



**HAL**  
open science

# Etude de la formulation d'encre à base de précurseurs Cu, Zn, Sn, S et du recuit de cristallisation pour le dépot hors vide de couches photovoltaïques

Thibaut Martini

► **To cite this version:**

Thibaut Martini. Etude de la formulation d'encre à base de précurseurs Cu, Zn, Sn, S et du recuit de cristallisation pour le dépôt hors vide de couches photovoltaïques. Autre. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAI063 . tel-01266968

**HAL Id: tel-01266968**

**<https://theses.hal.science/tel-01266968>**

Submitted on 3 Feb 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THÈSE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE**

Spécialité : **MECANIQUE DES FLUIDES, PROCEDES, ENERGETIQUE**

Arrêté ministériel : 7 aout 2006

Présentée par

**Thibaut MARTINI**

Thèse dirigée par **Anne BLAYO**  
et codirigée par **Céline MARTIN**

préparée au sein **du Laboratoire de synthèse et d'intégration de nano-matériaux et du laboratoire de génie des procédés papetiers et de l'École Doctorale IMEP 2 : Ingénierie – Matériaux Mécanique Energétique Environnement Procédés Production**

**Étude de la formulation d'encre à base de précurseurs Cu, Zn, Sn, S et du recuit de cristallisation pour le dépôt hors vide de la couche active d'une cellule photovoltaïque**

Thèse soutenue publiquement le **31/03/2015**,  
devant le jury composé de :

**M. Stéphane DANIELE**

Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon, Rapporteur

**M. John KESSLER**

Université de Nantes, Rapporteur

**Mme. Anne DAVIDSON**

UPMC - Laboratoire de Réactivité de Surface, Examinatrice

**Mme. Anne KAMINSKY CACHOPO**

IMEP-LAHC, Examinatrice

**M. Konstantin TARASOV**

CEA Grenoble, Examinateur

**M. Georges BREMOND**

INSA Lyon, Examinateur

**Mme. Anne BLAYO**

Laboratoire génie des procédés papetiers, Directrice de thèse

**Mme. Céline MARTIN**

Laboratoire génie des procédés papetiers, Co-Directrice de thèse

**M. Alain RICAUD**

Screen Solar, Invité



---

## Remerciements

Je souhaiterai tout d'abord remercier les encadrants de ce travail de thèse. En tout premier lieu, un grand merci à Anne Blayo d'avoir accepté de diriger cette thèse. Anne, merci, malgré un emploi du temps plus que chargé, de m'avoir guidé, encouragé, conseillé. Merci pour ta patience et la rigueur que tu m'as enseignée pour présenter mes résultats. Merci aussi de m'avoir aidé à préparer l'après thèse et notamment une certaine présentation. Merci à Céline Martin : Céline tous mes remerciements pour ta gentillesse, ta patience et tes précieux conseils à mon égard durant ces trois années de thèse. Je profite de cette page pour te remercier également de ton encadrement lors de mon apprentissage d'alternance des deux dernières années d'école d'ingénieur à Pagora. Je remercie vivement Alain Ricaud : merci de m'avoir accordé ta confiance pour ce projet CIFRE, de m'avoir accueilli dans la famille des « Cythéliens » et de Screen Solar. Je pense que famille est le bon terme pour décrire ces deux sociétés tant les valeurs humaines de ces entreprises furent agréables à découvrir et à côtoyer. Konstantin Tarasov, merci de t'être passionné pour ce sujet dès le premier jour où t'a été confiée la tâche (pas toujours facile) de me superviser. Merci pour ta disponibilité sans limite, pour les nombreuses manip effectuées à mes côtés et pour ta gentillesse. J'ai appris énormément en travaillant avec toi. Je souhaiterai remercier Amélie Revaux, ayant encadré le début de cette thèse, d'avoir suivi mon travail, malgré un changement d'affectation. Merci également à Lise Bilhaut et Jérôme Garnier de Screen Solar pour avoir supervisé ce travail dans sa partie industrielle. Enfin merci à Olivier Raccurt pour avoir initié ce sujet de thèse.

Je tiens à remercier tous les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Je remercierai tout d'abord les rapporteurs John Kessler et Stéphane Daniele pour leurs nombreuses remarques et suggestions. Merci aux examinateurs Anne Davidson et Georges Brémond pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Enfin, je remercie Anne Kaminsky-Cachopo d'avoir présidé ce jury de thèse. Mes remerciements vont également à tous les membres du projet Novacez au sein duquel s'est déroulée cette thèse : en particulier à Sebastien Delbos et Romain Bodeux pour leur accueil à l'IRDEP et l'accès au spectromètre Raman. Un grand merci à Denis Rouchon du CEA Grenoble d'avoir réalisé de nombreuses analyses Raman ainsi que d'avoir développé un protocole spécial pour nos échantillons.

Je remercie le laboratoire LCRE du CEA Grenoble pour l'accès au four de recuit sous atmosphère de soufre et sélénium.

Enfin, je remercie François Tardif et Jean-Pierre Simonato pour leur accueil au sein du LSIN, anciennement LCSN. Travailler au sein de ce laboratoire pendant mon apprentissage et pendant ma thèse a été un réel plaisir. Je commencerai par remercier Caroline Chubilleau qui a développé la synthèse des particules et l'analyse ICP-MS. Caroline, merci pour tout le travail que tu as fait et qui m'a permis de beaucoup progresser et ce même après la fin de ton postdoc. Je tiens à remercier tout particulièrement Olivier Renard, qui a été le premier à m'accueillir au sein de ce laboratoire, à me transmettre le virus de la recherche ; si j'ai continué jusqu'au doctorat c'est aussi grâce à toi. Olivier Poncelet, merci pour les innombrables discussions scientifiques et non scientifiques de la

salle café et d'ailleurs. . . A propos de discussions scientifiques je tiens à remercier Théo Chevallier, doctorant du LSIN : Theo merci pour les nombreuses bonnes idées que tu m'as suggérées et d'avoir partagé ta thèse au jour le jour, je te souhaite tout le meilleur pour la suite. Merci aussi à Clément, doctorant, organisateur de sessions de foot au laboratoire et co-bureau en dernière année. On a traversé les épreuves de la thèse à peu près même temps et notamment la rédaction. Je te souhaite aussi tout le bonheur pour la suite. Je remercie également toutes les autres personnes ayant partagé mon bureau : Stouphi (on est laaaarge!), Renaud, Lewis. . . et les blindtests, Céline, Julie et Gianluca. Un grand merci à Aurore, qui a eu la chance (et la malchance) de vivre mes débuts d'encadrant, merci pour toutes les manips que tu as faites et pour ta bonne humeur. Et enfin merci à tous les autres membres du LSIN et anciens LCSN qui ont fait de ce labo un endroit si agréable : Sakina, Sonia, Celine x2, Sebastien, Gilles, Alexandre, Philippe, Aurelien, Arnaud, Simon, Chloé, Stéphanie x2, Sylvie, Jo, Véro, Maryline, Christophe. Merci aux innombrables stagiaires et alternants qui chaque année ont participé à l'ambiance de ce labo. Et pour finir merci à Phiphi et Daniel d'avoir entre autre relu ce manuscrit (oui Daniel j'utilise le mot paradigme si j'en ai envie!).

Ces trois années ont passées bien vite aussi grâce à mes amis. Je commencerai par les plus anciens : Greg, Nico, Romano, Chor, William, Alex, Anthony et Solène. Merci d'être venus m'encourager lors de ma soutenance. Merci aussi aux papetiers Romain, Kevin, Mathieu, Arthur, Seb, Marjo, Celia, Laure, Aurore. . . Mention spéciale à Fred, Phiphine, Valou, Natoche, Claire et Thomas :-). Je remercie aussi Sarah, Adrien, Maud, Gaëlle, Bruno Baptiste, Alexandra et tous les autres. . .

A l'heure où j'écris ces remerciements, la page du doctorat est presque tournée et une nouvelle page professionnelle s'ouvre à Lausanne. Je tiens à remercier Frédéric Bodino, chef du département inkjet de Sicpa pour m'avoir laissé du temps afin de préparer la soutenance dans les meilleures conditions.

Enfin, j'aimerais remercier mes parents et ma famille pour leur amour et leur soutien inébranlable durant ces années, le côté corse, comme le côté breton et d'avoir toujours été à mes côtés.

# Table des matières

Table des matières	iii
Liste des Figures	viii
Liste des Tableaux	xiv
Abréviations	xvi
Introduction générale	1
<b>1 Les chalcogénures en couches minces et leurs procédés de fabrication</b>	<b>6</b>
1.1 Du CIGS au CZTS, matériaux et propriétés	7
1.1.1 Cellule solaire de CIGS ou CZTS	7
1.1.2 De la structure cristalline à la modification du <i>gap</i>	8
1.1.3 Écarts à la stoechiométrie	11
1.1.4 Similitude cuivre-zinc et ses problématiques	15
1.1.5 Motivation économique	17
1.2 Les techniques de dépôt sous vide	19
1.2.1 Pulvérisation cathodique	19
1.2.2 Dépôt par évaporation	21
1.3 Techniques de dépôt hors vide	22
1.3.1 Electrodeposition et co-electrodeposition	22
1.3.2 Approche sol-gel	23
1.3.2.1 Dépôt de solutions	23
1.3.2.2 Spray pyrolyse	24
1.3.2.3 Dépôt de précurseurs dans l'hydrazine	25
1.3.3 Synthèse de nanoparticules et leur mise en œuvre	26
1.3.3.1 Synthèse de monograins	28
1.3.3.2 Synthèse de nanocristaux	29
1.3.3.3 Synthèses solvothermales	30
<b>2 Propriétés physico-chimiques des encres et procédés d'impression</b>	<b>32</b>
2.1 Procédés de dépôt d'encre	33
2.1.1 Procédés d'enduction	33

2.1.2	Procédés d'impression conventionnels . . . . .	36
2.1.3	Jet d'encre . . . . .	38
2.2	Formulation et propriétés physico-chimiques des encres . . . . .	41
2.2.1	Propriétés physico-chimiques des encres . . . . .	41
2.2.1.1	Tension de surface . . . . .	42
2.2.1.2	Comportement rhéologique . . . . .	44
2.2.1.3	Stabilité colloïdale . . . . .	46
2.2.1.4	Autres propriétés . . . . .	49
2.2.2	Exemple de cas : le jet d'encre piézoélectrique . . . . .	50
2.2.3	Contraintes imposées par le photovoltaïque en couche mince . . . . .	54
<b>3</b>	<b>Protocoles expérimentaux et méthodes d'analyses</b>	<b>56</b>
3.1	Protocoles de synthèse et de caractérisation de nanoparticules . . . . .	56
3.1.1	Synthèses micro-ondes en autoclave . . . . .	56
3.1.1.1	Protocole "acétates et acide mercapto-acétique" . . . . .	56
3.1.1.2	Protocole "éthylène diamine et acétates" . . . . .	57
3.1.1.3	Protocole "éthylène diamine chlorure" . . . . .	58
3.1.1.4	Protocole "thiourée" . . . . .	58
3.1.2	Synthèse micro-ondes continue . . . . .	58
3.1.3	Stabilisation . . . . .	60
3.1.3.1	Stabilisation par le dodecanethiol . . . . .	60
3.1.3.2	Stabilisation par le dodécyle pyrrolidone . . . . .	61
3.1.3.3	Purification . . . . .	61
3.1.4	Caractérisations des nanoparticules et dispersions . . . . .	61
3.1.4.1	Diffraction dynamique de la lumière . . . . .	62
3.1.4.2	Potentiel Zêta . . . . .	62
3.1.4.3	Couplage induit par haute fréquence-spectroscopie de masse . . . . .	63
3.1.4.4	Analyse thermogravimétrique . . . . .	64
3.1.4.5	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FT-IR . . . . .	64
3.2	Propriétés physico-chimiques des encres et substrats . . . . .	65
3.2.1	Tension de surface . . . . .	65
3.2.2	Mesures de rhéologie . . . . .	65
3.2.3	Énergie de surface . . . . .	65
3.3	Protocoles de dépôts . . . . .	67
3.3.1	Jet d'encre . . . . .	67
3.3.2	Spray . . . . .	70
3.4	Séchage . . . . .	70
3.5	Recuit sous atmosphère de soufre . . . . .	71
3.6	Caractérisation des couches . . . . .	73
3.6.1	Microscopie électronique . . . . .	73
3.6.2	Spectrométrie d'énergie de dispersion de Rayons X (EDX) . . . . .	74
3.6.3	Diffraction des rayons X . . . . .	74
3.6.4	Spectroscopie Raman . . . . .	75
3.6.5	Spectroscopie UV-visible . . . . .	77

<b>4 Synthèses de nanoparticules</b>	<b>78</b>
4.1 Les enjeux de la synthèse de nanoparticules de CZTS	78
4.1.1 Le contrôle de la composition chimique	78
4.1.2 Pureté des particules	85
4.1.3 Rendement de synthèse et vitesse de réaction	86
4.2 Influence des réactifs : ligands et sels métalliques	88
4.2.1 Synthèse à base d'acide mercapto-acétique et de sels acétates	90
4.2.1.1 Réaction sans traitement micro-ondes	91
4.2.1.2 Influence du traitement micro-ondes	97
4.2.1.3 Variation de composition	100
4.2.1.4 Synthèse en réacteur continu	104
4.2.1.5 Pureté	108
4.2.2 Complexant éthylène diamine	110
4.2.3 Synthèse "thiourée"	117
4.2.4 Procédé de purification	125
<b>5 Formulation et dépôt d'encres</b>	<b>131</b>
5.1 Contraintes liées au support	131
5.2 Dispersion de nanoparticules et stabilité colloïdale	133
5.2.1 Étude préliminaire : stabilité colloïdale des nanoparticules après synthèse	134
5.2.2 Recherche de stabilisants : transferts de phases	138
5.2.3 Stabilisation au dodecanethiol	140
5.2.4 Stabilisation au dodécyle pyrrolidone	144
5.2.5 Adsorption d'anions sulfures	148
5.3 Impression jet d'encre	151
5.3.1 Encre 1 : MEK-DDT	151
5.3.2 Encre 2 : Éthanol-Éthylène glycol	155
5.3.3 Encre 3 : Cyclohexanol DMSO	158
5.4 Dépôt par spray et optimisation du procédé de séchage	162
5.4.1 Encre 1 : MEK-DDT	162
5.4.2 Encre 2 : Éthanol-éthylène glycol	164
5.4.3 Encre 3 : DMSO-cyclohexanol	166
<b>6 Optimisation des conditions de recuit en relation avec la formulation</b>	<b>168</b>
6.1 Objectifs et démarche de l'étude	169
6.2 Étude des paramètres de recuit sur l'encre 1 (MEK-DDT)	171
6.2.1 Analyses des phases cristallisées	171
6.2.2 Analyse morphologique	173
6.2.3 Synthèse des résultats	175
6.3 Influence de la formulation sur les propriétés physiques après recuit	177
6.3.1 Influence d'un changement de ligands de stabilisation	178
6.3.2 Remplacement de ligands organiques par des ligands inorganiques	183
<b>Conclusion générale</b>	<b>190</b>

---

<b>A Table des spectres Raman</b>	<b>191</b>
<b>B Table des références utilisées pour l'analyse DRX</b>	<b>193</b>
<b>C Analyses DLS</b>	<b>194</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>196</b>
<b>Résumé et Abstract</b>	<b>216</b>

# Table des figures

1.1	Structure d'une cellule CIGS ou CZTS conventionnelle [5] . . . . .	7
1.2	Structures cristallographiques (a) sphalérite, (b) chalcopyrite, (c) CuAu. Sphères noires : cuivre, sphères rouges : indium/gallium, sphères vertes : soufre/selenium . . . . .	9
1.3	Structures kèsterite (gauche) et stannite (droite) : grandes sphères jaunes : S et/ou Se, bleues : cuivre, petites sphères jaunes : zinc, sphères rouges : �tain [12] . . . . .	9
1.4	Energie de formation des complexes de défaut dans $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ d'après Chen <i>et al.</i> [15] . . . . .	12
1.5	Diagramme pseudo ternaire $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ pour des composés de formules $\text{Cu}_{1-z}(\text{In,Ga})_{1+z/3}\text{Se}_2$ [19] . . . . .	13
1.6	Diagramme $\text{Cu}_2\text{Se-ZnSe-SnSe}_2$ � 670K [20] . . . . .	14
1.7	Diagramme $\text{Cu}_2\text{S-ZnS-SnS}_2$ � 670 K [22] . . . . .	15
1.8	Mailles cristallines des phases kèsterite et kèsterite désordonnée [25] . . . . .	16
1.9	Diffractogrammes DRX simul�es pour les phases kèsterite CZTS (rouge), CTS (violet) et zinc blende (bleu) [27] . . . . .	17
1.10	Concentration des éléments sur la croûte terrestre (ppm) et leurs prix (\$ par tonne)[28] . . . . .	18
1.11	Schéma du montage de fonctionnement d'un appareil de pulvérisation cathodique [32] . . . . .	20
1.12	Schéma du montage utilis�e par Katagiri <i>et al.</i> pour le dépôt PVD de CZTS [33] . . . . .	20
1.13	Schéma d'un équipement de co-évaporation pour couches minces . . . . .	21
1.14	Schéma d'un équipement d'électrodépôt . . . . .	23
1.15	Schéma de fonctionnement d'un appareil de spray pyrolyse [47] . . . . .	25
1.16	Précurseurs dissous dans l'hydrazine [54] . . . . .	26
1.17	Couche mince CZTS après recuit [56] . . . . .	26
1.18	Schéma de fabrication de cellules solaires par dépôt de nanoparticules [57] . . . . .	27
1.19	Couche mince CZTSe contenant du germanium avant (haut) et après recuit sous vapeur de sélénium (bas) [59] . . . . .	28
1.20	Exemple de monograins synth�etis�es dans le cas d'une étude sur les modes Raman du CZTS [62] . . . . .	28
1.21	Exemple de nanocristaux CZTS synth�etis�es par méthode "heating up" observ�es en MET haute résolution [63] . . . . .	29
1.22	Clichés MET de nanoparticules CZTS synthétisées dans différentes conditions [67][68] . . . . .	30

