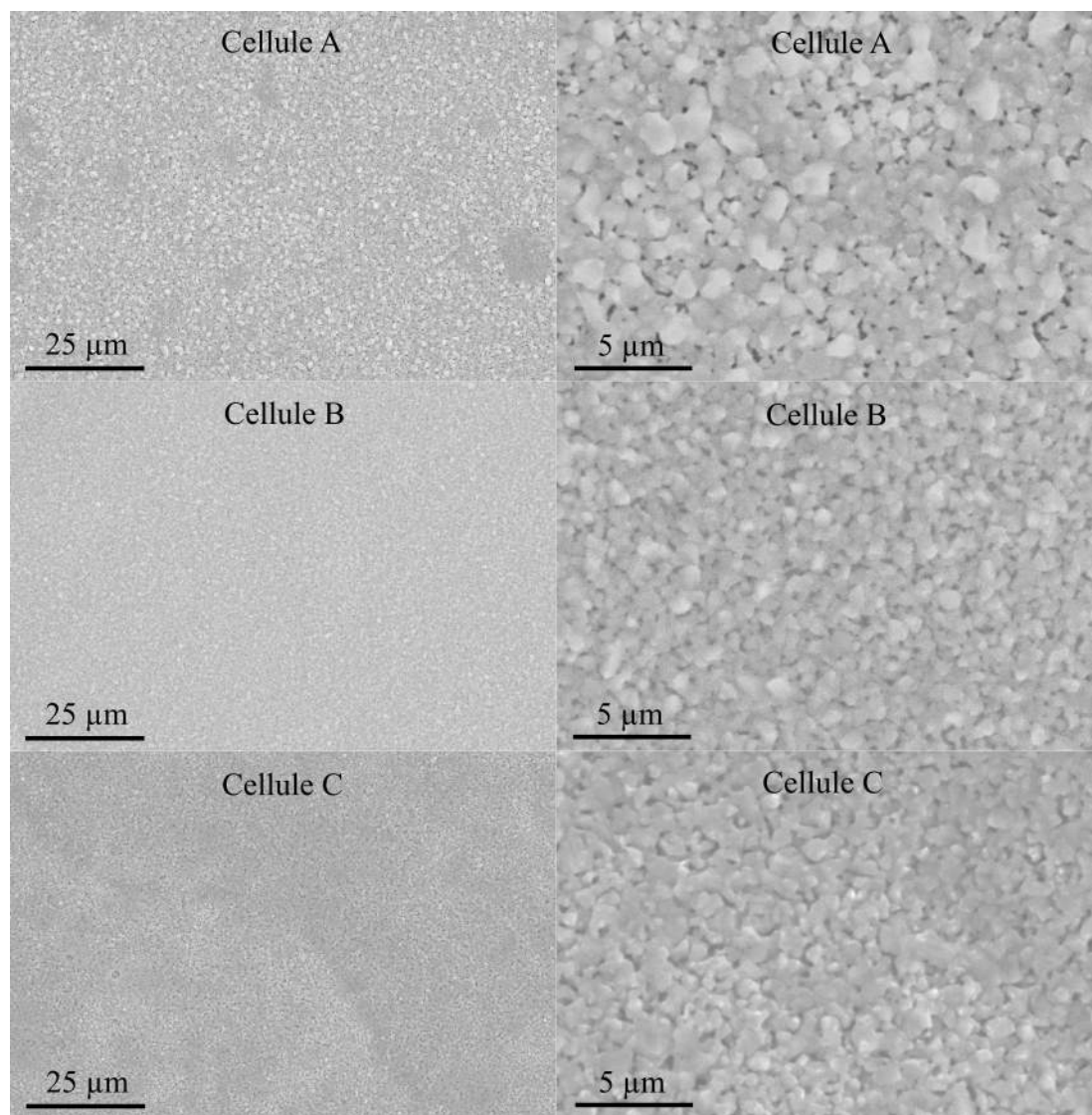


FIGURE 79 – Micrographies MEB en vue de dessus des films CZTS des cellules A, B et C avant dépôts CdS, ZnO, et ZnO/Al

Les diffractogrammes de rayons X des films de CZTS enregistrés avant dépôt de CdS et des électrodes de ZnO, ZnO/Al sont donnés à la figure 80.

Ces diffractogrammes montrent une phase unique CZTSSe. Sur la figure 80b, nous observons le dédoublement (312/303) indiquant un bon état de cristallisation des films. Néanmoins, la spectrométrie Raman montre un ordre à courte distance moins bien défini que sur les échantillons présentant des temps de déclin intéressants comme l'indique les valeurs de FWHM d'environ 13 à 14 cm^{-1} (Figure 81).

Notons sur les diffractogrammes la formation de MoSe_2 de plus en plus importante pour les films possédant le taux de conversion en CZTSe les plus importants. Néanmoins sur les diffractogrammes, la présence du pic à $2\theta = 40,5^\circ$ caractéristique de Mo indique une électrode non totalement dégradée.