2.1	Dépôt en drop casting avec séchage inhomogène (gauche) et homogène (droite) [73]	33
2.2	Principe du dépôt en spin coating (en haut à gauche), présentation de l'équipement (en haut à droite), répartition de la solution pendant le dépôt (bas) [73]	34
2.3	Procédé de dip coating [75]	35
2.4	Procédé de doctor blading [76]	35
2.5	Procédé de slot die coating [77]	36
2.6	Schéma d'un procédé de dépôt par spray coating ultrasonique pour le photovoltaïque organique [78]	36
2.7	Principe d'impression sérigraphique (gauche) et sérigraphie rotative (droite) [83]	38
2.8	Formation des gouttes dans un procédé jet d'encre continu [84]	39
2.9	Schéma d'un dispositif jet d'encre continu [85]	39
2.10	Les différents procédés jet d'encre [87]	40
2.11	Jet d'encre piézoélectrique [86]	40
2.12	Jet d'encre thermique [88]	40
2.13	Origine de la tension de surface (gauche), ménisques formés par l'eau et le mercure dans le verre (droite)	43
2.14	Ecoulements newtonien, à seuil, rhéofluidifiant à seuil et rhéoépaississant à seuil [98]	45
2.15	Les différents principes de stabilisation colloïdale, figure adaptée de [104]	49
2.16	Formation d'une goutte dans un procédé jet d'encre DOD [86]	51
2.17	Gouttes satellites rapides [86]	53
2.18	Gouttes satellites lentes [86]	53
2.19	Dépôts jet d'encre de dispersions de $\text{TiO}_2$ dans des mélanges eau/glycerol dont les valeurs associées de Z sont 14 (a), 11 (b), 9 (c), 5 (d) [108]	54
3.1	Schéma de la synthèse micro-ondes en autoclave	57
3.2	Schéma du montage de synthèse micro-ondes en continu	60
3.3	Illustration des différents potentiels présents à la surface d'une particule solvatée	63
3.4	Angle de contact observé pour une faible mouillabilité (gauche) et une bonne mouillabilité (droite)	66
3.5	Schéma du montage de mesure d'angle de contact	66
3.6	Imprimante Dimatix	67
3.7	Cartouche et têtes d'éjection Dimatix	68
3.8	Observation des gouttes lors de l'impression jet d'encre	68
3.9	Variation de résolution avec l'angle de la tête d'impression	69
3.10	Vernier de réglage de la résolution d'impression sur l'imprimante Dimatix	69
3.11	Aérographe Colani	70
3.12	Four Buchi (gauche) et sa pompe péristaltique (droite)	71
3.13	Four tubulaire Nabetherm	71
3.14	Dispositif de recuit sous atmosphère de soufre	72
3.15	Comportement du four à pleine puissance et sans régulation	72

3.16 Diffusions Raman Stokes et Anti-Stokes . . . . .	76
3.17 Diffusions Raman de couches minces CZTS sous différentes longueurs d'onde d'excitation [116] . . . . .	76
4.1 Diagramme E-pH du cuivre à 25 °C pour une concentration de $10^{-6}$ mol/kg [117] . . . . .	80
4.2 Diagramme E-pH du zinc à 25 °C [118] . . . . .	80
4.3 Diagramme E-pH de l'étain à 25 °C à $10^{-2}$ mol/L [118] . . . . .	81
4.4 Diagramme E-pH du zinc et de l'étain à $10^{-2}$ mol/L [118] . . . . .	81
4.5 Temps de réaction en fonction du type de synthèse CZTS [127] . . . . .	86
4.6 Schéma de la démarche suivie pour ce travail . . . . .	90
4.7 Répartition granulométrique obtenue par DLS . . . . .	92
4.8 Aspect des dispersions de nanoparticules obtenues à différents pH . . . . .	93
4.9 Diffractogrammes des poudres déposées sur molybdène et séchées à 300 °C . . . . .	96
4.10 Spectres Raman (780 nm) des poudres déposées sur molybdène et séchées à 300 °C . . . . .	97
4.11 Diffractogrammes des poudres obtenues après synthèse micro-ondes et séchage à 300 °C . . . . .	97
4.12 Spectres Raman des nanoparticules synthétisées avec un traitement micro-ondes et de pH 6, 7 et 8 après séchage à 300 °C . . . . .	99
4.13 Clichés MET de nanoparticules . . . . .	99
4.14 Répartition granulométrique des particules obtenues par DLS avant et après traitement micro-ondes . . . . .	100
4.15 Composition chimique des solutions de précurseurs A,B et C (courbe noire) et composition chimique obtenue par EDX pour les particules issues de ces solutions (courbe rouge) . . . . .	101
4.16 Spectres Raman (780 nm) de nanoparticules de différentes compositions séchées à 300 °C . . . . .	103
4.17 Solutions de précurseurs de cuivre zinc, étain et MAA pour un protocole de synthèse en réacteur continu . . . . .	104
4.18 Solutions de précurseurs de cuivre zinc, étain, MAA et $\text{Na}_2\text{S}$ pour un protocole de synthèse en réacteur continu . . . . .	105
4.19 Diffractogramme de poudres obtenues par synthèse en réacteur continu . . . . .	105
4.20 Diffractogrammes de poudres obtenues par synthèse en réacteur continu séchées à 300 °C pour deux compositions différentes . . . . .	106
4.21 Spectres Raman UV (365 nm) de poudres séchées à 300 °C pour deux compositions différentes . . . . .	107
4.22 Cliché MET haute résolution de nanoparticules obtenues par synthèse en réacteur continu . . . . .	108
4.23 ATG-DSC de nanoparticules obtenues par synthèse MAA . . . . .	109
4.24 Analyse FT-IR des nanoparticules obtenues par protocole MAA . . . . .	110
4.25 Molécule d'éthylène diamine . . . . .	111
4.26 Solution de chlorure d'étain (IV) complexé par l'éthylène diamine . . . . .	111

4.27	Solutions de précurseurs avant introduction de la source de soufre (gauche), la même solution en excès d'éthylène diamine (milieu) et la solution après introduction de la source de soufre (droite) . . . . .	112
4.28	Diffractionogramme de poudre synthétisée par le protocole éthylène diamine et sels acétates après séchage à 80 °C . . . . .	114
4.29	Diffractionogramme de poudre synthétisée par le protocole éthylène diamine et sels chlorures après séchage à 80 °C . . . . .	115
4.30	Analyse TG-DSC des nanoparticules synthétisées avec éthylène diamine . . . . .	117
4.31	Molécule de thiourée . . . . .	118
4.32	Diffractionogramme des poudres synthétisées par le protocole thiourée après séchage à 80 °C . . . . .	120
4.33	Cliché MET haute résolution des nanoparticules obtenues par protocole thiourée . . . . .	121
4.34	Analyse HAADF EDX des nanoparticules obtenues par protocole thiourée . . . . .	121
4.35	Analyse thermogravimétrique des nanoparticules obtenues par protocole thiourée . . . . .	122
4.36	Solvants utilisés pour la purification : (A) Sulfolane $T_{eb}=285$ °C, (B) Pyrrolidone $T_{eb}=245$ °C, (C) Propylène carbonate $T_{eb}=242$ °C, (D) DMSO $T_{eb}=190$ °C . . . . .	125
4.37	Analyse thermogravimétrique avant et après purification pyrrolidone . . . . .	129
4.38	Cliché MET haute résolution de nanoparticules après purification . . . . .	129
5.1	Diffractionogramme du support verre/Molybdène . . . . .	132
5.2	Analyse d'énergie de surface avant (gauche) et après (droite) traitement ammoniacal . . . . .	132
5.3	Potentiel Zêta de nanoparticules en fonction du pH . . . . .	137
5.4	Décantation des nanoparticules dans l'eau au cours du temps . . . . .	137
5.5	Schéma d'un ligand alkyle fixé sur une nanoparticule . . . . .	138
5.6	Principe du transfert de phase . . . . .	138
5.7	Analyses FT-IR effectuées avant et après stabilisation au dodecanethiol . . . . .	140
5.8	Analyses thermogravimétriques effectuées avant et après stabilisation au dodecanethiol . . . . .	141
5.9	Potentiel Zêta des nanoparticules stabilisées au dodecanethiol en fonction du pH . . . . .	143
5.10	Analyses FT-IR avant et après fonctionnalisation au dodécyle pyrrolidone . . . . .	145
5.11	Analyses thermogravimétriques des nanoparticules avant et après fonctionnalisation au dodécyle pyrrolidone . . . . .	145
5.12	Potentiel Zêta des nanoparticules stabilisées au dodécyle pyrrolidone en fonction du pH . . . . .	147
5.13	Evolution de la taille des nanoparticules stabilisées au dodécyle pyrrolidone dans l'éthanol en fonction du temps . . . . .	148
5.14	Etats de dispersions des nanoparticules après centrifugation . . . . .	150
5.15	Ejectabilité de l'encre en fonction du taux massique de dodecanethiol . . . . .	152
5.16	Ejection d'une encre à 10% de DDT avant (gauche) et après (droite) modification de la forme d'onde . . . . .	152

5.17	Impression jet d'encre à 150 $\mu\text{m}$ de résolution . . . . .	153
5.18	Impression jet d'encre à 80, 20, 10 et 5 $\mu\text{m}$ de résolution . . . . .	154
5.19	Observation en coupe tranche d'une impression à 5 $\mu\text{m}$ de résolution . . . . .	154
5.20	Motifs imprimés . . . . .	155
5.21	Fissures apparentes sur les motifs imprimés . . . . .	155
5.22	Ejectabilité de l'encre en fonction du taux massique d'éthylène glycol, les zones vertes indiquent une éjection satisfaisante et les zones rouges une éjection défailante . . . . .	156
5.23	Observation en coupe d'une impression à 5 $\mu\text{m}$ de résolution . . . . .	157
5.24	Fissures apparentes sur une impression à 5 $\mu\text{m}$ de résolution . . . . .	157
5.25	Cyclohexanol . . . . .	158
5.26	Séchage de l'encre A (80 % DMSO 20 % cyclohexanol) (gauche), encre B (60 % DMSO 40 % cyclohexanol) (droite) . . . . .	159
5.27	Observation des gouttes éjectées en jet d'encre, 10 $\mu\text{s}$ (gauche) 15 $\mu\text{s}$ (milieu) et 50 $\mu\text{s}$ (droite) après éjection . . . . .	160
5.28	Cliché MEB d'une impression à 5 $\mu\text{m}$ de résolution . . . . .	161
5.29	Motifs de CZTS imprimés par jet d'encre . . . . .	161
5.30	Encre 1 déposée par spray et séchée à 300 °C . . . . .	162
5.31	Protocole de séchage optimisé . . . . .	163
5.32	Couches minces déposées par spray et séchées avec un deuxième palier à 150 °C (gauche), 200 °C (milieu), 250 °C (droite) . . . . .	163
5.33	Triple dépôt par spray avec séchage optimisé . . . . .	164
5.34	Dépôt d'encre 2 par spray . . . . .	165
5.35	Dépôt d'encre 2 par spray après un palier de séchage à 60 °C . . . . .	165
5.36	Dépôt d'encre 2 par spray après un palier de séchage à 60 °C et 300 °C . . . . .	166
5.37	Dépôt d'encre 3 par spray . . . . .	166
6.1	Diffractogrammes DRX (gauche) (présence de sulfures de cuivre *) et spectre Raman sous excitation 365 nm (droite) des nanoparticules séchées à 300 °C . . . . .	171
6.2	Diffractogrammes DRX des couches minces recuites de 40 à 180 minutes à 450 °C . . . . .	172
6.3	Diffractogrammes DRX des couches minces recuites de 40 à 180 minutes à 500 °C . . . . .	172
6.4	Diffractogrammes DRX des couches minces recuites de 40 à 180 minutes à 540 °C . . . . .	173
6.5	Clichés MEB des couches minces recuites à 450 °C, de gauche à droite 40, 80, 120, 180 minutes . . . . .	174
6.6	Clichés MEB des couches minces recuites à 500 °C, de gauche à droite 40, 80, 120, 180 minutes . . . . .	174
6.7	Clichés MEB des couches minces recuites à 540 °C, de gauche à droite 40, 80, 120, 180 minutes . . . . .	175
6.8	Coupe MEB d'une couche mince recuite 180 minutes à 540 °C . . . . .	176
6.9	Spectre Raman sous excitation 532 nm d'une couche mince recuite 180 minutes à 540 °C . . . . .	176

---

6.10	Cartographie EDX d'une couche mince recuite 180 minutes à 540 °C . . .	177
6.11	Formules chimiques des stabilisants dodecanethiol (gauche) et dodécyle pyrrolidone (droite) . . . . .	178
6.12	Diffraction DRX des couches minces de nanoparticules avec stabilisation DDT recuites de 120 à 180 minutes à 500 °C . . . . .	179
6.13	Spectres Raman des couches minces de nanoparticules avec stabilisation DDT, recuites de 120 à 180 minutes à 500 °C . . . . .	180
6.14	Diffraction DRX des couches minces de nanoparticules avec stabilisation DDP, recuites de 120 à 180 minutes à 500 °C . . . . .	181
6.15	Spectres Raman des couches minces de nanoparticules avec stabilisation DDP, recuites de 120 à 180 minutes à 500 °C . . . . .	182
6.16	Clichés MEB des couches minces obtenues avec stabilisation DDT et DDP, de gauche à droite : DDT 120 minutes, DDT 180 minutes, DDP 120 minutes, DDP 180 minutes . . . . .	182
6.17	Dépôt d'encre 3 par spray après séchage à 400 °C . . . . .	183
6.18	Spectre Raman d'une couche mince séchée à 400 °C . . . . .	184
6.19	Diffraction DRX de couches minces recuites 180 minutes à 500 °C . . . . .	185
6.20	Spectre Raman sous excitation 532 nm (gauche) et 365 nm (droite) de couches minces recuites 180 minutes à 500 °C . . . . .	185
6.21	Clichés MEB de couches minces recuites 180 minutes à 500 °C . . . . .	186
6.22	Mesure optique de la largeur de bande interdite d'une couche mince CZTS . . . . .	186
A.1	Spectres Raman de principaux sulfures [209] . . . . .	192
C.1	Spectres DLS de nanoparticules après synthèse . . . . .	194
C.2	Spectres DLS de nanoparticules stabilisées par dodecanethiol . . . . .	195
C.3	Spectres DLS de nanoparticules stabilisées par dodécyle pyrrolidone . . . . .	195

# Liste des tableaux

1.1	Energies de <i>gap</i> des différentes structures cristallines . . . . .	10
3.1	Propriétés des trois liquides sondes utilisés pour les mesures d'angle de contact . . . . .	67
4.1	Constantes de solubilité à 25 °C des différentes phases hydroxydes et sulfures [66] . . . . .	83
4.2	Exemples de constantes de formation de plusieurs complexes métalliques . . . . .	84
4.3	Tableau récapitulatif des synthèses de CZTS. Abréviations : Ac= Acétates, Acac= Acétylacétonate, DEDTC= Diéthylthiocarbamate, TOP=tri-octylphosphine, Tu= thiourée, Ta= thioacétamide, TOPO= oxyde de tri-octylphosphine, MAA= acide mercapto-acétique DDT=Dodecanethiol, SDBS= sodium dodécyle benzène sulfate, EN= éthylène diamine, TPP= triphényl phosphine, OLA=oleylamine, ODE= octadécène . . . . .	86
4.4	Composition élémentaire obtenue par EDX des nanoparticules synthétisées sans traitement micro-ondes à pH 0.48 . . . . .	92
4.5	Composition élémentaire obtenue par EDX des nanoparticules synthétisées sans traitement micro-ondes à différents pH . . . . .	95
4.6	Compositions élémentaires obtenues par EDX des nanoparticules synthétisées avec traitement micro-ondes à différents pH . . . . .	98
4.7	Compositions élémentaires des solutions avant synthèse . . . . .	101
4.8	Compositions élémentaires obtenues par EDX des nanoparticules synthétisées sans traitement micro-ondes avec différentes compositions de précurseurs . . . . .	102
4.9	Composition élémentaire obtenue par EDX lors de la synthèse en réacteur continu . . . . .	106
4.10	Composition élémentaire obtenue par ICP-MS de nanoparticules obtenues par synthèse continue avec différentes concentrations de précurseurs . . . . .	107
4.11	Compositions chimiques mesurées par EDX après traitement micro-ondes pour des nanoparticules synthétisées avec Éthylène diamine, sels acétates et Na <sub>2</sub> S . . . . .	112
4.12	Compositions chimiques mesurées par EDX après traitement micro-ondes pour des nanoparticules synthétisées avec Ethylene diamine, sels acétates et (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S . . . . .	113
4.13	Compositions chimiques mesurées par EDX après traitement micro-ondes pour des nanoparticules synthétisées avec Éthylène diamine, sels chlorures et (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S . . . . .	115

---

4.14	Compositions élémentaires mesurées par EDX sur des poudres synthétisées selon le protocole thiourée avec différentes quantités de thiourée . . . . .	119
4.15	Compositions chimiques mesurées par EDX sur des poudres synthétisées selon le protocole thiourée avec différentes compositions de précurseurs . . . . .	123
4.16	Composition chimique mesurée par EDX pour des nanoparticules synthétisées avec différentes compositions de précurseurs . . . . .	124
4.17	Composition chimique de nanoparticules mesurée par EDX après purification par les solvants Sulfolane et Pyrrolidone . . . . .	126
4.18	Composition chimique de nanoparticules mesurée par EDX après purification par les solvants Propylène carbonate et DMSO . . . . .	127
5.1	Valeurs d'énergie de surface obtenues par modèle d'Owens-Wendt . . . . .	133
5.2	Paramètres de solubilité (HSP) des solvants utilisés dans ce travail . . . . .	135
5.3	Essai de dispersions de nanoparticules dans différents solvants . . . . .	136
5.4	Transferts de phases réalisés avec les nanoparticules synthétisées . . . . .	139
5.5	Analyse de la dispersion des nanoparticules dans les solvants avant et après stabilisation par dodecanethiol . . . . .	142
5.6	Essais de dispersion de particules avec et sans stabilisation au dodécyle pyrrolidone . . . . .	146
5.7	Potentiels Zêta des particules stabilisées par les anions sulfures dans différents solvants . . . . .	149
5.8	Paramètres de solubilité (HSP) de différents solvants . . . . .	150
5.9	Paramètres de solubilité (HSP) de différents solvants . . . . .	160
6.1	Liste non exhaustive des conditions de recuit utilisées dans la littérature en fonction des procédés de dépôt . . . . .	170

# Abréviations

Ac	Acétate
Acac	Acétylacétonate
ATG-DSC	Analyse Thermogravimétrique
BSE	Électrons rétrodiffusés
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives
CIGS	Solution solide $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$
CIJ	Continuous Inkjet
CIS	$\text{CuInS}_2$
CTS	$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$
CZTS	Solution solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$
DC	Courant continu
DDT	Dodecanethiol
DEDTC	Diethyl Dithiocarbamate
DLS	Diffusion dynamique de la lumière
DMSO	Diméthyl sulfoxyde
DOD	Drop on demand
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Dye sensitized solar cells
EDX	Energy dispersive X
EN	Ethylène diamine
FR-IR	Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier
FWHM	Full Width at Half Maximum
HSP	Paramètres de solubilité de Hansen
ICP-MS	Couplage plasma induit par haute fréquence -spectrométrie de masse

---

ITO	Indium Tin Oxide
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MAA	Acide mercapto-acétique
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MET	Microscopie Électronique à Transmission
NREL	National Renewable Energy Laboratory
ODE	Octadécène
OLA	Oleylamine
OVC	Ordered Vacancy Compound
PDI	Indice de polydispersité
PTFE	Poly tetrafluoroéthylène
PV	Photovoltaïque
PVD	Pulvérisation cathodique
PVP	Polyvinyl Pyrrolidone
R2R	Rouleau à Rouleau
RF	Radio Fréquence
RFID	Radio Frequency Identification
RTP	Rapid Thermal Processing
SDBS	Sodium Dodécyle Benzène Sulfate
TOPO	Oxyde de tri-octylphosphine
TPP	Tri phénylphosphine
UV	Ultraviolet
XRF	Fluorescence X
ZnSSe	Solution solide Zn(S,Se)

# Introduction Générale

Qu'on le veuille ou non, notre civilisation est construite sur la consommation d'énergie, base de notre croissance économique, de notre développement et de notre mode de vie. Malgré les crises économiques successives, la demande d'énergie reste en constante augmentation dans le monde et l'IEA (International Energy Agency) prévoit même que celle-ci augmentera de 56 % entre 2010 et 2040. Comment peut-on envisager une telle croissance alors que notre empreinte annuelle sur l'environnement dépasse déjà les capacités de la planète ? Un paradigme énergétique basé sur les énergies fossiles, sources de gaz à effet de serre et dont le marché est sous contraintes constantes du fait de leur épuisement n'est pas envisageable. Outre l'efficacité et la sobriété énergétique, principaux modérateurs, toutes les sources d'énergies alternatives sont donc appelées à se développer dans les années à venir, l'Europe vise même à 20 % la proportion d'énergie d'origine renouvelable d'ici à 2020. L'irradiation solaire annuelle sur l'ensemble de la planète au niveau de la mer (754 million de TWh) représente plus de 5 000 fois l'énergie que nous consommons en 2010 (environ 12 Gtep ou 139 000 TWh<sup>1</sup>). Sur le long terme - environ 50 ans - le potentiel extractible des différentes sources d'énergies renouvelables pourrait en pratique couvrir la consommation mondiale :<sup>2</sup>

- la photosynthèse au premier chef avec 6 Gtep (70 000 TWh)
- puis le vent avec 1.7 Gtep (20 000 TWh), la grande hydraulique 1.2 Gtep (14 000 TWh)
- le solaire installé sur les toits des bâtiments domestiques, industriels, commerciaux, tertiaires, 0.25 G tep (2 900 TWh dont 1 900 de thermique et 1 000 de photovoltaïque<sup>3</sup>)
- et la géothermie des couches profondes 0.2 Gtep (2 300 TWh)

---

1.  $1 \text{ Mtep} = 1,3 \text{ Mtec} = 11,680 \text{ TWh} = 11,680 \cdot 10^9 \text{ kWh} = 42 \cdot 10^9 \text{ MJ}$  (Mégajoules).

2. Source : cours d'Alain RICAUD "Panorama énergétique mondial" Polytech'Savoie, 2011

3. Avec un ensoleillement annuel de  $1\,300 \text{ kWh/m}^2/\text{an}$  et un rendement moyen de conversion photovoltaïque de 15 % (modules commerciaux actuels en silicium) on peut calculer que la consommation électrique mondiale actuelle de 15 000 TWh/an correspondrait à une couverture de seulement 0,015 % de la surface au sol. Cette estimation a maxima montre en tout cas qu'il n'est pas nécessaire de couvrir les déserts de panneaux solaires, ou de concurrencer les terres agricoles, pour récupérer une énergie solaire directe satisfaisant une fraction significative de notre consommation énergétique.

Après la sobriété énergétique et la maîtrise de l'énergie, le développement des énergies renouvelables représente la troisième marge de manœuvre importante dont nous disposons vis-à-vis des problèmes d'épuisement des sources fossiles, des changements climatiques, et des risques associés au nucléaire. L'exploitation directe de l'énergie solaire se sépare en deux grandes familles : le solaire thermique qui consiste à produire de la chaleur et le solaire photovoltaïque qui consiste à produire de l'électricité. Le solaire photovoltaïque a vu son développement initial pour les applications spatiales puis pour les zones d'habitations isolées dont le raccordement au réseau n'est pas envisageable. Cependant le solaire photovoltaïque devient de plus en plus compétitif et son application ne se borne plus aux habitations isolées. Il est maintenant une source d'énergie à part entière et sa croissance mondiale des dix dernières années en témoigne. 135 GW de capacité d'électricité solaire installée en 2013 (soit 160 TWh, représentant 0,8 % de la consommation mondiale d'électricité) permettent déjà d'effacer plus de 70 millions de tonnes de CO<sub>2</sub> par an. Concernant la France, bien que l'atmosphère générale soit restée très morose en 2013, l'électricité photovoltaïque aura couvert 1,0 % de la demande d'électricité en 2013, selon RTE. Les systèmes installés ont atteint 4 298 MW en cumul, soit une production de 4,6 TWh (y compris la Corse), et 743 MW ont été installés en 2013. A la question, l'électricité solaire représentera-t-elle un jour une part significative de la production d'électricité en Europe ? La réponse est sûrement oui, puisque c'est déjà le cas en Allemagne. Cependant, les quantités installées aujourd'hui dans le Sud de l'Allemagne posent désormais le problème crucial de l'inadéquation de la source à la demande qui jusqu'à présent était resté théorique. Un travail important doit maintenant être entrepris en direction du stockage et des réseaux intelligents. A partir de l'an 2000 la diffusion massive de cette filière s'est faite par la réglementation (tarification, aides à l'investissement, certificats verts) imposée par les pays les plus volontaristes, et à partir de 2005 l'accélération de la baisse des coûts de production est venue principalement des volumes de vente, grâce à des méthodes de standardisation et des investissements massifs (stratégie volume - prix). Avec le grand vent du libéralisme, tous les efforts de recherche supportés depuis 40 ans par les citoyens européens, américains et japonais ont finalement abouti à ce que l'industrie du photovoltaïque soit transférée en Chine. Grâce à des investissements colossaux, la montée en puissance de la Chine, mais aussi de l'Asie du Sud Est en général, a été très rapide (2005-2010), laissant peu de chances aux industriels européens et américains. L'analyse des productions de modules et cellules photovoltaïques, de leurs évolutions, de leur répartition géographique, le rôle des différentes technologies (Silicium et couches minces), les capacités installées, les prévisions de marché pour les 3 prochaines années... Toutes les données détaillées amènent aux conclusions suivantes :

- L'Asie est désormais l'atelier de monde : Chine, Asie du Sud Est, Japon concentrent 44 des 48 plus gros sites de production, avec des investissements sans rapport avec les capacités européennes, voire américaines.
- La production cumulée mondiale (180 GWc à fin 2013) ainsi que la base installée (environ 135 GWc) montrent que le photovoltaïque a été victime d'une bulle et

est encore en surcapacité. Elle a eu des conséquences sévères sur les acteurs industriels les plus fragiles, comme en témoignent les nombreuses faillites ou rachats ces dernières années, mais aussi sur les leaders du secteur, qui ne retrouveront pas les marges exceptionnelles de 2010.

- Le silicium cristallin domine encore largement, mais les couches minces peuvent prendre une part significative du marché mondial, jusqu'à 35 %, du fait de la pression sur les prix et des avantages amenés par ces technologies.
- La parité réseau selon les zones géographiques est soit déjà atteinte soit envisageable à court terme et changera profondément le paradigme énergétique jusqu'ici en vigueur, basé sur la centralisation des sources énergétiques.

En termes de perspectives, et dans un scénario raisonnable de croissance ralentie à partir de 2015, le photovoltaïque mondial pourrait produire 900 TWh en 2020 pour 800 GWc cumulés. La réduction des coûts de production passe d'une part par l'augmentation des volumes (le coût de production unitaire d'un module baisse de 20 % chaque fois que double la production cumulée), d'autre part par l'utilisation de matériaux plus efficaces et par la sophistication croissante des technologies mises en oeuvre. Dans une architecture classique, une cellule est constituée par un matériau semiconducteur qui convertit l'énergie des photons en électrons libres, structurée en une jonction PN (deux semi-conducteurs, l'un de type p, l'autre de type n) qui permet de séparer les porteurs de charges. Ces charges sont ensuite collectées par des électrodes avant et arrière différentes selon les types de technologie. La première génération de cellules solaires est basée sur le silicium cristallin. La jonction PN est une homojonction entre un silicium massif dopé p (la base) et une fine couche de surface fortement dopée n (l'émetteur). Selon la qualité du silicium utilisé, e.g. mono ou polycristallin, les rendements de cellules vont de 20 à 25 % en laboratoire alors que les rendements des modules sur le marché varient de 15 à 20 %. Malgré son écrasante domination sur le marché (plus de 80 %) la technologie silicium est de plus en plus concurrencée par les technologies en couches minces. L'avènement des technologies en couches minces tient au principal défaut du silicium : son gap indirect à l'origine de son coefficient d'absorption limité. En effet des absorbeurs à gap direct permettent d'absorber l'ensemble du rayonnement solaire à l'aide d'une couche de 1  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, là où le silicium en nécessite au minimum 50  $\mu\text{m}$  (voire 150  $\mu\text{m}$  à 200  $\mu\text{m}$  en pratique). Un autre avantage des cellules en couches minces est que 14 étapes au lieu de 32 pour le silicium massif sont nécessaires pour la production d'un module. Les cellules solaires en couches minces sont mises en série par le procédé dit "d'interconnexion monolithique". On peut citer plusieurs technologies de couches minces :

- Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), dont les meilleurs rendements sont de 13 % en laboratoire et de 8 % en module. Cette technologie est notamment présente sur le marché du support flexible et pour les gadgets.
- Le tellure de cadmium (CdTe) dont le meilleur représentant industriel est l'américain First Solar présentant des modules de plus de 12 % de rendement et un record à 20.4 % sur cellule.

- Le diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium dont le meilleur représentant industriel est le japonais Solar Frontier avec des modules de plus de 12 % de rendement ; le rendement record en cellule est de 21.7 % et de 18.7 % en minimodules (société Solibro)

Malgré une forte croissance des deux dernières technologies, les prévisions de marché annoncent une perte de part de marché à cause d'un silicium cristallin dont le prix continue de diminuer grâce aux volumes de production gigantesques. En effet, les technologies CIGS et CdTe font appel à des métaux chers car peu abondants (In, Ga et Te) ce qui limite à terme leur avantage compétitif. De plus les procédés de dépôts utilisés tels que la pulvérisation cathodique ou la co-évaporation sont des technologies de déposition sous vide, ce qui diminue les cadences de production, accroît les investissements machine et de facto les coûts de production. Compte-tenu de ces observations, un nouvel absorbeur est actuellement étudié, il s'agit de la kèsterite ou CZTS pour  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ , composée uniquement d'éléments abondants dont le coût ne sera pas handicapant pour l'industrialisation de la technologie. Symbole que les technologies de dépôt hors vide sont l'avenir du photovoltaïque en couche mince, le record de rendement (12.6 %) en cellule est obtenu par dépôts successifs par spin-coating de précurseurs dans l'hydrazine. Néanmoins, l'hydrazine est un solvant extrêmement toxique et le spin coating n'est pas viable de manière industrielle. L'objectif de cette thèse initiée et financée par Screen Solar (Jérôme GARNIER et Alain RICAUD), encadrée par le LPG2 (Anne BLAYO et Céline MARTIN), et se déroulant au sein du Laboratoire de Synthèse et d'Intégration de Nanomatériaux du CEA Grenoble (Konstantin TARASOV et Olivier PONCELET), est de décrire la faisabilité et les contraintes observées pour la mise en oeuvre d'un dépôt hors vide par impression de couches minces de CZTS à l'aide de composés bas-coûts, de faible toxicité et développable à grande échelle. Sachant que les questions économiques de coût de matériau et de coût de process ont été traitées en amont par Screen Solar, nous n'en mentionnerons que les résultats.

En revanche, les questions auxquelles doit répondre cette thèse sont les suivantes :

- Est-il possible de mettre en oeuvre une synthèse aqueuse de nanoparticules compatible avec les contraintes d'un absorbeur photovoltaïque ?
- Quelles sont les propriétés physico-chimiques des encres et comment les contrôler pour obtenir des couches de qualité ?
- Quels sont les paramètres de séchage et de recuit pour obtenir une phase pure et cristalline de CZTS ?

Le procédé développé inclut différentes synthèses de nanoparticules à base de cuivre, zinc étain et soufre et leur formulation dans une encre adaptée au procédé de dépôt choisi. L'étude du séchage et du recuit de cristallisation est également décrite. De nombreuses contraintes sont rencontrées à toutes les étapes du procédé. La pureté et la composition élémentaire des particules est un facteur clé difficile à maîtriser, la précision du procédé

d'impression pour obtenir une couche continue, homogène est également primordial. Pour finir, la nature quaternaire du matériau rend aisé l'apparition de phases secondaires dont la présence dépend à la fois de la composition chimique et des paramètres de recuit.

**Le chapitre 1** décrit l'état de l'art des chalcopyrites et k esterites pour application photovoltaïque en présentant tout d'abord en quoi ces matériaux se ressemblent et se différencient dans leurs propriétés et leurs caractérisations. Puis les méthodes de dépôts sous vide sont rappelées et celles hors vide plus amplement détaillées.

**Le chapitre 2** décrit sommairement les procédés d'impression, détaille plus longuement les procédés s electionn es, rappelle les contraintes imposées par la conversion photovoltaïque. Il traite enfin de la formulation des encres et de leurs propriétés physico-chimiques. Les protocoles expérimentaux : synthèses, dépôts, séchage, recuit et caractérisations sont d etaill es au **chapitre 3** (Matériel et méthodes).

**Le chapitre 4** présente les différentes synthèses de nanoparticules d evvelopp ees. Après avoir décrit l'influence des types de réactifs, l'impact de la présence de résidus carbon es est abord e et la purification des nanoparticules est détaillée.

**Le chapitre 5** décrit la formulation d'encres associées aux procédés de dépôt choisis. Sont présentées différentes solutions pour obtenir la stabilité colloïdale des encres. L'optimisation des paramètres physico-chimiques des encres associ es aux protocoles de séchage est discutée.

Pour terminer, **le chapitre 6** décrit le recuit de cristallisation des couches minces sous atmosphère soufrée et l'évolution des phases cristallines en fonction des températures et temps de recuit. L'influence de la composition chimique de départ et de la pureté des couches est discutée.

# Chapitre 1

## Les chalcogénures en couches minces et leurs procédés de fabrication

### Introduction

Dans un marché mondial du solaire photovoltaïque largement dominé par les technologies à bases de silicium cristallin, les technologies à base de couches minces ne représentaient en 2013 que 9 % du marché [1]. Dans ce marché morose, la technologie en couches minces utilisant les chalcopyrites  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  ou CIGS est la seule dont le marché se développe. Cette exception est toutefois menacée par l'augmentation du coût des éléments qui la composent. A l'inverse, les couches minces à base d'absorbeurs  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  ou k esterites sont encore cantonnées à l'étude en laboratoire mais ne contiennent pas d'élément dont le coût présente un risque d'élévation à court terme. La kèsterite se présente comme remplaçant potentiel de la chalcopyrite étant donné que ces deux semi-conducteurs peuvent être utilisés dans la même architecture de cellule solaire en couche mince. Le procédé de dépôt de couches minces représente aussi une opportunité de réduction des coûts. Actuellement domin e par les dépôts sous vide comme la pulvérisation cathodique ou la co-évaporation, la fabrication de modules photovoltaïques par voie hors vide est une formidable occasion de réduire les coûts d'investissement de matériel, de diminuer les pertes de précurseurs et d'augmenter les cadences de production.

Ce premier chapitre compare donc ces deux absorbeurs solaires de manière à identifier les avantages ainsi que les handicaps du matériel CZTS que ce soit en termes de propriétés intrinsèques, de mise en œuvre ou de pertinence économique. Tout d'abord, les propriétés physiques des deux matériaux sont décrites et compar es puis les technologies de dépôt seront abord es. Ces technologies de dépôt se séparent en deux grandes voies : les méthodes de dépôt sous vide et les méthodes hors-vide.

## 1.1 Du CIGS au CZTS, matériaux et propriétés

### 1.1.1 Cellule solaire de CIGS ou CZTS

Parmi les chalcogénures utilisées dans le solaire photovoltaïque, les chalcopyrites (CIGS) et kèsterite (CZTS) sont utilisées dans la même architecture de cellule et utilisent donc le même principe de fonctionnement. Il s'agit d'une hétérojonction entre l'absorbeur, semi-conducteur de type  $p$ , et les couches tampon et fenêtre, semi-conducteurs de type  $n$ . La figure 1.1 décrit l'architecture standard utilisée pour les cellules solaires CIGS et CZTS. Le support est un verre sodo-calcique sur lequel est d epos e le contact arrière métallique en molybdène ( $\sim 500$  nm). Ce contact collecte les porteurs positifs ou trous g en er es sous éclaircissement. L'absorbeur, c'est-à-dire le compos e qui génère les paires électrons/trous sous éclaircissement, est une couche de CIGS ou de CZTS ( $\sim$  de 1 à 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur). De par leur *gap* direct, ces composés absorbent l'intégralité du spectre solaire en quelques micromètres là où le silicium en requiert plus de 50. Une jonction  $pn$  est formée à la surface de l'absorbeur par une couche de sulfure de cadmium CdS ( $\sim 50$  nm), semi-conducteur faiblement dop e  $n$ . Le CdS est en très grande majorité d epos e par bain chimique. Du fait de la toxicité du cadmium, des couches tampons alternatives à base de Zn(O,S) sont étudiées [2][3][4]. Une couche d'oxyde de zinc (ZnO) intrinsèque, faiblement dop e  $n$  est déposée sur le CdS, elle est appelée couche fenêtre. Un oxyde transparent conducteur (TCO) compos e d'un semi-conducteur fortement dop e  $n$ , à base de ZnO :Al ou d'ITO (indium tin oxide), permet de collecter les électrons. Dans certains cas, un contact ohmique obtenu par des grilles Al-Ni peut être utilis e pour améliorer la collecte des électrons.