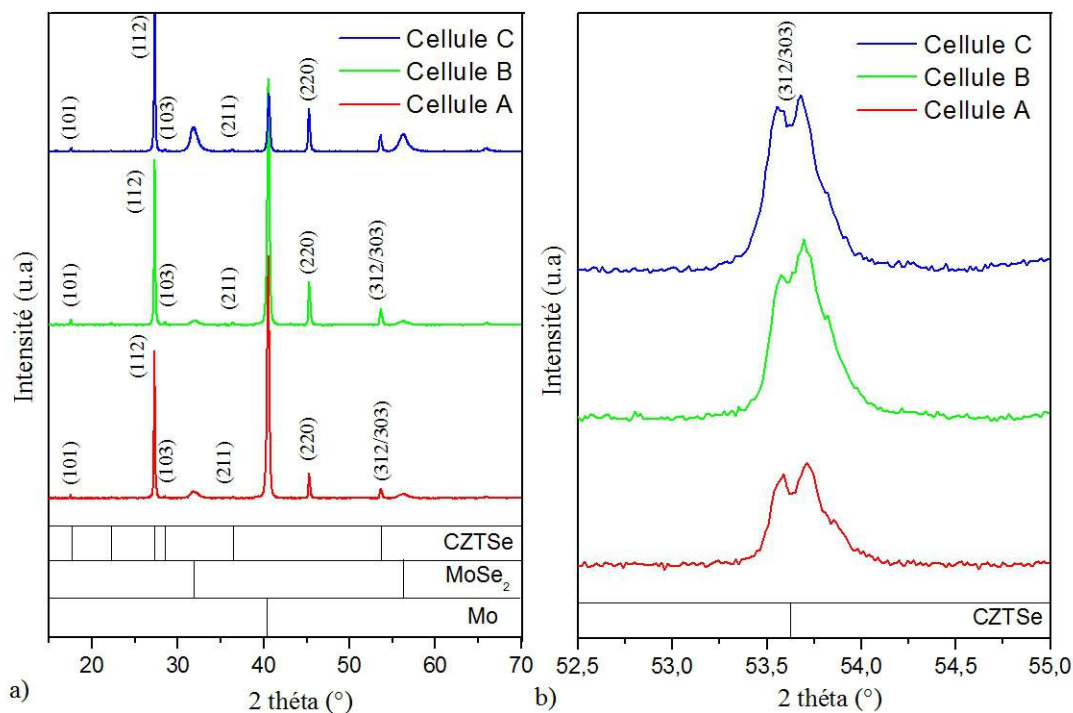


FIGURE 80 – a) Diffractogrammes de rayons X de films CZTS après frittage et avant dépôt de CdS, ZnO ZnO/Al b) Zoom entre $2\theta = 52,5^\circ$ et 55° montrant les états de cristallisation sensiblement identiques des divers absorbeurs CZTSe

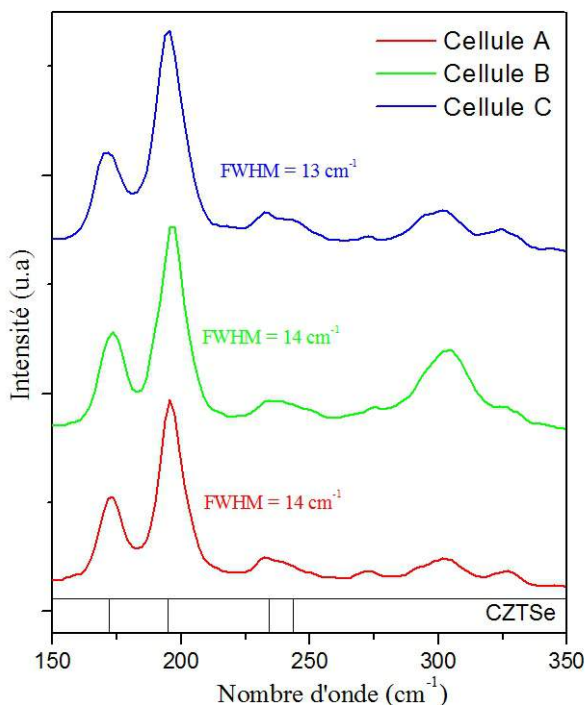


FIGURE 81 – Spectres Raman enregistrés sur les cellules A, B et C montrant des FWHM du pic principal A1 indiquant un ordre à courte distance plus faible comparativement à l'ordre à courte distance déterminé sur les films présentant des propriétés optoélectroniques correctes

La micrographie MEB en coupe de la cellule C complète est présentée sur la figure 82. Le film de CZTS d'épaisseur d'environ 1 μm est constitué de grains de taille proche de l'épaisseur de la couche. Les couches de CdS, ZnO et ZnO/Al possèdent une épaisseur d'environ 350 nm. Au contact arrière, on peut observer la couche de MoSe₂ d'épaisseur d'environ 450 nm et la couche de Mo d'épaisseur d'environ 350 nm. Des pores sont observables entre la couche de CZTS et le MoSe₂ pouvant être responsables d'une diminution des performances photovoltaïques.

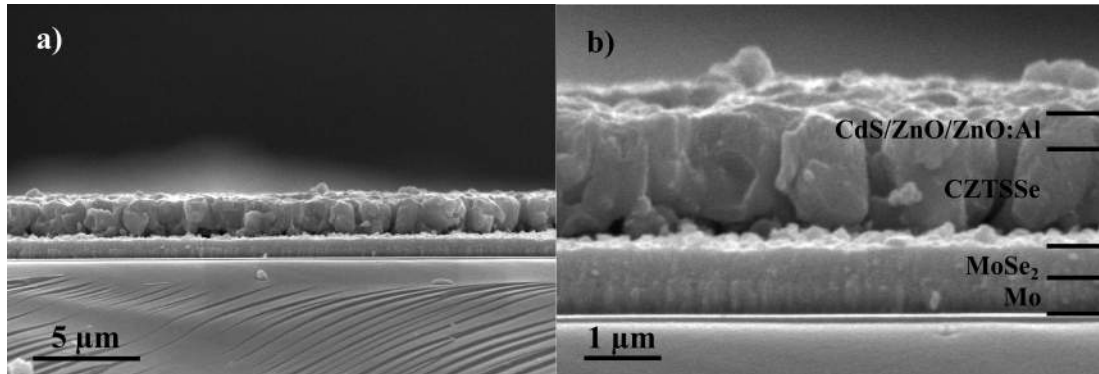


FIGURE 82 – Micrographies MEB d'une cellule PV complète a) à bas grossissement b) à fort grossissement

5.5.2 Propriétés optoélectroniques

Les propriétés de photoluminescence stationnaire déterminées sur les différents films de CZTS et cellules correspondantes sont données à la figure 83.