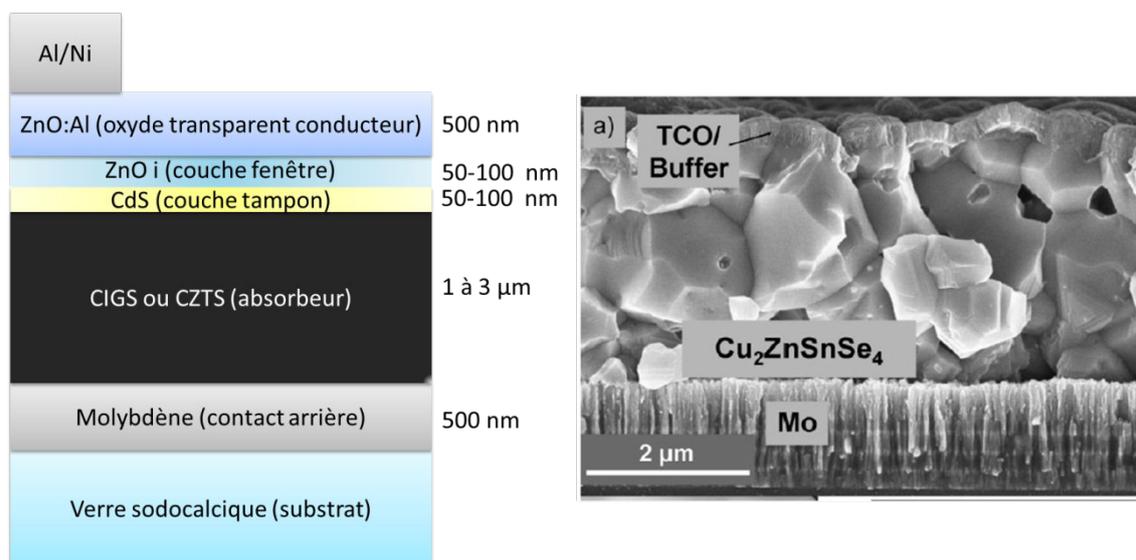


FIGURE 1.1: Structure d'une cellule CIGS ou CZTS conventionnelle [5]

Malgré une architecture de cellule commune, de nombreuses différences opposent les absorbeurs k esterites et chalcopyrites. Ces différences résident à la fois au niveau des

propriétés physiques et électroniques de ces matériaux mais aussi dans l'état de leur compréhension et de leur industrialisation. Alors que la technologie CIGS est déjà présente sur le marché mondial sous la forme de modules en couches minces avec des rendements records d'environ 15 % (module de 1.44 m<sup>2</sup>) détenus par Samsung [6], le CZTS reste à ce jour au stade de l'étude au laboratoire. Et pour cause, les rendements records du CZTS ne permettent pas encore d'envisager son industrialisation : 12.6 % pour une petite cellule de 0.42 cm<sup>2</sup> [7] quand les rendements en laboratoire pour le CIGS dépassent les 20 % [8]. Ces différences d'aboutissement s'expliquent dans un premier temps par l'antériorité de l'état de l'art du CIGS face au CZTS, les premières cellules CuInSe<sub>2</sub> (CIS) datent des années 1970 alors que les premières cellules CZTS datent de la fin des années 1990 [9]. Néanmoins, ces différences d'efficacité s'expliquent aussi par les propriétés de chaque matériau. Ces propriétés sont donc décrites et comparées dans les paragraphes suivants.

### 1.1.2 De la structure cristalline à la modification du *gap*

La première qualité d'un absorbeur pour le photovoltaïque est d'absorber la partie la plus énergétique du spectre solaire. Pour obtenir des rendements de conversion maximum, Shockley et Queisser ont identifié que le matériau absorbeur d'une cellule photovoltaïque doit posséder une largeur de bande interdite, aussi appelé bandgap ou *gap*, comprise entre 1 et 1.5 eV [10]. Dans le cas des chalcogénures pour le photovoltaïque, ce *gap* dépend de la composition et de la structure cristalline.

Les deux structures CIGS et CZTS sont dérivées de la blende de zinc (ZnS) composée de deux réseaux cubiques à faces centrées de cations (Zn<sup>2+</sup>) et d'anions (S<sup>2-</sup>) interpénétrés et décalés d'un vecteur (1/4;1/4;1/4).

Dans le cas du CIS/CIGS, selon la répartition des cations de valence I (Cu) et III (In et Ga) plusieurs phases cristallines sont possibles. Si la répartition des cations de valence I et III est aléatoire, la phase cristalline est dite sphalérite (groupe d'espace F-43m), il s'agit d'une maille cubique. En revanche si la répartition de ces cations est ordonnée, deux phases cristallines existent. La phase chalcopyrite (du groupe d'espace I-42d), celle qui nous intéresse, peut coexister avec la phase dite CuAu (du groupe d'espace P4m2) dénommée ainsi en référence à la position alternative des cations de valence I et III selon des plans (001). Les phases chalcopyrite et CuAu ont des structures tétraogonales. Les trois structures sont représentées à la figure 1.2.

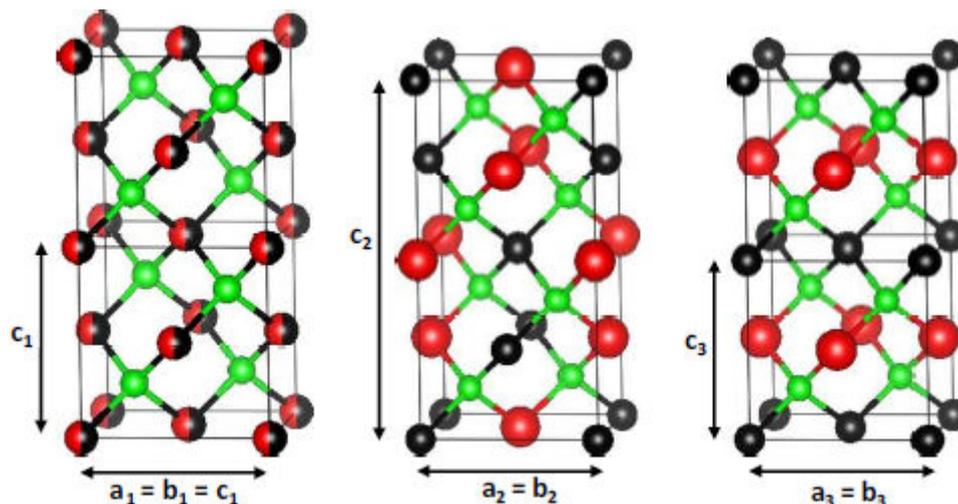


FIGURE 1.2: Structures cristallographiques (a) sphalérite, (b) chalcopyrite, (c) CuAu. Sphères noires : cuivre, sphères rouges : indium/gallium, sphères vertes : soufre/selenium

L'obtention de la phase kèsterite se fait à partir de la phase chalcopyrite par la substitution isoélectrique des atomes de valence III (In et Ga) par des atomes de valence II (Zn) et IV (Sn). Selon la position des atomes de zinc et d'étain dans la structure, celle-ci peut être kèsterite (groupe d'espace I-4), stannite (groupe d'espace I-42m) ou wurtzite (groupe d'espace P6mm) [11]. Les structures kèsterite et stannite sont repr sent es sur la figure 1.3.

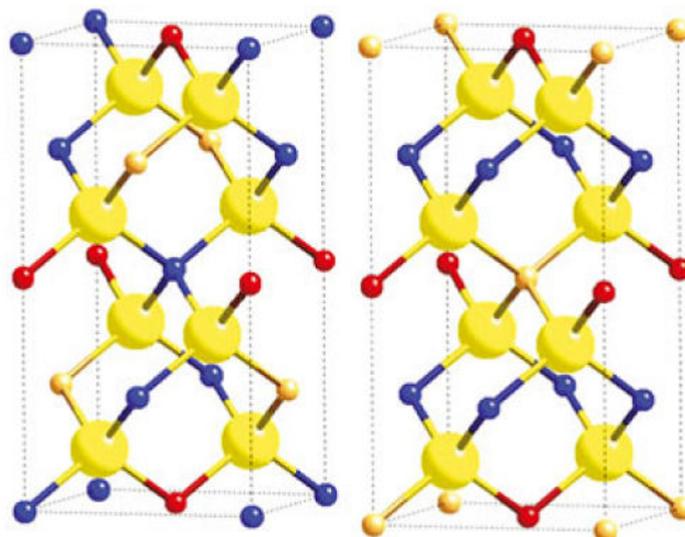


FIGURE 1.3: Structures kèsterite (gauche) et stannite (droite) : grandes sphères jaunes : S et/ou Se, bleues : cuivre, petites sphères jaunes : zinc, sphères rouges :  tain [12]

Selon la composition chimique, les paramètres de maille des structures kèsterite et chalcopyrite évoluent. En effet, les distances interatomiques varient selon les atomes présents.

Comme l'indique la table 1.1, la substitution d'atomes de soufre par des atomes de sélénium et la substitution d'atomes de gallium par des atomes d'indium augmentent les paramètres de maille. Ceci s'explique aisément, puisque le diamètre des atomes de sélénium est plus important que celui des atomes de soufre. Il en est de même pour les atomes d'indium par rapport au gallium. Des paramètres de mailles intermédiaires entre les structures sont obtenus pour leurs solutions solides, par exemple :  $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ . De plus ces paramètres de maille varient linéairement avec la composition selon la loi de Vegard [13]. En effet, pour les k esterites, les paramètres de mailles varient de façon linéaire avec la substitution d'atomes S par Se entre les deux quaternaires  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  et  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ .

TABLE 1.1: Energies de *gap* des différentes structures cristallines

Formules	Paramètres de maille			Références	Energies de <i>gap</i>
	a=b (en �)	c (en �)	c/a	JCPDS	(en eV)
<b><math>\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4</math></b>	5.4280	10.9640	2.0199	04-015-0223	1.5
<b><math>\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4</math></b>	5.6880	11.3380	1.9933	01-070-8930	1.0
<b><math>\text{CuInS}_2</math></b>	5.5230	11.1200	2.0134	01-89-6095	1.5
<b><math>\text{CuInSe}_2</math></b>	5.7820	11.6190	2.0095	00-40-1487	1.0
<b><math>\text{CuGaS}_2</math></b>	5.3600	10.4900	1.9571	01-75-0103	2.4
<b><math>\text{CuGaSe}_2</math></b>	5.6120	11.0320	1.9658	00-35-1100	1.7

De la même manière que les paramètres de maille, la largeur de bande interdite (ou énergie de *gap*) varie linéairement avec la composition chimique. La solution solide  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$  peut posséder une largeur de bande interdite comprise entre 1.0 eV (pour le  $\text{CuInSe}_2$ ) et 2.4 eV (pour le  $\text{CuGaS}_2$ ). Dans le cas des k esterites, la plage de valeurs disponibles est plus restreinte : entre 1.0 eV pour le  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  et 1.5 eV pour le  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Néanmoins, cet écart plus faible n'est pas un handicap puisque la valeur idéale d'énergie de *gap* pour la conversion photovoltaïque se situe entre 1.0 et 1.5 eV [10]. Le contrôle du *gap* est très important puisque qu'il détermine le domaine du spectre solaire absorbé par le matériau et influe donc directement sur le rendement de conversion photovoltaïque. Il est alors évident que les chalcopyrites et k esterites sont idéales pour le photovoltaïque puisque leurs énergies de *gap* sont à la fois idéalement situées et de surcroit modifiables par la composition chimique. Les meilleurs rendements photovoltaïques des couches minces de chalcopyrites et k esterites sont d'ailleurs obtenus avec des solutions solides [7][8].

### 1.1.3 Écarts à la stoechiométrie

Une fois la structure cristalline identifiée et l'énergie de *gap* ajustée via la composition, le second paramètre indispensable à maîtriser dans le matériau pour son application à la conversion photovoltaïque est sa concentration en porteurs de charge. Dans le cas des chalcogénures, les porteurs proviennent de la présence de défauts dans le matériau provoqués en majorité par des écarts à la stoechiométrie. Cependant, un écart à la stoechiométrie trop important implique la présence de phases secondaires dans le matériau. Ce paragraphe décrit donc en parallèle, les types de défauts rencontrés dans les chalcogénures ainsi que l'évolution des phases cristallines en présence en fonction de la composition chimique.

Les composés  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  et  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  sont des semi-conducteurs de type *p*. Cela signifie que des défauts de type accepteur sont majoritairement présents. Dans le cas du  $\text{CuInSe}_2$ , les simulations *ab initio* indiquent que le défaut possédant l'énergie de formation la plus faible est la lacune de cuivre noté  $V_{\text{Cu}}^-$ , ce défaut est de type accepteur, cela signifie qu'il participe à la conductivité de type *p* du  $\text{CuInSe}_2$  [14]. Comme ce défaut possède l'énergie de formation la plus faible, les composés  $\text{CuInSe}_2$  déficitaires en cuivre sont donc naturellement de type *p*. Le second défaut possédant une énergie de formation faible est la substitution d'un atome d'indium sur un site de cuivre notée  $\text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$ . Ce défaut est un défaut de type donneur. Le complexe de défauts  $[2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+}]$  possède même une énergie de formation négative. Si ces défauts sont présents en nombre et de manière ordonnée dans la structure, ils mènent à la formation des phases  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  et  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ . Ces phases dénommées OVC (Ordered Vacancy Compound) sont des semi-conducteurs de type *n*. Loin d'être handicapante, leur présence est même exploitée dans les cellules chalcopyrites donnant les meilleurs rendements. Aux interfaces avec le contact arrière et avec la couche tampon la présence de phases OVC favorise la séparation des paires électrons/trous. La présence de défauts dans le  $\text{CuInSe}_2$  est donc à l'origine de la conductivité de type *p* du matériau dans le cas de compositions déficitaires en cuivre. De plus, une large tolérance aux écarts à la stoechiométrie grâce à la formation de phases OVC est un atout indéniable au  $\text{CuInSe}_2$  pour la formation de couches minces photovoltaïques. L'ensemble de ces remarques s'applique aussi aux chalcopyrites contenant du gallium et du soufre.

Dans le cas des k esterites, le rôle des défauts est plus complexe. Tout d'abord, il est nécessaire de relever que la liaison Sn-S est fortement covalente à l'oppos e des liaisons Zn-S et Cu-S qui sont ioniques et donc plus enclines à générer des défauts. De manière identique aux chalcopyrites, la conductivité de type *p* du matériel provient de lacunes de cuivre  $V_{\text{Cu}}^-$ . Néanmoins, les types de défauts majoritaires diff erent entre la composition stoechiométrique et les compositions déficitaires en cuivre et excédentaires en zinc.

Que la kèsterite soit à base de soufre ou sélénium, le défaut  $\text{Cu}_{\text{Zn}}^-$ , c'est-à-dire un atome de cuivre sur un site de zinc est dominant pour des compositions stoechiométriques. Son énergie d'ionisation est plus importante que celle de la lacune de cuivre  $V_{\text{Cu}}^-$ , cependant il contribue à la conductivité intrinsèque de type *p* des matérielles  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  et  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . Le défaut  $V_{\text{Cu}}^-$ , possède des énergies d'ionisation et de formation similaires à

celles observées dans les chalcopyrites cependant sa concentration est nettement inférieure au défaut  $\text{Cu}_{\text{Zn}}^-$ .

Dans les compositions déficitaires en cuivre et riches en zinc ( $\frac{\text{Cu}}{\text{Zn} + \text{Sn}} \approx 0.8$ ) la lacune de cuivre devient le défaut dominant et contribue à la conductivité de type  $p$  du matériau [15]. Ce pourrait être une explication à l'origine des meilleurs rendements observés pour le CZTS sur des compositions déficitaires en cuivre et riche en zinc [16]. Dans les matériaux CZTS hors stœchiométrie, de nombreux complexes de défauts peuvent se former :  $[\text{V}_{\text{Cu}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$ ,  $[\text{Zn}_{\text{Sn}}^{2-} + 2\text{Cu}_{\text{Zn}}^-]$  et  $[2\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Sn}_{\text{Zn}}^{2+}]$ . Pour finir, l'apparition de niveaux profonds, qui sont des pièges à électrons, semble plus faible dans le CZTSe que dans le CZTS ce qui expliquerait les rendements plus faibles des couches minces  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  à ce jour. Ces niveaux profonds sont la lacune de soufre/sélénium  $\text{V}_\text{S}^{2+}$  ou  $\text{V}_{\text{Se}}^{2+}$  et la substitution  $\text{Sn}_{\text{Zn}}^{2+}$  [15]. Les résultats de simulations permettant d'établir les énergies de formation des différents défauts en fonction de la composition sont présentés en figure 1.4. Les défauts peuvent également être générés par les joints de grains dans la couche mince. Si ceux-ci favorisent les recombinaisons et diminuent le  $V_{\text{oc}}$ , il y a un consensus sur le fait que ces joints de grains sont moins néfastes dans les chalcopyrites que dans d'autres semi-conducteurs [17][18].

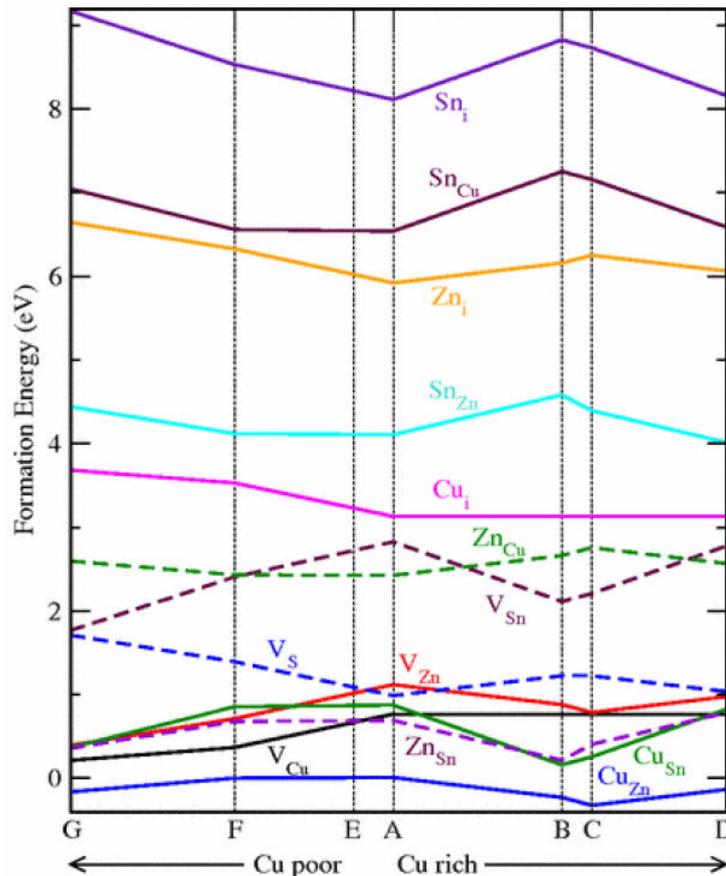


FIGURE 1.4: Energie de formation des complexes de défaut dans  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  d'après Chen *et al.* [15]

Comme démontré précédemment, la conductivité de type  $p$  des matériaux absorbeurs chalcopyrites et k esterites s'obtient par des écarts à la stoechiométrie. Il est donc nécessaire d'observer les phases secondaires qui peuvent apparaître lorsque l'on s' carte de la stoechiométrie pour ces matériaux. Dans le cas des chalcopyrites, une très large gamme de compositions est envisageable puisque les ternaires  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  conviennent également en tant qu'absorbeurs solaires.

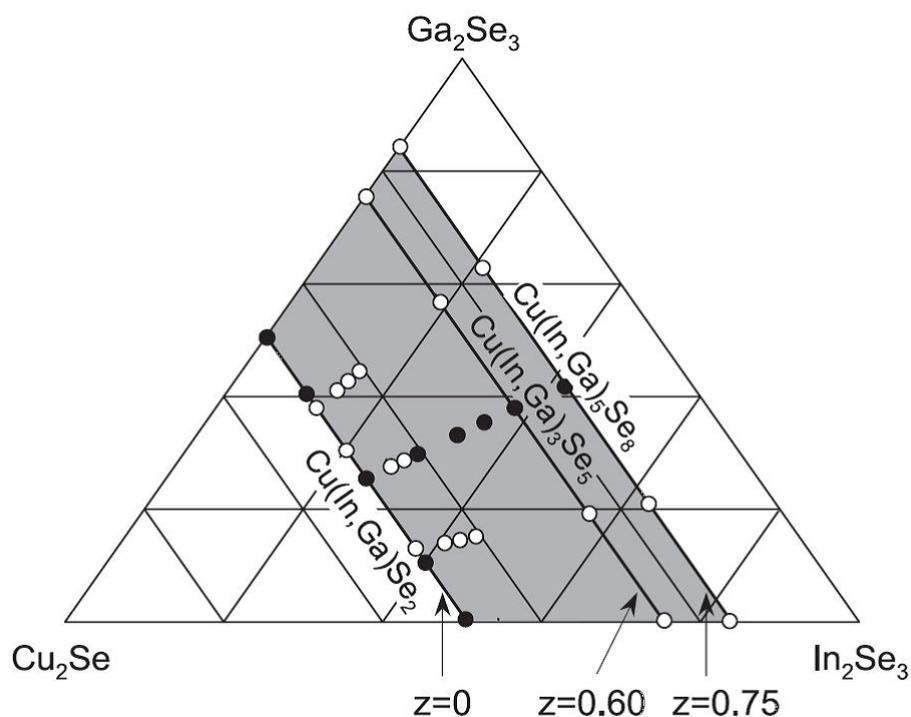


FIGURE 1.5: Diagramme pseudo ternaire  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Ga}_2\text{Se}_3$  pour des composés de formules  $\text{Cu}_{1-z}(\text{In},\text{Ga})_{1+z/3}\text{Se}_2$  [19]

La phase CIGSe et ses OVC, sont stables sur une large plage de compositions chimiques repr sent es en gris sur la figure 1.5. De manière générale, des compositions déficitaires en cuivre ( $\frac{\text{Cu}}{\text{In} + \text{Ga}} = 0.9$ ) sont utilis es pour accroître la quantité de défaut  $\text{VCu}^-$  et pour limiter l'apparition de phases binaires à base de cuivre et soufre/sélénium qui diminuent le rendement. Dans la formule  $\text{Cu}_{1-z}(\text{In},\text{Ga})_{1+z/3}\text{Se}_2$ , utilis e dans la figure 1.5, pour un nombre  $Z$  compris entre 0 (CIGSe stoechiométrique) et 0.6 (phase OVC  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ), la phase CIGS est présente [19]. Comme il a été dit précédemment, la présence de phases OVC est bénéfique pour l'efficacité de la cellule si elles sont présentes aux interfaces (contact avant et arrière). Ces observations sont les mêmes pour les chalcopyrites de soufre et la solution solide soufre/sélénium.

Dans le cas des k esterites à base de soufre ou sélénium, la fenêtre de compositions chimiques est beaucoup plus restreinte comme le démontrent les figures 1.6 et 1.7. En dehors des zones num rot es 1 dans les diagrammes, des phases secondaires sont form es. Il peut

s'agir soit de binaires soit de ternaires tels que le  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . Contrairement aux chalcopyrites, des phases de type OVC bénéfiques pour la conversion photovoltaïque n'ont pas été observées. Il est d'ailleurs probable que les compositions donnant les meilleurs rendements dans la littérature ( $\frac{\text{Cu}}{\text{Zn} + \text{Sn}} = 0.8$  et  $\frac{\text{Zn}}{\text{Sn}} = 1.2$ ), idéales en terme de concentration de porteurs, soient des compositions impliquant la présence de phases secondaires. Cela constituerait une explication supplémentaire à l'infériorité des rendements de conversion photovoltaïque obtenus en k esterites vis-à-vis des chalcopyrites.

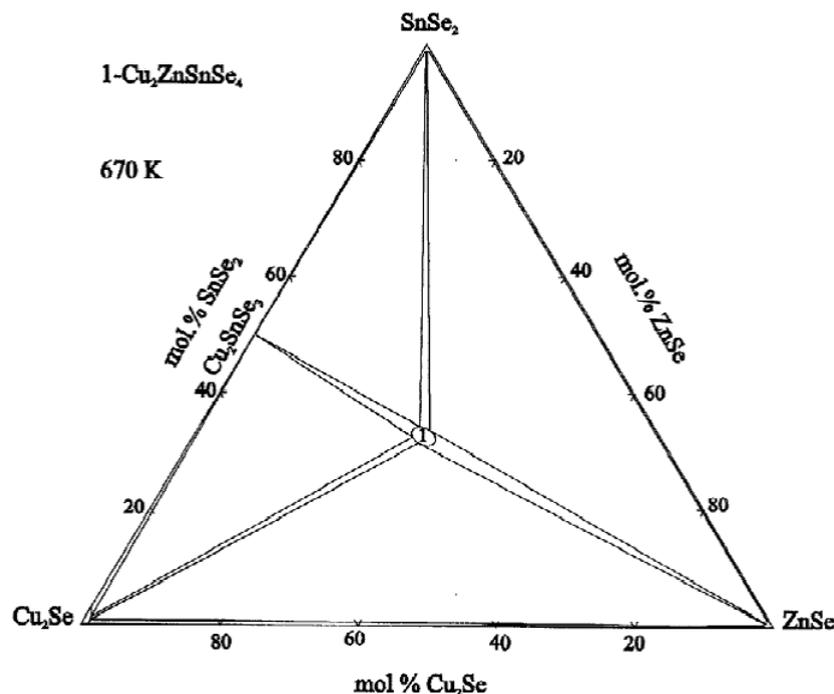
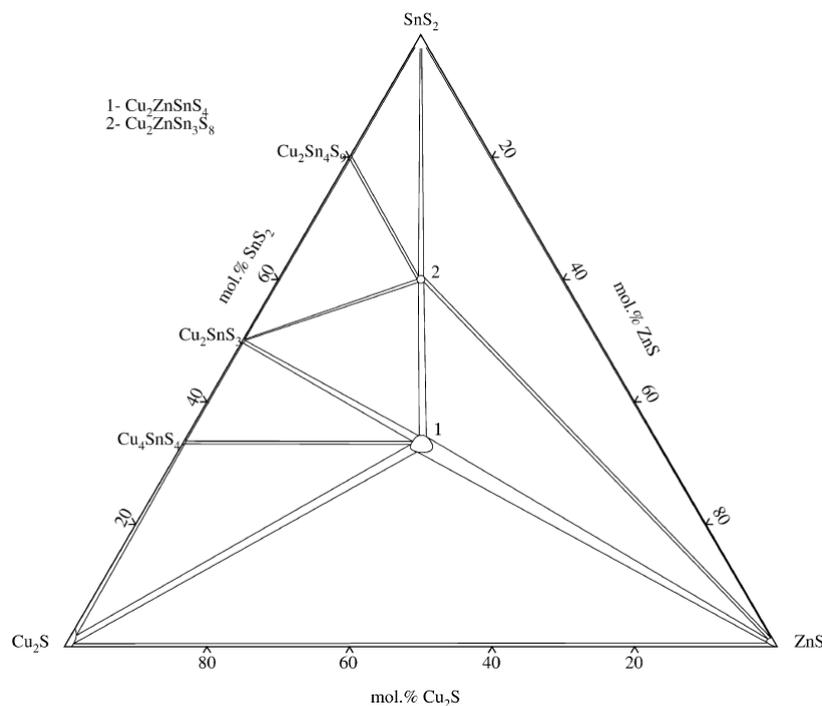


FIGURE 1.6: Diagramme  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{SnSe}_2$  à  $670\text{ K}$  [20]

Il est également nécessaire de préciser que les diagrammes des figures 1.6 et 1.7 sont incomplets pour décrire les phases secondaires observables dans les k esterites. En effet ils sont établis pour un degré d'oxydation constant pour chaque élément : cuivre (I), zinc (II) et étain (IV). Or il a été établi par Scragg *et al.* que les k esterites peuvent se décomposer en phases binaires contenant des sulfures et/ou s l nures d'étain (II) [21]. Plus précisément, l'apparition de ces phases secondaires est observ e lors de l'élaboration de cellules CZTS/Se. En contact arrière, une réaction chimique avec le molybdène favorise la formation de binaires  $\text{CuS}/\text{Se}$ ,  $\text{ZnS}/\text{Se}$  et  $\text{SnS}/\text{Se}$  au détriment du CZTS/Se. Au niveau du contact avant, lors du recuit de cristallisation de la couche, un départ d'étain ou de sulfure/sélénure d'étain peut être observé [21].


 FIGURE 1.7: Diagramme  $\text{Cu}_2\text{S-ZnS-SnS}_2$  à 670 K [22]

En conclusion, la tolérance à la variation de composition chimique est plus faible dans les k esterites que dans les chalcopyrites. Une difficulté supplémentaire r siede dans la génération de défauts augmentant la quantité de porteurs de charges. En effet, celle-ci est plus complexe dans le cas des k esterites, de plus les compositions générant les défauts adéquats pour la conversion photovoltaïque ne se situent pas dans le domaine d'existence de la phase kèsterite selon l'état de l'art.

### 1.1.4 Similitude cuivre-zinc et ses problématiques

Il existe plusieurs problématiques présentes exclusivement dans les k esterites et donc absentes dans les chalcopyrites. Ces problématiques proviennent de la forte similitude entre les atomes de zinc et d'étain dans la structure cristalline. En effet, dans une approche de structure ionique, les atomes de  $\text{Cu(I)}$  et  $\text{Zn(II)}$  possèdent la même configuration électronique :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ . De plus, les rayons atomiques de ces deux atomes sont très proches, de l'ordre de 60 pm [23].

Ces similitudes génèrent deux problématiques : un nombre de substitutions important et des difficultés de caractérisation. La faible énergie de formation des complexes de défauts tels que  $[V_{Cu}^- + Zn_{Cu}^+]$  dans les composés déficitaires en cuivre et excédentaires en zinc est tout à fait cohérente avec cette similitude électronique entre cuivre et zinc. Ce type de substitutions se fait préférentiellement sur certains sites dans la structure kèsterite, il s'agit des plans  $z=1/4$  et  $z=3/4$  (voir figure 1.8). De ce fait, ce type de défaut augmente

la symétrie de la maille cristalline de la kèsterite. Plus précisément, le placement aléatoire d'atomes de cuivre et de zinc sur les plans  $z=1/4$  et  $z=3/4$ , comme le présente la figure 1.8, modifie le groupe d'espace initialement I-4 en I-42m. La structure est alors dénommée kèsterite désordonnée. Ce type de désordre peut s'observer en spectroscopie Raman sous conditions résonnantes [24], il dépend notamment des cinétiques de refroidissement lors de la synthèse du matériau.

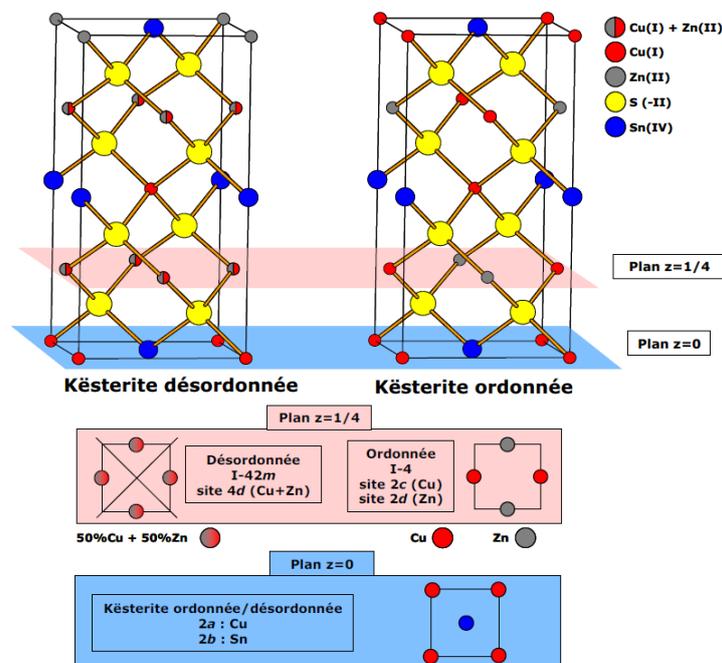


FIGURE 1.8: Mailles cristallines des phases kèsterite et kèsterite désordonnée [25]

La seconde problématique relative aux similitudes entre cuivre et zinc est la difficulté que cette similitude entraîne sur les caractérisations structurales des matériaux kèsterite. Cette difficulté s'observe notamment en diffusion des rayons X (DRX). Les atomes de cuivre et de zinc possèdent des facteurs de diffusion des rayons X similaires. Ces facteurs de diffusion associés aux paramètres de mailles très proches des phases  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  et CZTS, les rendent difficilement différenciables par diffraction des rayons X comme le montre la figure 1.9.

Or, l'apparition de ces phases secondaires est probable, comme le démontrent les études de matériaux du paragraphe précédent. Pour pallier cette difficulté, il est commun d'avoir recours à la spectroscopie Raman. La profondeur de pénétration du laser utilisé par spectrométrie Raman dépend de sa longueur d'onde mais des premiers calculs montrent que celle-ci est d'environ 150 nm pour le CZTS et une excitation à 532 nm [26]. Il est donc très difficile de conclure sur la composition cristallographique complète d'une couche mince CZTS à partir de mesures DRX et Raman.

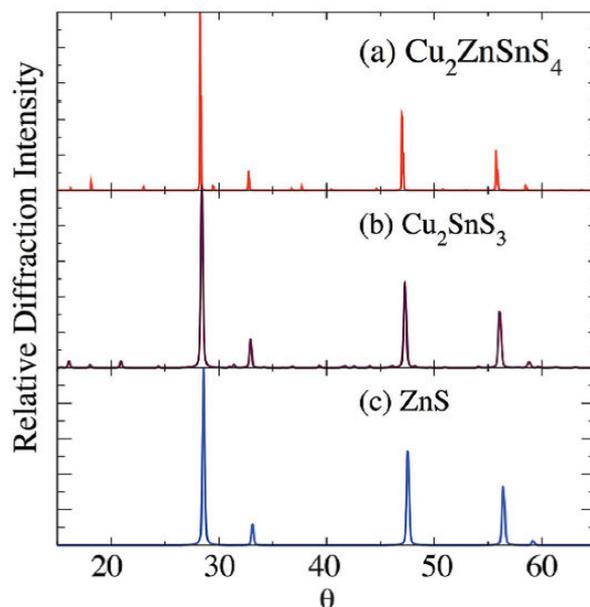


FIGURE 1.9: Diffractogrammes DRX simulés pour les phases kèsterite CZTS (rouge), CTS (violet) et zinc blende (bleu) [27]

L’intégralité des méthodes de caractérisation utilisées ainsi que leurs avantages et limites seront plus amplement d etaill es au chapitre 3.

### 1.1.5 Motivation  conomique

Compte tenu des paragraphes précédents, les chalcopyrites sont des matériaux plus tolérants aux écarts à la stoechiométrie et permettent la fabrication de cellules solaires plus performantes.

Malgré leurs avantages indéniables pour la fabrication de cellules solaires, les chalcopyrites comportent des éléments tels que l’indium, le gallium et le sélénium dont le coût est susceptible de rapidement évoluer. L’indium et le gallium sont déjà les éléments les plus chers utilis es dans les cellules solaires en couches minces [28]. Comme l’indique la figure 1.10, même si l’indium et le gallium ne sont pas les m etals les plus rares, ils font partie des m etals les plus chers. La production annuelle d’indium (production primaire et résidus de l’extraction du zinc) s’élève à 600 tonnes par an [29]. Cette production se fait majoritairement en Chine.

Dans une consommation mondiale en électricité approchant les 15 TW, 1 TW d’électricité photovoltaïque ne serait pas atteignable par la technologie CIGS. En effet, pour 1 TW d’électricité photovoltaïque obtenue à partir de modules à base de 1  $\mu\text{m}$  de CIGS   12 % de rendements avec  $\frac{In}{In + Ga} = 0.7$  sous un  clairement de 1000 W/m<sup>2</sup>, la quantité d’indium requise serait 10 000 tonnes [30], soit plus de 15 fois la production annuelle.