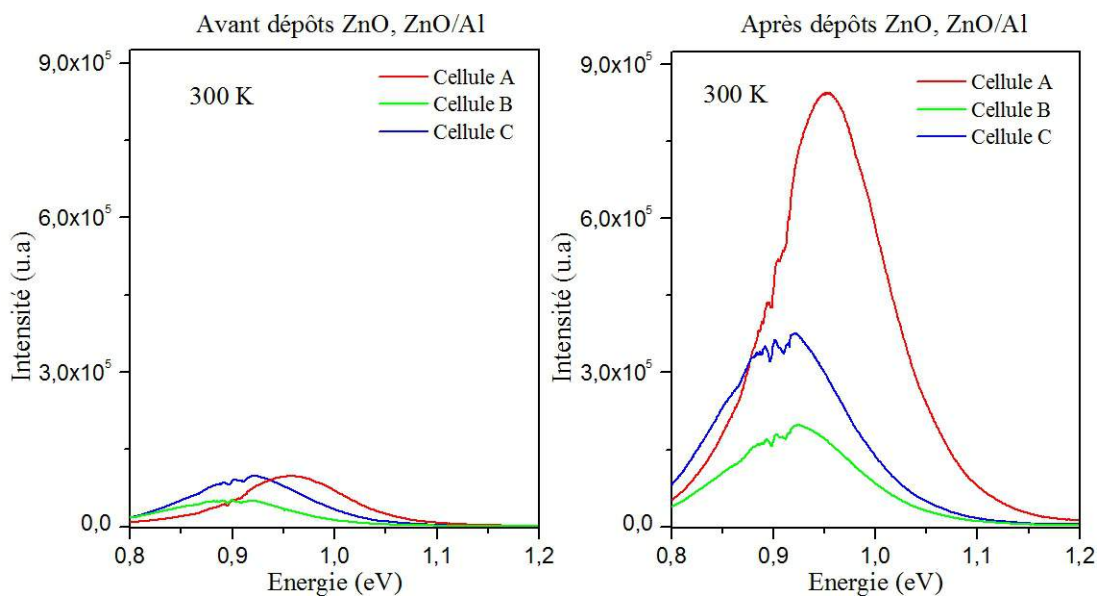


FIGURE 83 – Courbes de photoluminescence a) avant dépôts du ZnO, ZnO/Al b) après dépôts du ZnO, ZnO/Al

Les courbes de photoluminescence stationnaire enregistrées sur les films de CZTSSe avant dépôt de CdS, ZnO et ZnO/Al montrent des intensités de photoluminescence sensiblement identiques et des énergies de transition légèrement différentes E_{PL} , $0,90 \text{ eV} < E_{\text{PL}} < 0,97 \text{ eV}$. L'énergie de transition de PL la plus élevée est ainsi observée sur le film possédant le ratio $\frac{Se}{(Se+S)}$ le plus faible, le film correspondant développant la plus forte valeur d'énergie de bande interdite (Tableau 11).

Tableau 11 – Ratios $\frac{Se}{(Se+S)}$ et énergie de transition de photoluminescence déterminés sur les 3 cellules

	Cellule A	Cellule B	Cellule C
$\frac{Se}{(Se+S)}$	$0,86 \pm 0,04$	$0,90 \pm 0,02$	$0,95 \pm 0,04$
E_{PL}	$0,97 \text{ eV}$	$0,90 \text{ eV}$	$0,90 \text{ eV}$

Notons que la valeur de l'énergie de transition PL des films B et C reste faible ($E_{\text{PL}} = 0,9 \text{ eV}$) comparativement à celle déterminée sur une cellule à 11,1 % de rendement ($E_{\text{PL}} = 1,02 \text{ eV}$) [16] qui possède un taux de conversion CZTS \rightarrow CZTSe significativement inférieur à 1. Sur les films après dépôt de CdS, ZnO et ZnO/Al, notons une intensité de photoluminescence plus importante vraisemblablement due à une diminution du nombre de défauts de surface du film de CZTSSe. Les temps de déclin déterminés sur ces films sont de l'ordre de 44 pico secondes pour les films B et C, un temps de déclin très faible et non significatif est déterminé pour le film A (Figure 84).

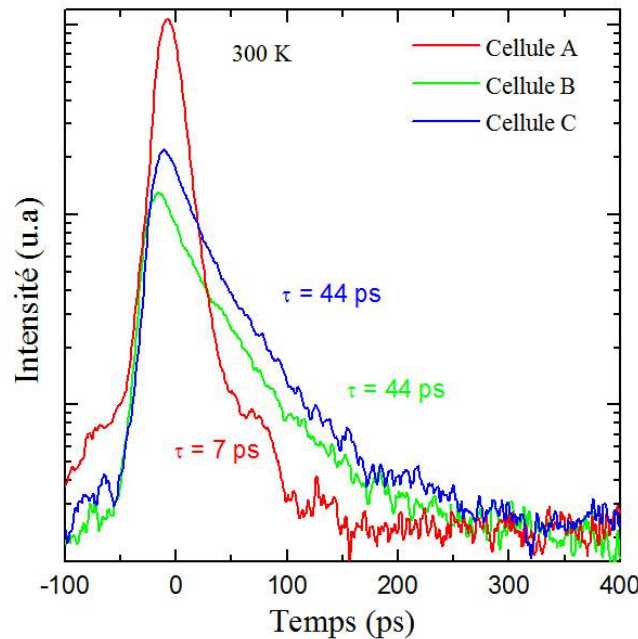


FIGURE 84 – Photoluminescence dynamique, mesurée au pic spectral d'émission, déterminée sur les 3 cellules

Ces temps de vie des porteurs sont faibles, en comparaison des valeurs plus élevées déjà observées sur certains de nos films (de l'ordre de 600 picosecondes). Ce plus faible temps de déclin de 44 picosecondes peut être attribuable à la moins bonne qualité structurale des films de CZTSSe. En effet, par spectroscopie Raman, une largeur à mi-hauteur du pic A1 plus importante ($\text{FWHM} = 13 \text{ cm}^{-1}$) a été déterminée sur les absorbeurs de nos cellules par comparaison au film de CZTSSe possédant un temps de vie d'environ 600 ps ($\text{FWHM} = 7 \text{ cm}^{-1}$). Le moins bon ordre courte distance déterminé sur les absorbeurs de nos cellules a pour origine un frittage réalisé en présence de plus faibles quantités de sélénium afin de minimiser la dégradation de l'électrode en Mo. Ainsi, le plus faible temps de déclin de nos absorbeurs peut être associé à une plus forte concentration en défauts optoélectroniques, suggéré par le moins bon ordre courte distance mis en évidence par spectroscopie Raman.