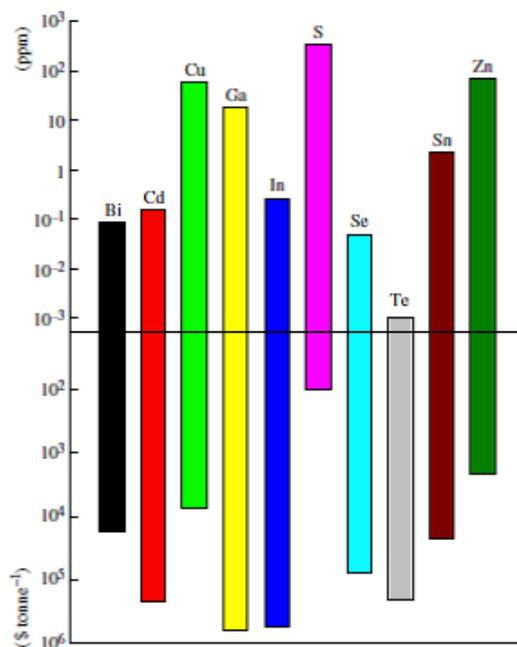


FIGURE 1.10: Concentration des éléments sur la croûte terrestre (ppm) et leurs prix (\$ par tonne)[28]

De surcroît, les matériaux représentent 50 % du prix de la fabrication d'un module [31]. En comparaison de l'indium, dont l'abondance est de 0.5 ppm sur la croûte terrestre, les éléments zinc et étain d'abondance 71 et 5.5 [28] sont une excellente opportunité de s'affranchir de l'indium.

## Conclusion intermédiaire

Parmi les chalcogénures, les chalcopyrites  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  et les k esterites  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  découlent de la même structure cristalline, celle de la blende de zinc. Même si leurs propriétés en termes de *gap* sont similaires, les chalcopyrites sont beaucoup plus tolérantes sur les écartés à la st ochiometric que les k esterites. Le  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  est également plus facile à caractériser. Néanmoins les contraintes économiques sur le marché de l'indium et l'abondance des composés du  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  en font une alternative crédible à la technologie chalcopyrites. Il est maintenant nécessaire de développer les technologies existantes pour la fabrication de couches minces.

## 1.2 Les techniques de dépôt sous vide

Jusqu'à présent, la très grande majorité des procédés industriels de fabrication de couches minces photovoltaïques s'effectuent sous vide. Dans cette atmosphère raréfiée, le taux d'impuretés est minimisé et permet l'obtention de matériaux de qualité photovoltaïque. Cette section détaille donc les différents procédés sous vide existants. Deux stratégies principales sont connues pour la fabrication des couches minces de chalcogénures :

- Les procédés en une étape, où l'ensemble du matériau cristallin est obtenu à la suite du dépôt.
- Les procédés en deux étapes qui consistent à déposer une couche contenant uniquement les métaux ou un quaternaire amorphe lors de la première étape et de cristalliser le matériau lors d'un recuit sous atmosphère de chalcogène (soufre ou sélénium).

### 1.2.1 Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (1.11) aussi appelée dépôt PVD (ou sputtering en anglais) est un procédé largement utilisé pour le dépôt de métaux et céramiques en couches minces. Dans un gaz neutre (généralement de l'argon) et sous un vide secondaire (de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa), une cible métallique contenant les éléments à déposer est placée dans un plasma. Les ions du plasma arrachent les atomes de la cible qui viennent ensuite se recondenser sur le substrat. Il est possible de jouer sur l'uniformité et la porosité du film final grâce à la pression du plasma. Une pression plus élevée implique un nombre de collisions accru entre les ions du plasma et la cible et de ce fait un taux de déposition plus important, souvent accompagné d'une porosité du film déposé plus importante. Obtenir un film compact requiert donc de travailler à de faibles pressions, ce qui ralentit la vitesse de dépôt. Dans certains cas, pour accélérer cette vitesse de dépôt à basse pression, un champ magnétique est appliqué pour piéger les ions près de la cible. On parle alors de pulvérisation cathodique magnétron (magnetron sputtering en anglais). Selon le matériau composant la cible (conducteur ou isolant) il peut être préférable de travailler sous courant continu (DC) ou alternatif (RF pour radio-fréquence). Pour finir, dans le cas de dépôt d'oxydes, de nitrures ou de carbures, une atmosphère réactive peut être choisie ( $O_2$ ,  $N_2$  ou  $CH_4$ ) à la place du gaz neutre.

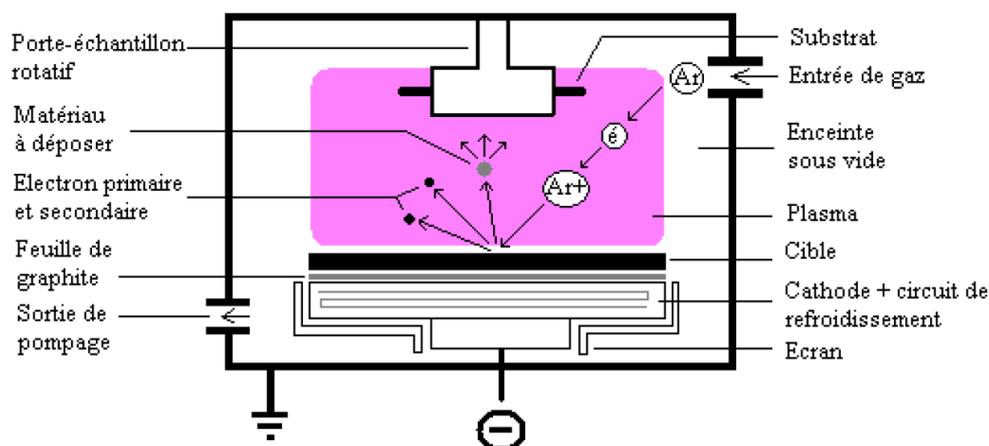


FIGURE 1.11: Schéma du montage de fonctionnement d'un appareil de pulvérisation cathodique [32]

Katagiri *et al.* [33] ont développé un appareillage de dépôt en ligne (figure 1.12) pour la synthèse de couches minces CZTS. Le système est placé sous vide de  $10^{-4}$  Pa avec une source d'argon à 0.5 Pa. Les cibles utilisées sont à base de Cu, ZnS et SnS. Le temps de dépôt varie de 15 minutes à une heure. Tous les échantillons sont ensuite recuits sous atmosphère  $N_2 + 20\%$   $H_2S$  pendant trois heures. Il s'agit donc d'un procédé en deux étapes. L'optimisation des concentrations permet d'atteindre un rendement de 5.74 % [33]. Un autre procédé en deux étapes cette fois recuit sous  $H_2Se$  pur permet l'obtention d'un matériau aux rendements plus importants (9.5 %) [34].

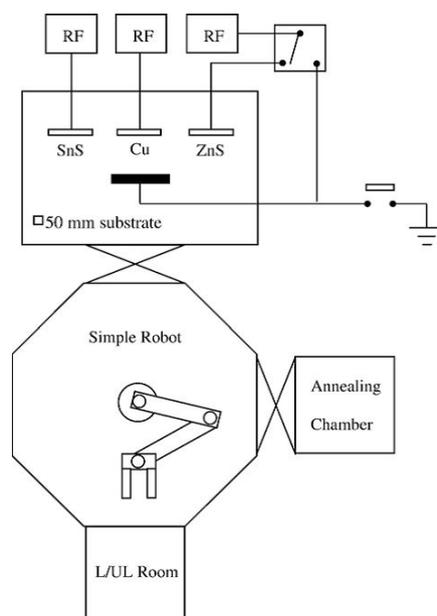


FIGURE 1.12: Schéma du montage utilisé par Katagiri *et al.* pour le dépôt PVD de CZTS [33]

## 1.2.2 Dépôt par évaporation

Le dépôt par évaporation ou par co-évaporation en présence de plusieurs sources métalliques se déroule dans des conditions de vide similaires à la pulvérisation cathodique soit dans un vide secondaire de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa. Les sources de matériaux à déposer sont également des cibles de composés très purs (99.99999 %). Contrairement à la pulvérisation cathodique où les éléments sont arrachés de la cible par les ions d'un plasma, ici c'est un traitement thermique au niveau de la cible qui évapore le matériau. Le substrat n'est pas ou peu chauffé et de ce fait les vapeurs du matériau choisi se recondensent sur le substrat. C'est la méthode de dépôt qui fut utilisée lors de l'obtention des premières cellules photovoltaïques CZTS par l'équipe de Katagiri *et al.* en 1997 [35]. Des couches métalliques de Cu/Sn/Zn (Zn en contact avec le molybdène) ont ainsi été déposées et recuites à 500 °C sous atmosphère  $N_2+H_2S$ , avec un rendement de 0.66 %. Il s'agit encore une fois d'un procédé en 2 étapes.

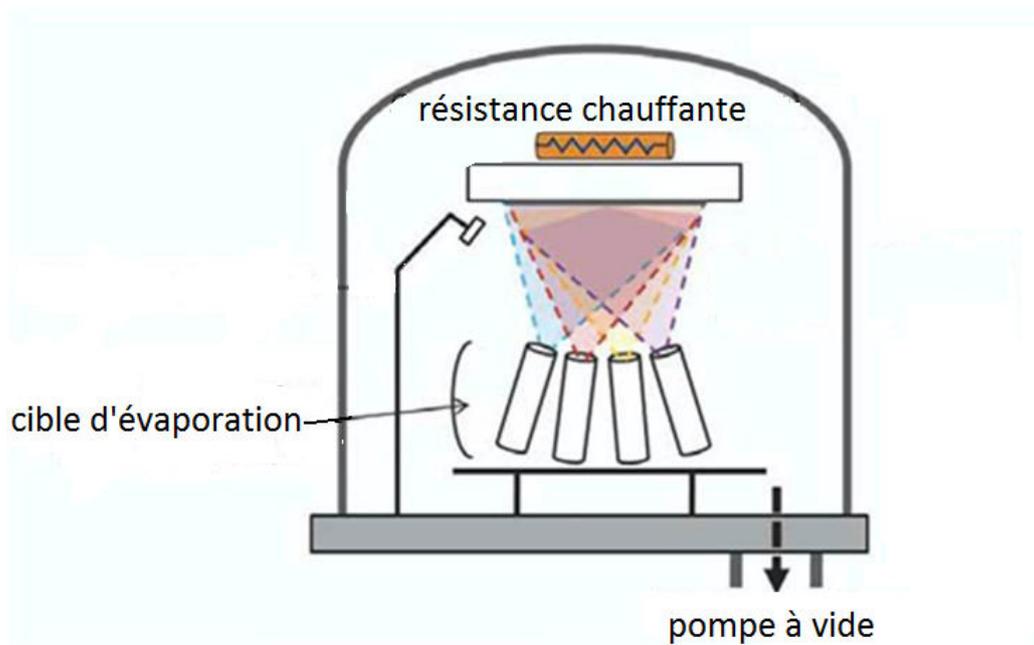


FIGURE 1.13: Schéma d'un équipement de co-évaporation pour couches minces

Il existe également des procédés d'obtention de couches minces de chalcogénures par évaporation en une étape. C'est d'ailleurs ce type de procédés qui sont utilisés pour les cellules chalcopyrites donnant les meilleurs rendements de conversion photovoltaïque. Ils sont appelés "3 stages process", en raison des trois séquences d'activation des cibles Cu, In et Ga lors du dépôt. Cette technique a été développée au National Renewable Energy Laboratory (NREL) [8]. Pour les k esterites, ce type de procédé présenté par l'équipe de Repins *et al.*, toujours au NREL, permet l'obtention de cellules de 9.15 % de rendement [36], à l'aide de quatre sources : Cu, Zn, Sn et Se, le substrat est maintenu à 500 °C pendant le dépôt. Le schéma de ce montage est disponible à la figure 1.13.

Les deux procédés de dépôt sous vide présentés ici donnent lieu à des matériaux de haute pureté. Cependant leurs coûts de mise en œuvre et la présence de vide poussé les rendent onéreux, c'est pour cela que des dépôts hors vide sont développés.

## 1.3 Techniques de dépôt hors vide

Les différentes méthodes de synthèse présentées dans les paragraphes suivants, à l'inverse des procédés physiques abordés précédemment, ne requièrent pas l'utilisation du vide. Bien que la majorité d'entre elles puissent être développées à l'échelle industrielle, certaines techniques sont uniquement destinées à l'étude en laboratoire.

### 1.3.1 Electrodepôt et co-electrodepôt

L'électrodepôt des métaux Cu, Zn et Sn pour les kèsterites et Cu, In et Ga pour les chalcopyrites est une des principales voies de dépôt chimique. Il se déroule dans un électrolyte, c'est-à-dire un bain contenant les ions métalliques solvatés par le solvant et/ou par des complexants. Lors de l'application d'un courant aux bornes de deux électrodes (anode et cathode) plongées dans l'électrolyte, les cations métalliques se réduisent en s'adsorbant à la surface de l'anode. Comme les potentiels de réduction varient d'un élément chimique à l'autre. Les 3 métaux Cu, Zn et Sn sont généralement déposés successivement dans des électrolytes différents, de manière à pouvoir faire varier les concentrations, le pH, les potentiels électriques et complexants utilisés dans chaque électrolyte. Par exemple, dans le procédé développé par Scragg *et al.* le premier bain contient 1.5 mol/L de NaOH, 50 mmol/L de  $\text{CuCl}_2$  et 0.1 mol/L de sorbitol (complexant). Le dépôt s'effectue sur le molybdène avec un potentiel de  $-1.14 \text{ V} / \text{Ag} - \text{AgCl}$  (c'est l'électrode de référence). Le second bain est utilisé sous un potentiel de  $-1.21 \text{ V} / \text{Ag} - \text{AgCl}$  en utilisant une solution alcaline contenant 2.25 mol/L de NaOH, 55 mmol/L de  $\text{SnCl}_2$  et 0.1 mol/L de sorbitol. Pour finir, le zinc est déposé sur l'étain à un potentiel de  $-1.20 \text{ V} / \text{Ag} - \text{AgCl}$  à partir d'une solution de 0.15 mol/L de  $\text{ZnCl}_2$  tamponnée à pH 3. Après recuit sous atmosphère de soufre, les couches minces présentent la phase kèsterite détectée en DRX accompagnée de traces de  $\text{SnS}_2$ . Cette même équipe présentera des cellules de rendement 3.2 % en 2010 obtenues par le même procédé [37].

Cependant, des procédés de dépôts plus rapides sont possibles en utilisant un électrolyte contenant les 3 cations métalliques. Ce procédé est appelé co-electrodepôt. En 2008 Araki *et al.* ont présenté des couches obtenues à partir d'un seul bain contenant 20 mmol/L de sulfate de cuivre (II) pentahydraté, 0.2 M de sulfate de zinc heptahydraté, 10 mmol/L de chlorure d'étain (II) deshydraté et 0.5 mol/l de tri-sodium citrate deshydraté dans de l'eau ultrapure. Le dépôt se déroule pendant 20 minutes sous un potentiel d'environ -1.1 à  $-1.2 \text{ V} / \text{Ag} - \text{AgCl}$  (électrode référence). Après recuit à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 heures sous

atmosphère de soufre et d'azote, ces couches minces donnent lieu à des cellules solaires de 3.14 % de rendement sous AM 1.5 [38].

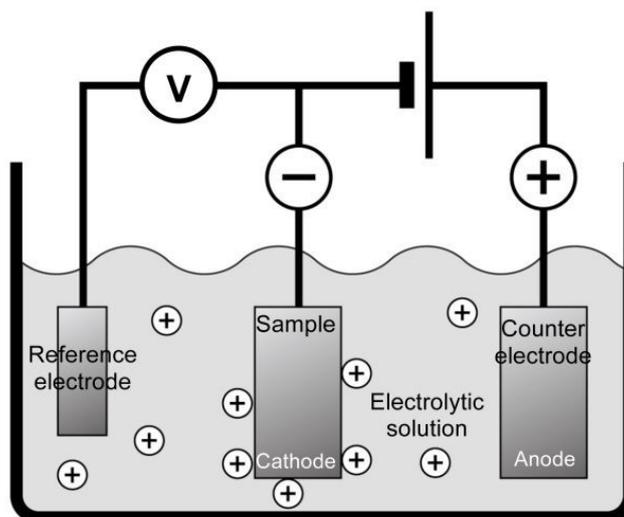


FIGURE 1.14: Schéma d'un équipement d'électrodépôt

Finalement, le record de rendement de couches minces photovoltaïques CZTS obtenues par électrodéposition est détenu par IBM avec 7.3 % [39]. L'électrodépôt est un procédé qui a déjà démontré de bons rendements en CIGS. Il est notamment employé par la start-up Nexcis.

### 1.3.2 Approche sol-gel

Une autre famille de procédés de fabrication de couches minces est basée sur l'utilisation de précurseurs ioniques en solution. Selon le solvant et la méthode de dépôt, les résultats obtenus en cellules sont très différents. Les paragraphes suivants séparent donc cette famille de procédés en fonction de leurs applications.

#### 1.3.2.1 Dépôt de solutions

Cette méthode consiste à déposer directement sur le contact arrière de la cellule en molybdène une solution contenant tous les éléments chimiques du CZTS. Dans cette solution, tous les composés sont sous forme de précurseurs moléculaires dissous dans un solvant : c'est le sol. Une fois le solvant évaporé, les composés sont chauffés et réagissent entre eux pour former du CZTS : c'est le gel.

Les solvants utilisés pour les sols sont l'éthanol [40], le 2-méthoxyéthanol [41][42], la pyridine [43] ou le DMSO [44] par exemple. Dans le cas du DMSO le sol est dilué dans l'acétone pour augmenter sa mouillabilité. Les sols contiennent des précurseurs de cuivre,

zinc et étain. Ces précurseurs peuvent être des acétates, nitrates, sulfates, chlorures ou iodures. Pour homogénéiser les vitesses de réaction des cations, les auteurs peuvent choisir d'utiliser des précurseurs différents : Tanaka *et al.* [41] mélangent l'iodure de cuivre, l'acétate de zinc et le chlorure d'étain (II) dans la pyridine avec un large excès de thiourée. Certains auteurs ajoutent de la monoéthanolamine pour homogénéiser la réactivité des cations [45]. Un large excès de source de soufre (*e.g.* thiourée ou thioacétamide) est toujours introduit avec les cations métalliques. Les sols sont majoritairement déposés par spin-coating (procédé de dépôt présenté en détails au chapitre 2), mais le doctor blading (ou couchage à lame en français) et le dip-coating [46] sont également rencontrés (techniques également présentées au chapitre 2). Après plusieurs dépôts successifs pour atteindre l'épaisseur requise, les dépôts sont séchés sous air à environ 300 °C, selon les auteurs, puis recuits sous atmosphère réactive ( $N_2 + S$ , Se ou  $H_2S$ ) [41–43]. Le principal inconvénient de ce procédé est que tous les contre-ions des précurseurs doivent être éliminés lors du séchage. A première vue, il est possible de limiter ces pollutions en choisissant efficacement le solvant et les conditions de séchage et recuit puisque Schnabel *et al* ont obtenu des rendements de 7.5 % en dissolvant des acétates de cuivre et chlorures de zinc et étain (II) dans le DMSO [44]. Après un dépôt par doctor blading, l'échantillon est séché une minute à 300 °C et 6 minutes à 540 °C sous atmosphère  $N_2 + Se$ . L'équipe de Schnabel communique des rendements de 10.3 % sans préciser si les paramètres de dépôt et recuit sont identiques. L'approche sol-gel est généralement mise en œuvre avec des techniques de dépôt lentes comme le spin coating et le dip coating, c'est pourquoi le dépôt par spray pyrolyse est étudié.

### 1.3.2.2 Spray pyrolyse

S'il existe plusieurs géométries de spray pyrolyse [47], le principe reste toujours le même (figure 1.15) : nébuliser une solution de précurseurs contenant tous les cations métalliques et un excès de source de soufre sur un substrat chauffé. Quand la solution de précurseurs arrive en contact avec le substrat, le solvant est évaporé et la réaction de formation du CZTS a lieu. Contrairement au dépôt sol-gel précédent, la solution de précurseurs est toujours à base de précurseurs chlorés et de thiourée. La thiourée est introduite en excès pour compenser la perte de soufre due au traitement thermique et pour maintenir le cuivre sous forme d'un complexe soluble [48].

Ce procédé nécessite une compréhension précise de la décomposition thermique des précurseurs déposés [49]. Après un recuit sous atmosphère réactive, les rendements observés sont de l'ordre de 1% [50–52].

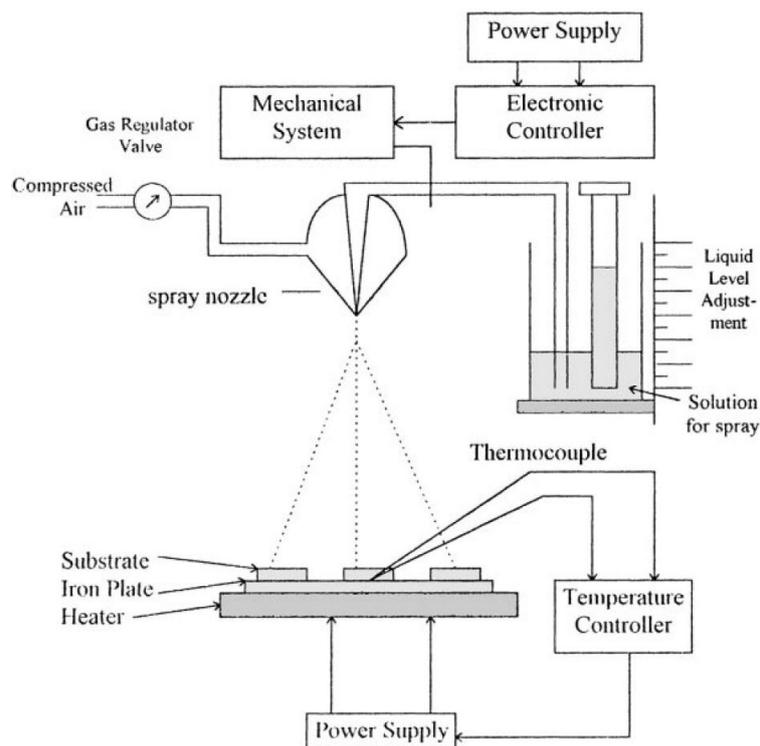


FIGURE 1.15: Schéma de fonctionnement d'un appareil de spray pyrolyse [47]

### 1.3.2.3 Dépôt de précurseurs dans l'hydrazine

Il existe un moyen de déposer des solutions de précurseurs sans que celles-ci ne contiennent de pollutions organiques telles que les contre-ions des précurseurs métalliques ou de la source de soufre. Cette méthode consiste à utiliser l'hydrazine ( $N_2H_4$ ) comme solvant. L'hydrazine est un composé volatil, fortement réducteur et capable de dissoudre les sulfures. Ces solutions sont pour la plupart déposées par spin-coating. Comme l'hydrazine est un composé inflammable et très toxique [53], ces dépôts sont effectués en boîte à gants. Ces contraintes rendent impossible le développement à l'échelle industrielle. Néanmoins, cette technique de mise en œuvre est tout à fait pertinente pour l'étude des matériaux. Le procédé à base d'hydrazine développé par l'équipe de Mitzi *et al.* au Watson Research Center d'IBM est d'ailleurs la méthode de fabrication des meilleures couches minces de kesterite [7]. Les cellules à bases de chalcopyrites fabriquées avec ce procédé sont également les plus performantes obtenues en voie liquide .

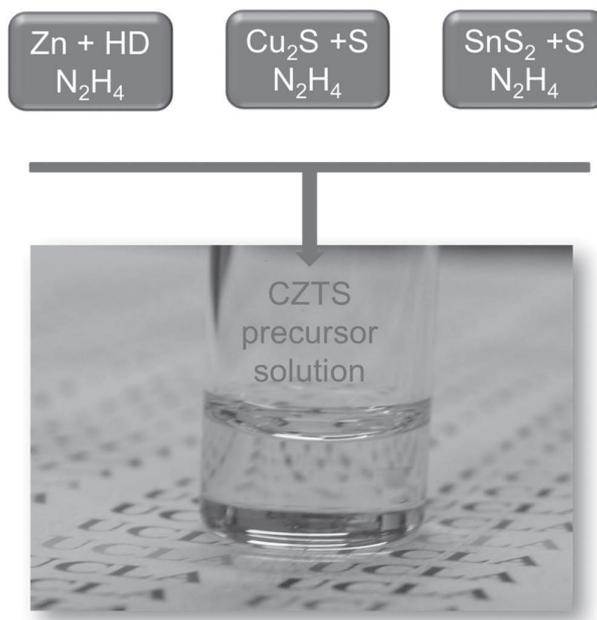


FIGURE 1.16: Précurseurs dissous dans l'hydrazine [54]

Dans ce procédé, les précurseurs sont des sulfures ou sélénures binaires dissous dans l'hydrazine (figure 1.16). Plusieurs dépôts successifs sont effectués en spin coating (de l'ordre de 5 [55]) pour obtenir une couche finale d'épaisseur comprise entre 2 et 2.5  $\mu\text{m}$ . Après dépôt, la couche est recuite 5 minutes entre 500 °C et 540 °C selon les publications [7, 55, 56] sous  $\text{N}_2$ . La couche mince est alors très cristalline comme le démontre la figure 1.17.

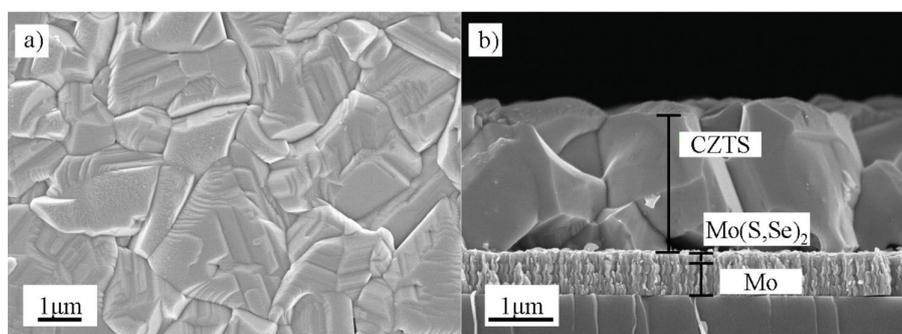


FIGURE 1.17: Couche mince CZTS après recuit [56]

### 1.3.3 Synthèse de nanoparticules et leur mise en œuvre

L'intégralité des procédés dits "hors-voie" présentés précédemment mettent en œuvre la condensation d'espèces ioniques en solution. Ces procédés impliquent soit la présence de contre ions indésirables et de composés organiques comme la thiourée ou la thioacétamide soit l'usage de composés très toxiques tels que l'hydrazine.

Une solution permet d'utiliser des solvants non toxiques tels que l'eau ou l'éthanol pour déposer les couches de chalcogénures sans requérir de contre-ions potentiellement néfastes : l'usage de nanoparticules. Les nanoparticules sont des solides nanométriques dispersés dans un solvant, on parle alors de dispersion colloïdale. La théorie relative à ces dispersions colloïdales est présentée plus en détails dans le chapitre 2.

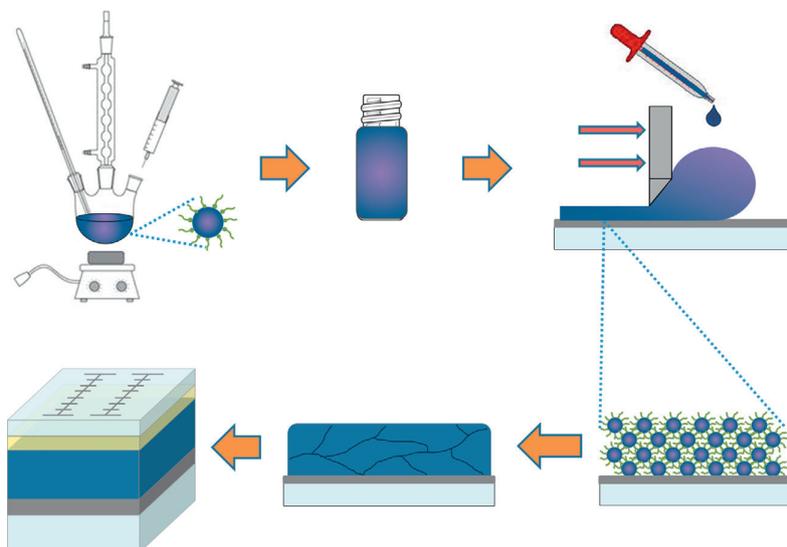


FIGURE 1.18: Schéma de fabrication de cellules solaires par dépôt de nanoparticules [57]

La fabrication de couches minces de chalcogénures par voie nanoparticules se décompose en plusieurs séquences. Dans un premier temps, les nanoparticules sont synthétisées à partir de sels métalliques et de source de soufre en solution. Selon les conditions de synthèse, les nanoparticules peuvent être amorphes ou cristallines, mono ou polydisperses et de compositions chimiques variables. Une fois les particules synthétisées, celles-ci sont lavées, parfois fonctionnalisées en surface [58] puis redispersées dans le solvant adéquat pour le dépôt. Les conditions de redispersion et le procédé de dépôt sont plus amplement présentés au chapitre 2. Une fois déposé, le film de nanoparticules est séché pour évacuer les solvants et ligands. Enfin, un recuit sous atmosphère réactive est effectué pour cristalliser la couche mince (figure 1.19).

Il existe plusieurs moyens de synthétiser des nanoparticules. Ces différentes voies sont présentées dans les paragraphes suivants. L'objectif de ces paragraphes est de discriminer les principales familles de synthèses. Plus de détails sur les conditions de synthèse et les mécanismes mis en jeu seront présentés au chapitre 4.

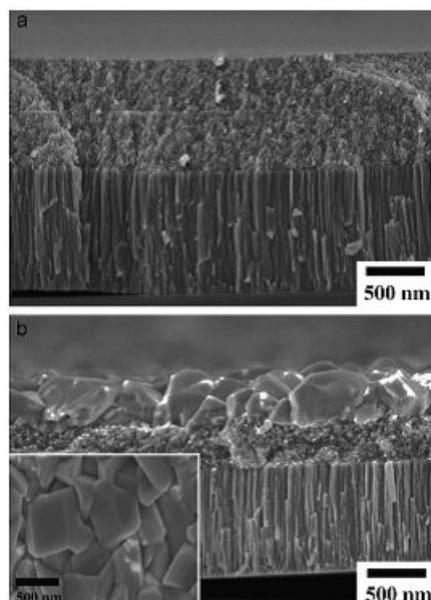


FIGURE 1.19: Couche mince CZTSe contenant du germanium avant (haut) et après recuit sous vapeur de sélénium (bas) [59]

### 1.3.3.1 Synthèse de monograins

Les monograins sont des particules de tailles millimétriques qui sont majoritairement dédiées aux études structurales du matériau (figure 1.20).

Le principe de ces synthèses consiste à introduire les réactifs dans des ampoules de quartz qui sont ensuite scellées et chauffées à plus de 900 °C pendant plusieurs jours puis refroidies lentement (quelques °C par heure) [60]. Même si ces synthèses sont très longues et donnent des objets de tailles très supérieures aux couches minces habituelles, il est possible de les exploiter après broyage pour fabriquer des cellules [61].

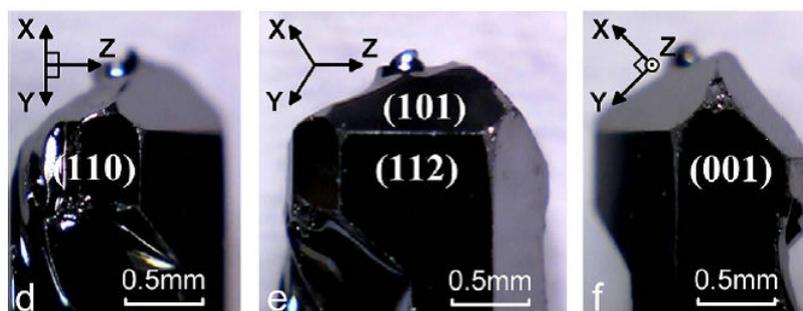


FIGURE 1.20: Exemple de monograins synthétisés dans le cas d'une étude sur les modes Raman du CZTS [62]

### 1.3.3.2 Synthèse de nanocristaux

Les nanocristaux sont des nanoparticules cristallines, chaque nanoparticule est en fait un cristal de quelques nm. Ces synthèses se déroulent dans des solvants coordinants (par exemples l'oleylamine, l'oxyde de trioctylphosphine, l'octadécène), c'est-à-dire des solvants capables de complexer les métaux et le soufre ou le sélénium. Les synthèses de nanocristaux se séparent en deux procédés : le procédé hot-injection et le procédé heating-up. Le procédé hot-injection consiste à injecter une solution chauffée contenant le soufre dans une solution plus froide contenant les précurseurs métalliques. Ce procédé permet de contrôler très précisément la nucléation et la croissance des nanoparticules. La nucléation a lieu lors de l'injection et la croissance est contrôlée par la température après injection, c'est-à-dire par la température de la solution de précurseurs métalliques.

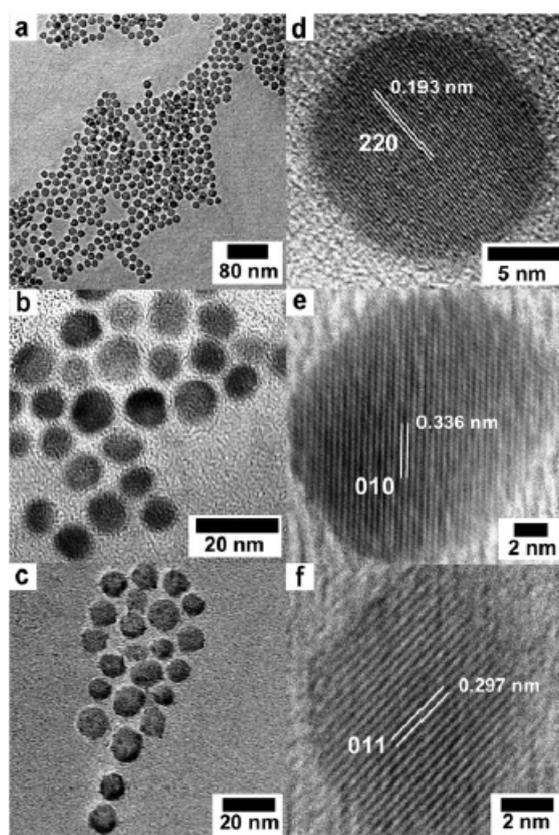


FIGURE 1.21: Exemple de nanocristaux CZTS synthétisés par méthode “heating up” observés en MET haute résolution [63]

Comme le procédé hot-injection est très difficile à développer à plus grande échelle, le procédé heating-up a été développé. Il consiste à chauffer avec une rampe de température contrôlée une seule solution contenant tous les précurseurs [57]. Les nanocristaux obtenus sont plus polydisperses (figure 1.21) mais la synthèse est plus facilement développable à grande échelle. D'ailleurs une synthèse heating up de nanocristaux de CZTS en réacteur continu a déjà été développée [64].

Comme on peut le voir sur la figure 1.18, les nanoparticules synthétisées sont entourées d'une couronne de solvant coordonnant. C'est pourquoi des ligands inorganiques peuvent être utilisés pour remplacer les ligands organiques après synthèse [58]. Des rendements de plus de 8 % ont été obtenus à partir de ce type de nanocristaux déposés en doctor blading et recuits sous atmosphère réactive et ce notamment par incorporation de germanium dans le CZTS, la cristallinité augmente après recuit ; cependant, une couche de faible cristallinité riche en carbone est observée au niveau du molybdène [59] (figure 1.19).

En remplaçant le soufre élémentaire utilisé majoritairement dans ce type de synthèse par du dodécane-thiol, il est possible de synthétiser des nanocristaux présentant la phase wurtzite [65].

### 1.3.3.3 Synthèses solvothermales

Il est possible de synthétiser des nanoparticules de CZTS dans des solvants autres que l'oleylamine, moins toxiques et à plus basse température. Il s'agit dans ce cas de synthèse solvothermale. Ces synthèses peuvent se dérouler dans l'eau ou bien dans des solvants à point d'ébullition plus élevé comme l'éthylène glycol ou le triéthylène glycol. \*L'avantage de ces synthèses est de se dérouler en autoclave. Ces procédés sont plus facilement transposables à l'échelle industrielle que ne le sont les synthèses "hot-injection" et "heating up". De plus, des systèmes de chauffage à micro-ondes, plus rapides, sont utilisables pour ce type de synthèses. Dans ces synthèses, un complexant tel que l'éthylène diamine ou la triéthanolamine est utilisé pour équilibrer les vitesses de réactions des cations métalliques vis-à-vis de la source de soufre [66], ce point sera plus amplement détaillé au paragraphe 4.1 du chapitre 4.