5.5.3 Performances photovoltaïques des cellules

5.5.3.1 Courbe J-V

Les courbes J-V des différentes cellules enregistrées sous obscurité et sous éclaircissement sont données aux figures 85 et 86. Les courbes sous éclaircissement des 3 cellules sont regroupées à la figure 87. Les performances photovoltaïques déterminées à partir de ces courbes sont indiquées au tableau 12.

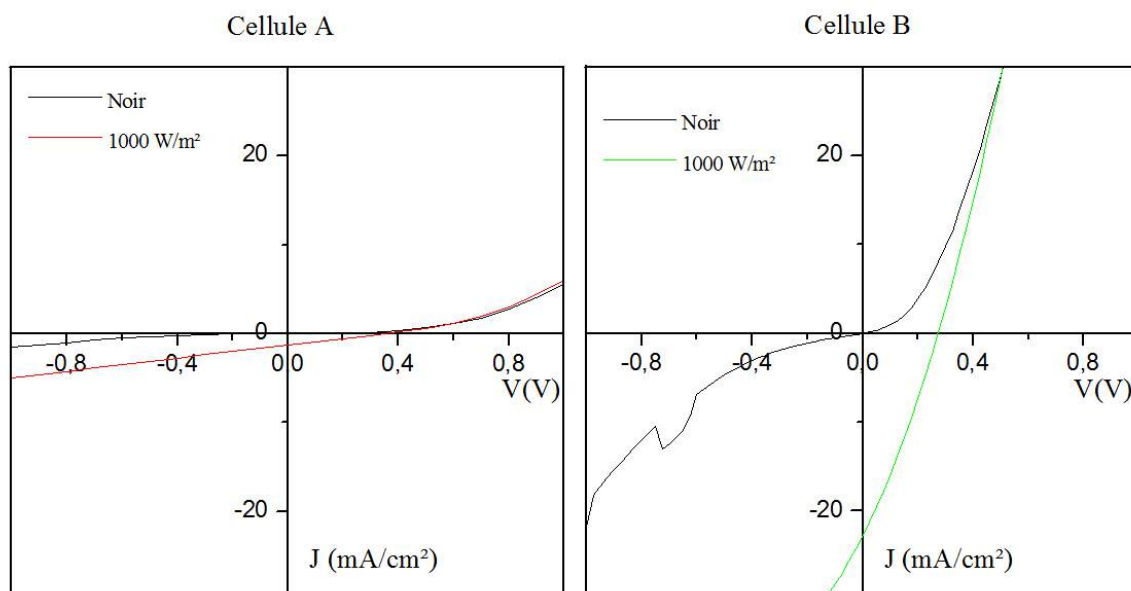


FIGURE 85 – Courbes J-V mesurées sur les cellule A et B dans l'obscurité et sous éclaircissement de 1000 W/m^2 ($S = 0,04 \text{ cm}^2$)

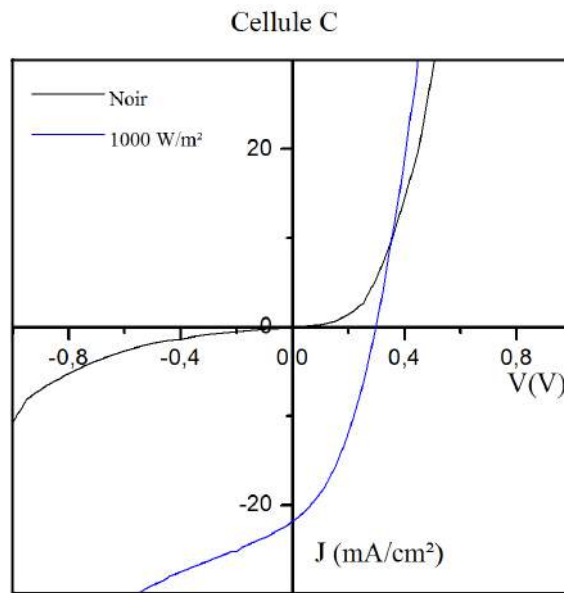


FIGURE 86 – Courbes J-V mesurées sur la cellule C dans l’obscurité et sous éclaircment de 1000 W/m^2 ($S = 0,04 \text{ cm}^2$)

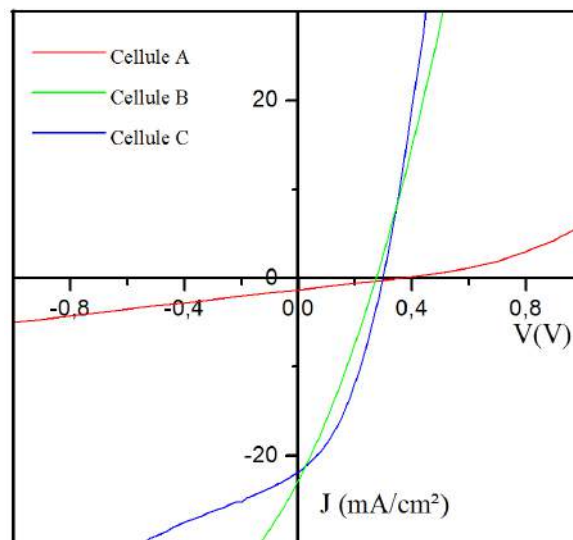


FIGURE 87 – Courbes J-V mesurées sous éclaircment de 1000 W/m^2 . Cellule A cellule B cellule C ($S = 0,04 \text{ cm}^2$)

De manière cohérente, la valeur de V_{co} la plus élevée (360 mV) est déterminée pour le film présentant la plus forte énergie de transition de photoluminescence ($E_{PL} = 0,97 \text{ eV}$), la plus forte intensité de photoluminescence et le plus faible taux de conversion en

CZTSe. Malheureusement le très faible temps de déclin déterminé par photoluminescence dynamique sur ce film semble indiquer la présence d'une très forte population de défauts néfaste à la bonne collecte des porteurs.

Tableau 12 – Paramètres caractéristiques des cellules A, B et C

	Cellule A	Cellule B	Cellule C	Cellule IBM [17]
J_{cc} (mA.cm ⁻²)	2	22,5	22,2	35,2
V_{co} (mV)	360	270	315	513,4
FF		0,29	0,38	0,70
R_s ¹ (Ω .cm ²)		4,83	3,72	0,72
R_{shunt} ¹ (Ω .cm ²)		36	635	
η (%)		1,75	2,6	12,6

Les courbes sous obscurité montrent un comportement diode surtout bien visible sur la cellule C. En effet, une assymétrie très marquée peut être observée sur la courbe enregistrée sous obscurité pour la cellule C. La valeur de la résistance shunt de l'ordre de 635 Ω .cm² déterminée à partir de cette courbe est de même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature sur des cellules de rendement supérieur à 7 % [18] [19]. Ce résultat confirme la possibilité d'obtention d'une cellule sans phénomène de court-circuit important pour un film obtenu à partir d'une dispersion aqueuse de nanocristaux de CZTS et ceci sur une faible épaisseur (de l'ordre de 1 μ m après frittage). Notons une valeur de résistance série assez élevée, de l'ordre de 3,72 Ω .cm² largement supérieure à celle reportée pour la cellule IBM (0,72 Ω .cm²). Cette valeur élevée peut avoir diverses origines dont un film de qualité structurale à améliorer (présence d'une assez forte porosité), une faible qualité de la jonction p/n. Néanmoins, nos résultats préliminaires ont montré l'obtention d'un rendement de conversion ($\eta = 2,6$ %).

5.5.3.2 Spectre EQE

Le spectre EQE mesuré sur la cellule présentant le meilleur rendement est présenté sur la figure 88. Pour les longueurs d'ondes inférieures à 560 nm, les pertes de photons sont dues au contact avant, constitué de CdS, ZnO, ZnO/Al. Le spectre EQE montre un maximum relativement faible de 67% à 560 nm. Cette valeur faible peut-être due à une inhomogénéité de l'absorbeur de CZTSSe ou à une faible diffusion des porteurs minoritaires. De plus, la collecte des photons n'est pas complète entre les longueurs d'onde de 560 à 1400 nm. Ces pertes peuvent être attribuées à la faible absorption des longueurs d'onde dans l'infrarouge, due à une épaisseur du film de CZTSSe trop faible. En effet, le

1. Les R_s et R_{shunt} ont été déterminées à l'aide du logiciel SCAPS

film a une épaisseur de 1 μm qui est probablement insuffisante pour absorber correctement le spectre lumineux. Cette faible collecte des photons entre 560 et 1400 nm peut également provenir d'une forte recombinaison des porteurs de charge sur des défauts.

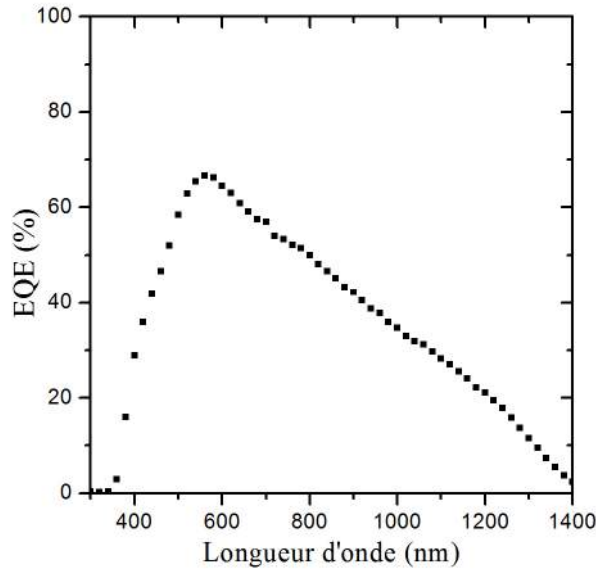


FIGURE 88 – Spectre EQE de la cellule C présentant un rendement de 2,6 %

5.6 Discussion

Si des valeurs de J_{cc} et de V_{co} acceptables ont été obtenues, l'amélioration du rendement de conversion de nos cellules reste conditionnée :

- à l'obtention d'un film mieux cristallisé afin d'assurer un temps de vie des porteurs de charge plus important. Malgré un profil de frittage spécifique comportant une étape de cristallisation et d'élimination du carbone, l'amélioration de la qualité optoélectronique du film reste nécessaire. Ceci pourra être obtenu via une meilleure densification-cristallisation-croissance des grains du CZTS. Ce travail a mis en évidence la nécessité de diminuer la proportion des domaines amorphes constitués de complexes solides $M_x(\text{SCN})_y$, avec $M = \text{Cu(I)}, \text{Zn(II)}, \text{Sn(IV)}$ au sein des nanoparticules. Des synthèses de nanoparticules de CZTS à plus forte valeur de r , $r = \frac{K\text{SCN}}{M}$ molaire ou à plus haute température favorisant la décomposition $M_x(\text{SCN})_y$ pourront être envisagées (Figure 89). Ces nanoparticules de plus haute pureté pourront produire des grains de meilleure qualité optoélectronique et être densifiées à plus basse température, évitant ainsi la dégradation chimique du CZTSSe lors du recuit.
- à l'obtention de films de plus forte épaisseur. Des procédés avec apports technologiques de mise en forme peuvent être envisagés. En effet, si nous montrons une

épaisseur maximale de nos films en cru d'environ 2,2 μm par trempage retrait, des films en cru d'épaisseur 10 μm ont pu être obtenus avec mise en œuvre de voies de mise en forme de type pulvérisation avec coalescence des nanoparticules lors de dépôts réalisés sur substrat portés en température vers 300 °C. En effet, la plupart des cellules CZTSSe développant un rendement de conversion important (>8%) possèdent à ce jour des épaisseurs de films frittés de l'ordre de 2 μm , largement supérieures à celle de nos films de l'ordre de 1 μm . Ces films de plus forte épaisseur devraient permettre de diminuer la résistance série (meilleure protection de l'électrode en Mo par diminution de la perméabilité du films de CZTS à la vapeur de Se) et parallèlement d'augmenter la résistance shunt (diminution des phénomènes de court-circuit).

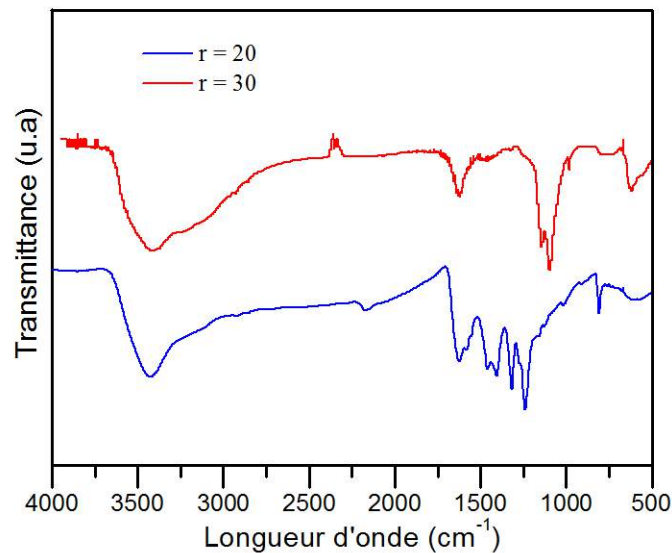


FIGURE 89 – Spectres FTIR montrant la diminution de l'intensité de raies attribuables à des complexes $M_x(SCN)_y$ par synthèse en milieu riche en KSCN (valeur élevée de $r = \frac{KSCN}{M}$)

5.7 Conclusion

Un profil de recuit spécifique a été développé pour le frittage et la croissance de grains de films de nanoparticules de CZTS élaborées dans un procédé bas coût. Le profil de recuit proposé permet la cristallisation en CZTS et la formation de carbone sp^2 des domaines amorphes constitués de complexes mixtes $M_x(SCN)_y$, $M = \text{Cu(I)}, \text{Zn(II)}, \text{Sn(IV)}$ présents au sein du film de nanoparticules. Nous proposons une élimination du carbone formé suivant la réaction $\text{C} + \text{Se} \rightarrow \text{CSe}_2$ (gaz) par optimisation de ce profil de recuit spécifique. Des cellules PV ont été réalisées sur des films développant une microstructure

à gros grains. Un rendement de conversion de 2,6 % a été obtenu prouvant la faisabilité d'un procédé de fabrication de cellules solaires à partir de nanoparticules synthétisées à bas coût et en dispersion dans l'eau. L'amélioration du rendement de conversion reste possible notamment au vue des propriétés optoélectroniques faibles déterminées sur la cellule présentant le rendement maximal en particulier avec le synthèse de nanoparticules de CZTS mieux cristallisées sans domaines amorphes.

Références

- [1] O. Zaberca, F. Oftung, J. Y. Chane-Ching, L. Datas, A. Lafond, P. Puech, A. Balocchi, D. Lagarde, and X. Marie. Surfactant-free CZTS nanoparticles as building blocks for low-cost solar cell absorbers. *Nanotechnology*, 23(18) :185402, 2012.
- [2] R. E. Hester. Vibrational Spectra of Molten Salts. IV. Infrared Spectra of Metal Thiocyanate Solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 48(2) :825, 1968.
- [3] L. S. Brooks. The Vapor Pressures of Tellurium and Selenium. *Journal of the American Chemical Society*, 74(1) :227–229, 1952.
- [4] K. K. Nanda, S. N. Sarangi, S. N. Sahu, S. K. Deb, and S. N. Behera. Raman spectroscopy of CdS nanocrystalline semiconductors. *Physica B : Condensed Matter*, 262(1-2) :31–39, 1999.
- [5] M. Abdulkhadar and B. Thomas. Study of raman spectra of nanoparticles of CdS and ZnS. *Nanostructured Materials*, 5(3) :289–298, 1995.
- [6] A. C. Ferrari and J. Robertson. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical Review B*, 64(7) :075414, 2001.
- [7] Noritaka Momose, Myo Than Htay, Kazuki Sakurai, Shota Iwano, Yoshio Hashimoto, and Kentaro Ito. $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ Thin-Film Solar Cells Utilizing Simultaneous Reaction of a Metallic Precursor with Elemental Sulfur and Selenium Vapor Sources. *Applied Physics Express*, 5(8) :081201, 2012.
- [8] Mirjana Dimitrievska, Galina Gurieva, Haibing Xie, Alex Carrete, Andreu Cabot, Edgardo Saucedo, Alejandro Pérez-Rodríguez, Susan Schorr, and Victor Izquierdo-Roca. Raman scattering quantitative analysis of the anion chemical composition in kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 628 :464–470, 2015.
- [9] Yanyan Cao, Michael S. Denny, Jonathan V. Caspar, William E. Farneth, Qijie Guo, Alex S. Ionkin, Lynda K. Johnson, Meijun Lu, Irina Malajovich, Daniela Radu, H. David Rosenfeld, Kaushik Roy Choudhury, and Wei Wu. High-Efficiency Solution-Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ Thin-Film Solar Cells Prepared from Binary and Ternary

- Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 134(38) :15644–15647, 2012.
- [10] Andrew Fairbrother, Eric García-Hemme, Victor Izquierdo-Roca, Xavier Fontané, Fabián A. Pulgarín-Agudelo, Osvaldo Vigil-Galán, Alejandro Pérez-Rodríguez, and Edgardo Saucedo. Development of a Selective Chemical Etch To Improve the Conversion Efficiency of Zn-Rich $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 134(19) :8018–8021, 2012.
- [11] David B. Mitzi, Oki Gunawan, Teodor K. Todorov, Kejia Wang, and Supratik Guha. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6) :1421–1436, 2011.
- [12] Teodor K. Todorov, Kathleen B. Reuter, and David B. Mitzi. High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber. *Advanced Materials*, 22(20) :E156–E159, 2010.
- [13] Talia Gershon Yun Seog Lee. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin-Film Solar Cells by Thermal Co-evaporation with 11.6% Efficiency and Improved Minority Carrier Diffusion Length. *Advanced Energy Materials*, 2014.
- [14] B. Ohnesorge, R. Weigand, G. Bacher, A. Forchel, W. Riedl, and F. H. Karg. Minority-carrier lifetime and efficiency of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells. *Applied Physics Letters*, 73(9) :1224–1226, 1998.
- [15] Oki Gunawan, Teodor K. Todorov, and David B. Mitzi. Loss mechanisms in hydrazine-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}, \text{S})_4$ solar cells. *Applied Physics Letters*, 97(23) :233506, 2010.
- [16] Teodor K. Todorov, Jiang Tang, Santanu Bag, Oki Gunawan, Tayfun Gokmen, Yu Zhu, and David B. Mitzi. Beyond 11% Efficiency : Characteristics of State-of-the-Art $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 3(1) :34–38, 2013.
- [17] Wei Wang, Mark T. Winkler, Oki Gunawan, Tayfun Gokmen, Teodor K. Todorov, Yu Zhu, and David B. Mitzi. Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Advanced Energy Materials*, 4(7) :n/a–n/a, 2014.
- [18] Qijie Guo, Grayson M. Ford, Wei-Chang Yang, Bryce C. Walker, Eric A. Stach, Hugh W. Hillhouse, and Rakesh Agrawal. Fabrication of 7.2% Efficient CZTSSe Solar Cells Using CZTS Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 132(49) :17384–17386, 2010.
- [19] Yanchun Yang, Gang Wang, Wangen Zhao, Qingwen Tian, Lijian Huang, and Daocheng Pan. Solution-Processed Highly Efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin Film Solar Cells

by Dissolution of Elemental Cu, Zn, Sn, and Se Powders. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014.

Conclusion

Le développement à grande échelle de l'énergie photovoltaïque reste conditionné à une diminution du coût des cellules solaires. Dans ce contexte, le matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) à base d'éléments peu toxiques et abondants dans la nature constitue un matériau prometteur. Au niveau coût, les procédés de fabrication de cellules solaires CZTS sous pression atmosphérique, en particulier par la voie encres, présentent les plus fortes potentialités.

Dans ce travail, l'objectif était de développer un procédé encres de fabrication de cellules solaires CZTS, peu coûteux à partir de dispersions soucieuses de l'environnement. Des nanoparticules de CZTS ont été élaborées par une synthèse à haute température en présence d'un agent structurant gaz. Ce procédé, mis au point précédemment au laboratoire, se caractérise par la formation simultanée des nucléis de CZTS et de bulles de gaz. Dans ce manuscrit, le rôle de paramètres clef permettant la maîtrise des caractéristiques nanoparticules, tels que les premières étapes de nucléation croissance du CZTS a été précisé. Nous avons ainsi montré que l'agent structurant gaz contrôle principalement la compacité de l'agrégat de CZTS. Plus particulièrement, des agrégats à très faible compacité sont formés en régime de forte nucléation de CZTS simultanément à la génération in situ d'un grand nombre de bulles de gaz de très faible taille. De plus, les faibles cinétiques de croissance - coalescence des bulles de gaz sur des longues périodes de recuit (16 h à 450 °C) facilite la cristallisation du nanocristal de CZTS tout en préservant sa taille nanométrique. Enfin, les nanocristaux issus de cette synthèse possèdent des surfaces polaires ce qui permet leur dispersion en milieu aqueux.

Par variation de la nature de la base utilisée pour l'ajustement du pH des dispersions en milieu aqueux, nous avons montré un phénomène de condensation des cations associés à la base, non observé dans le cas des oxydes et ainsi, spécifique des surfaces de composés sulfures métalliques. Des mesures de mobilité électrophorétique ont également montré un comportement totalement différent du comportement d'oxydes déjà décrit dans la littérature. Ainsi la non-dégradation des sites sulfures des nanocristaux de CZTS est démontrée par des mesures électrophorétiques après manipulation à l'air libre et dispersion de nanoparticules de CZTS dans l'eau en milieu fortement basique. Les conditions de réalisation d'un film à partir de dispersions toutes aqueuses ont été également précisées. Une épaisseur

critique de fissuration a été déterminée de l'ordre de 250 nm pour des nanoparticules de CZTS de diamètre de 30 nm. Pour obtenir l'épaisseur requise pour l'application photovoltaïque, un procédé multi-couches mettant en œuvre le dépôt successif de films d'épaisseur moyenne de 120 nm a permis l'obtention d'un film d'épaisseur finale en cru de 2,2 μm .

La formation de nanocristaux de CZTS par décomposition de précurseurs sulfures bas coût de type thio-cyanate est généralement incomplète avec présence de domaines amorphes au sein des films de nanocristaux de mises en évidence par spectrométrie Raman. Lors du recuit du film, nous avons pyrolyse de ces domaines amorphes constitués de complexes mixtes de $M_x(\text{SCN})_y$, $M = \text{Cu(I)}, \text{Zn(II)}, \text{Sn(IV)}$ avec ségrégation et cristallisation de carbone sp^2 sous forme de clusters de taille d'environ 1 nm. Une voie d'élimination sans résidu, du carbone sp^2 en température est proposée avec formation de CSe_2 suivant la réaction $\text{C} + 2 \text{Se} \rightarrow \text{CSe}_2$ (gaz). En effet, un traitement thermique à une température supérieure à 500 °C et uniquement sous pression partielle de sélénium permet l'élimination de ces domaines amorphes ainsi que du carbone sp^2 . Ainsi, un profil de recuit spécifique a été proposé, réalisé sous pression partielle de Se avec un recuit intermédiaire à 500 °C puis densification à 580 °C permettant l'obtention de films de CZTSSe à gros gains. De bonnes propriétés de photoluminescence avec des temps de vie des porteurs de charge de 0,6 ns ont été obtenus sur des films recuits suivant le profil spécifique de température. Notons toutefois, une densification incomplète du film avec présence de porosité résiduelle après recuit à 580 °C.

Des premières cellules solaires présentant un rendement de conversion de 2,6 % ont pu être réalisées démontrant la faisabilité d'un procédé encres avec mise en forme des films sous air à partir de dispersions toutes aqueuses. Toutefois, ce rendement reste à ce jour limité vraisemblablement par dégradation du film de CZTS et par l'absorption incomplète des photons par la couche de CZTSSe. Les voies d'amélioration de ce rendement consistent principalement en une meilleure densification du film de CZTS de plus forte épaisseur.

Au niveau des perspectives,

- un premier objectif est l'obtention de nanopoudres de CZTS de meilleure pureté chimique élaborées par notre procédé mettant en œuvre un agent texturant gaz. La diminution de la proportion de domaines amorphes contenant des espèces à base de carbone au sein des nanoparticules de CZTS devrait favoriser la densification du film ainsi qu'un frittage à plus basse température minimisant la dégradation du CZTS. Diverses voies peuvent être explorées en particulier, la synthèse de nanocristaux de CZTS dans des milieux réactionnels plus riches en KSCN ($r = \frac{KSCN}{Zn}$ élevés). Des premières synthèses réalisées à $r = 30$ ont montré des proportions de complexes $M_x(\text{SCN})_y$, $M = (\text{Cu(I)}, \text{Zn(II)}, \text{Sn(IV)})$ en quantité beaucoup plus faible mises en évidence par spectroscopie infra-rouge. Des milieux sels fondus moins riches

en anions SCN^- tels que des mélanges mixtes KSCN-S pourront également être explorés.

- La réalisation de films en cru de plus forte épaisseur. Malgré l'apparition de contraintes plus importantes avec l'utilisation de dispersions tout aqueuses et une épaisseur en cru maximale de 2,2 μm par dip coating, une mise en forme par spray devrait permettre l'obtention de films d'épaisseur plus importante. Cette plus forte épaisseur du film de CZTS devrait améliorer le rendement de conversion des cellules via une meilleure absorption de la lumière.

A plus long terme, l'amélioration des performances de nos cellules restera néanmoins conditionnée à une meilleure compréhension de la nature des défauts et des complexes de défauts au sein du matériau CZTS. En effet, l'élimination de ces défauts semble à ce jour nécessaire en vue de l'amélioration de la tension en circuit ouvert des cellules CZTS, principal challenge de la filière CZTS au stade actuel des recherches.

Le $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$ (CZTSSe) est un matériau prometteur comme absorbant de cellules photovoltaïques. Le développement à grande échelle de cellules solaires CZTSSe est conditionné au développement de procédés bas coût et soucieux de l'environnement. Dans ce contexte, le développement de films de CZTSSe à partir d'encre toutes aqueuses de nanoparticules de CZTS constitue un challenge intéressant. Une stratégie haute température en présence d'un agent texturant gaz a été définie pour synthétiser des nanocristaux de CZTS présentant des surfaces polaires. Notre procédé agent texturant gaz met en œuvre la formation simultanée de nucléis de CZTS et de bulles de gaz. Nous montrons que la production en conditions de forte sursaturation d'une très forte concentration de nucléis de CZTS en association à un très grand nombre de petites bulles de gaz représente les conditions optimales de formation de nanocristaux. Par une étude électrocinétique, une condensation régulée par la taille de l'ion alcalin est observée dans la série des alcalins $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$, démontrant la stabilité chimique des surfaces de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en dispersion toute aqueuse. Par mise en œuvre des dispersions toutes aqueuses, nous avons réalisé l'acquisition de données de base permettant de produire une preuve de concept de la formation d'un film sans fissures. Un autre point important à considérer lors de l'utilisation de matières premières bas coût est l'élimination des impuretés inhibitrices de la croissance des grains. Un profil spécifique de recuit des films est proposé mettant en œuvre une purification haute température pour l'élimination du carbone. En effet, notre stratégie met en œuvre la décomposition des domaines amorphes en carbone sp^2 qui est ultérieurement éliminé via la formation de CSe_2 gazeux. Finalement, des cellules solaires ont été fabriquées avec succès à partir d'encre toutes aqueuses avec des rendements de conversion préliminaires jusqu'à 2,6%.

Mots clés : $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$, CZTS, encre, cellules solaires, nanocristal

CZTSSe Nanocrystals, liquid-processed films and solar cells

Recently more attention is devoted to $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$ (CZTSSe) for photovoltaic applications due to their non-toxic, earth-abundant components and good optoelectronic properties. Large scale fabrication of CZTSSe solar cells will rely on the development of low-cost and environmentally friendly approach. In this context, development of CZTSSe films from all- aqueous CZTS nanocrystals inks represents an interesting challenge. A high temperature, gas-templating strategy has been defined to synthesize highly crystallized CZTS nanocrystals displaying polar surfaces. Our gas-templating process involves the simultaneous formation of CZTS nuclei and gas bubbles. We demonstrate that production of a high rate of small gas bubbles, as well as a high concentration of nuclei, depict optimal conditions for nanocrystal synthesis. By an electrokinetic investigation, a condensation regulation by the alkali ion size is observed in the alkali series $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$, demonstrating the chemical stability of CZTS surfaces in aqueous basic dispersions. By using all-aqueous chalcogenide nanocrystals dispersions, we determined a critical cracking thickness of 250 nm and an average thickness of 100 nm to fabricate micron crack-free films using a multilayer procedure. Having in mind these results, we give the proof of concept of crack-free film formation from all aqueous CZTS nanocrystals inks. Another important consideration, when employing low-cost materials, is the removal of impurities, inhibitors of grain growth. A specific annealing profile is proposed involving a high temperature purification step in order to remove carbon. Indeed, our strategy involves the decomposition of amorphous domains into sp^2 carbon which will be further removed via the CSe_2 gas formation. Finally, CZTSSe solar cells are successfully fabricated from all-aqueous CZTS inks with preliminary devices efficiencies up of 2.6%

Keywords : $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$, CZTS, inks, solar cells, nanocrystal