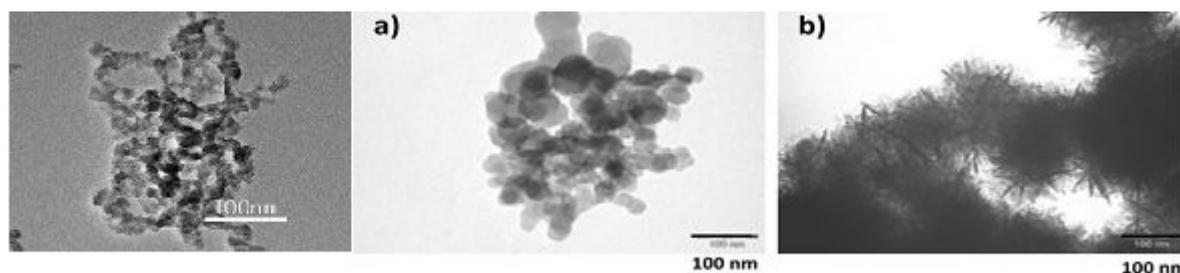


FIGURE 1.22: Clichés MET de nanoparticules CZTS synthétisées dans différentes conditions [67][68]

Du fait de la faible pureté et faible cristallinité de ces particules en sortie de synthèse, peu de rendements ont été publiés sur des couches minces CZTS obtenues à partir de ce type de nanoparticules [69]. Elles représentent néanmoins la meilleure opportunité de CZTS à faible coût et non toxique.

## Conclusion du Chapitre 1

Les composés CIGS et CZTS peuvent s'employer dans la même géométrie de cellules grâce à leurs structures cristallines et électroniques proches. Le CZTS est un matériau plus compliqué à caractériser et beaucoup moins tolérant que le CIGS en terme de composition. Les voies de dépôt sous vide sont exploitées pour le CZTS mais elles ne présentent pas les rendements records pour le matériau. Du fait de leur coût de fonctionnement, une large partie de la recherche s'effectue maintenant sur des voies de dépôt hors vide. La technologie de synthèse du matériau doit être un équilibre entre pureté des réactifs, faible toxicité des solvants et additifs et faibles coûts. Plusieurs voies existent avec des résultats plus ou moins avancés. Le type de synthèse solvothermale présente de grandes opportunités pour réduire les coûts et la toxicité c'est pourquoi elle sera choisie pour la suite de l'étude.

# Chapitre 2

## Propriétés physico-chimiques des encres et procédés d'impression

### Introduction

Ce chapitre présente les principaux procédés de dépôts d'encre utilisés dans les industries graphiques et l'électronique. Les propriétés des encres seront présentées de manière à identifier les contraintes liées à l'impression de couches minces de CZTS pour le photovoltaïque. Dans ce chapitre, les procédés pertinents pour l'application visée seront approfondis. Et ainsi, les stratégies de formulation adéquates seront sélectionnées.

Il existe une grande variété de procédés permettant le dépôt d'un film humide. Avant toute discussion sur ces procédés de dépôts, il est nécessaire de les répartir en deux familles. Les procédés de dépôts permettant d'obtenir des motifs sont appelés procédés d'impression. D'autres procédés de dépôts ne permettent d'obtenir que des aplats voire des motifs à une dimension, des lignes par exemple. Ce sont des procédés d'enduction. Les fluides déposées par ces procédés, couramment appelés encres, présentent plusieurs caractéristiques déterminant leur imprimabilité. Ces caractéristiques varient selon le procédé de dépôt utilisé et seront détaillées en paragraphe [2.2.1](#).

Le choix d'un procédé se base sur trois points clés :

- Quel type d'impression : quelle épaisseur déposée, quelle précision et quelle vitesse de dépôt ?
- Quel support : est-il compressible, souple, poreux, disponible en feuilles ou en bobines ?
- Quelle encre : quel type de séchage, quel solvant et quelle matière à déposer ?

Chacun de ces points sera successivement abordé dans les paragraphes suivants.

## 2.1 Procédés de dépôt d'encre

Le choix du procédé de dépôt est déterminé dans un premier temps par le type de motif à imprimer. S'il s'agit d'un aplat ou bien de motifs à une dimension, comme des lignes, un procédé d'enduction est suffisant. En revanche, si les motifs déposés sont à deux dimensions, un procédé d'impression sera envisagé. Ces procédés sont répartis en deux catégories : les procédés conventionnels et les procédés numériques. Dans les procédés conventionnels, l'encre est transférée au support à l'aide d'un élément intermédiaire dont l'encrage s'effectue uniquement sur les zones appelées "zones imprimantes" qui forment le motif [70]. Ces éléments intermédiaires sont appelés formes imprimantes. Selon la technologie, ces formes imprimantes peuvent être souples ou rigides, en relief ou planes. Dans le cas de l'impression numérique, cette forme imprimante est absente. Cela permet notamment de changer le motif imprimé à chaque impression.

Chaque procédé d'impression utilise des encres dont les formulations sont propres au procédé [70]. Pourtant ces différentes encres présentent des problématiques communes relatives à leurs propriétés physico-chimiques. Ces caractéristiques seront détaillées au paragraphe 2.2.1.

### 2.1.1 Procédés d'enduction

Largement utilisés en laboratoire pour la mise en œuvre de couches minces [71, 72] et la preuve de concept, certains procédés d'enduction sont également utilisés de manière industrielle pour la réalisation de dépôts à grande vitesse comme par exemple pour les applications en "roll-to-roll" (R2R) [73].

Le **drop casting** ou "dépôt goutte", est le plus simple des procédés de dépôts parfois cités dans la littérature. Il s'agit simplement de déposer à l'aide d'une pipette l'encre directement sur le substrat. Bien qu'élémentaire cette technique a déjà permis de fabriquer des cellules solaires à base de CIS [74]. Il est possible de préparer des films homogènes via ce procédé cependant le contrôle de l'épaisseur finale est très difficile. De plus, un mauvais séchage du film entraîne très vite des hétérogénéités de la couche comme représenté à la figure 2.1.

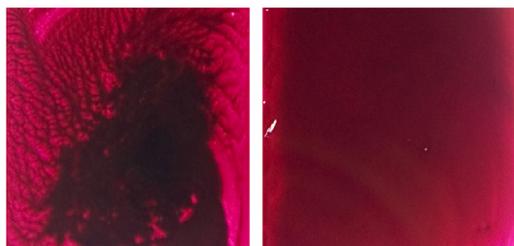


FIGURE 2.1: Dépôt en drop casting avec séchage inhomogène (gauche) et homogène (droite) [73]

Le ”**spin coating**” ou dépôt à la tournette en français est un procédé de dépôt de laboratoire. Il est très largement employé pour le dépôt de couches minces [42]. C’est un procédé plus reproductible que le drop casting. Lors de ce type de dépôt, le substrat est mis en rotation selon une vitesse et une accélération contrôlées. Une quantité connue d’encre est déposée sur le substrat avant ou pendant la rotation. Selon la concentration et la vitesse de rotation, l’épaisseur déposée varie. Ce procédé est adapté au dépôt en laboratoire puisqu’il requiert très peu de travail sur la formulation. En effet un solvant ayant une mouillabilité suffisante du substrat ainsi qu’une dispersion des particules stable sur quelques minutes suffisent. A l’échelle industrielle, il est inenvisageable puisque la majorité de l’encre utilisée est éjectée sur les parois hors de l’échantillon pendant la rotation, ce qui provoque une importante perte de matière comme on peut l’observer figure 2.2.

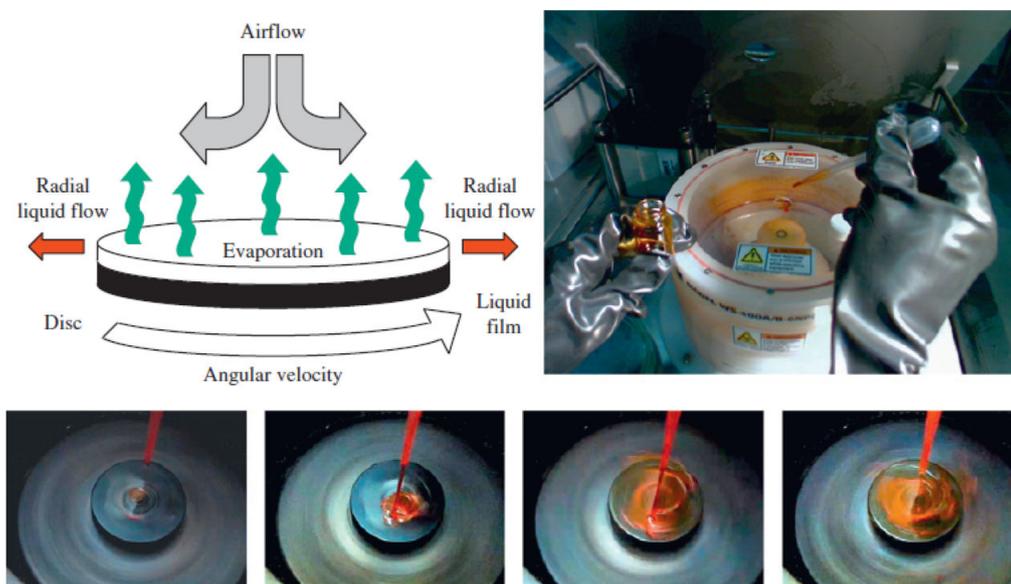


FIGURE 2.2: Principe du dépôt en spin coating (en haut à gauche), présentation de l'équipement (en haut à droite), répartition de la solution pendant le dépôt (bas) [73]

Le ”**dip coating**” ou dépôt par trempage est très couramment utilisé dans les dépôts sol-gel [73]. Il consiste à tremper l'échantillon dans un bain puis à le sortir à vitesse contrôlée (figure 2.3). Il est possible de calculer l'épaisseur de fluide déposée en connaissant la viscosité du mélange, sa densité et la vitesse de sortie du substrat si le fluide présente un comportement newtonien (décrit au paragraphe 2.2.1.2). Le dip coating est généralement une technique de dépôt de laboratoire. Son emploi à l'échelle industrielle peut cependant être envisagé via un substrat souple qui se plonge dans un bain.

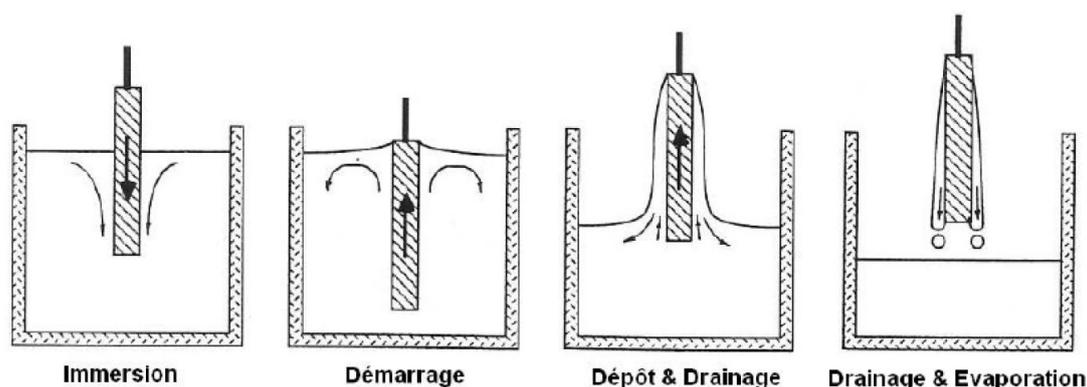


FIGURE 2.3: Procédé de dip coating [75]

Le "doctor blading" ou couchage à lame est une des rares techniques d'enduction de laboratoire qui peut être développée à plus grande échelle. Dans ce procédé, l'encre est déposée sur le substrat puis une lame placée à une hauteur maîtrisée du substrat est déplacée à vitesse contrôlée pour effectuer le dépôt comme décrit à la figure 2.4. Lorsque le doctor blading est présent à l'échelle industrielle, on parle de "knife over edge coating" [73].

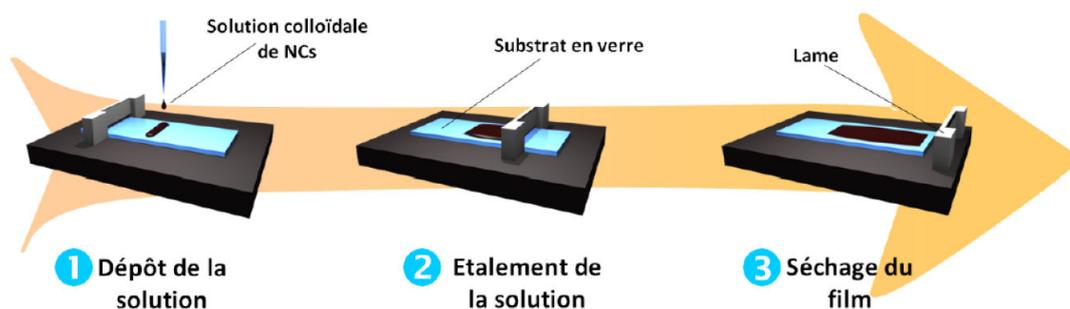


FIGURE 2.4: Procédé de doctor blading [76]

Tous les procédés d'enduction présentés jusqu'ici ne permettent pas de fabriquer des motifs. Le seul procédé d'enduction permettant de faire des motifs à une dimension (des lignes par exemple) est le slot die coating figure 2.5. La tête de dépôt consiste en une buse linéaire de la largeur du substrat, les encres nécessaires sont fluides, d'une viscosité de l'ordre de 20 mPa.s. C'est un procédé de dépôt compatible avec les technologies "Roll-to-Roll" qui permet donc de déposer à une vitesse de plusieurs mètres par minute.

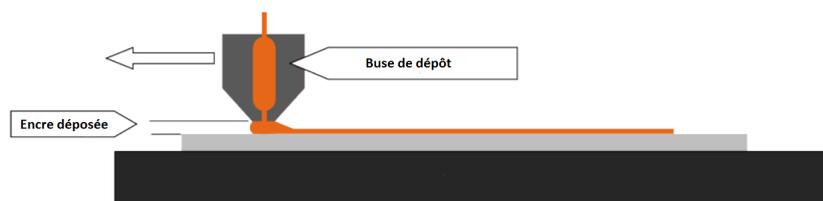


FIGURE 2.5: Procédé de slot die coating [77]

Enfin, le “**spray coating**” ou “dépôt par pulvérisation” permet également un déploiement à l’échelle industrielle. Le spray coating est largement employé pour déposer des vernis dans les milieux industriels. Aux techniques de spray conventionnelles viennent s’ajouter les techniques de spray ultrasoniques [78], décrites en figure 2.6. Ces générateurs d’ultrasons permettent d’obtenir des dépôts plus homogènes.

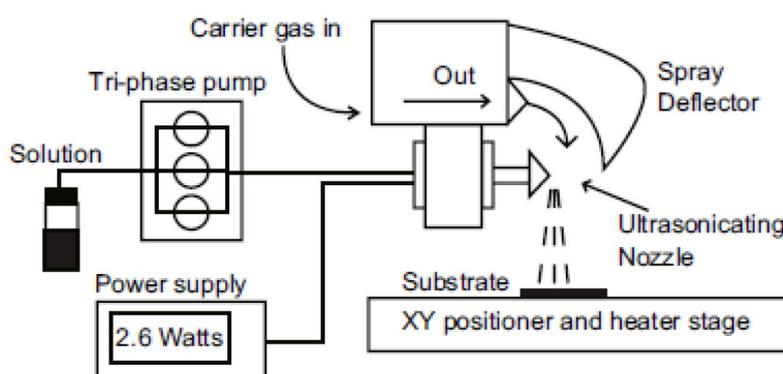


FIGURE 2.6: Schéma d’un procédé de dépôt par spray coating ultrasonique pour le photovoltaïque organique [78]

Il existe donc un large panel de procédés d’enduction qui sont employés pour le dépôt de couches minces. Néanmoins rares sont ceux qui présentent un potentiel développement à plus grande échelle. De plus, parmi ces procédés développables à plus grande échelle, ceux permettant d’imprimer des motifs à une dimension sont encore moins nombreux. Les procédés d’impression quant à eux, permettent d’imprimer des motifs de manière industrielle. Le choix du procédé se fait alors en fonction du nombre de tirages et des caractéristiques du substrat. Dans ce qui suit sont décrits les procédés d’impression conventionnels utilisés dans l’électronique imprimée, potentiellement applicables au dépôt de chalcogénures.

### 2.1.2 Procédés d’impression conventionnels

La quasi totalité des procédés d’impression dédiés aux industries graphiques ont été utilisés pour la fabrication à grande échelle de composants électroniques [73, 79].

Ces procédés se différencient par leurs formes imprimantes qui peuvent stocker l'encre sur des géométries planes ou en reliefs, par les volumes des productions qui permettent leur rentabilité ainsi que par la précision en épaisseur et en résolution du motif imprimé.

**L'offset** est un procédé utilisé pour 80 % de l'édition ainsi que pour les emballages et en électronique imprimée [79]. Sa forme imprimante est une plaque d'aluminium dont les zones imprimantes sont recouvertes par un polymère photoréticulé. Ce n'est pas directement l'encre qui est imprimée mais une émulsion de celle-ci avec la solution de mouillage. La solution de mouillage est une particularité du procédé offset mais peut être absente dans le procédé appelé offset waterless [70]. Les encres offset sont très visqueuses et formulées à base de résines dont l'utilisation impliquerait trop de pollutions organiques pour un dépôt de CZTS.

**La flexographie** est un procédé d'impression dont les encres sont fluides, la viscosité de l'encre est en général de l'ordre de 10 mPa.s [80]. La forme imprimante est un photopolymère en relief.

**L'héliogravure** est un procédé qui utilise des encres aux propriétés voisines de celles utilisées pour la flexographie. C'est un procédé qui est utilisé pour les très longs tirages comme les catalogues, et certaines antennes RFID [81]. Contrairement à la flexographie qui est un procédé en relief, l'héliogravure est un procédé en creux où l'encre est délivrée au support par un cylindre de cuivre.

**La sérigraphie** est un procédé d'impression qui se distingue des précédents par l'épaisseur maximum d'encre qu'il permet de déposer : plusieurs dizaines de micromètres là où les procédés précédemment décrits ne déposent que quelques micromètres. Le principe consiste à forcer le passage d'une encre visqueuse à travers un pochoir à l'aide d'une racle, comme décrit figure 2.7. La sérigraphie est un procédé plus lent que tous les procédés décrits précédemment, même dans sa configuration rotative. Ce procédé est adapté à l'impression sur textiles, sur polymères ou sur grands formats. Cette méthode d'impression a été développée pour l'impression de couches minces CZTS. Dans ce cas, les encres sont à base d'éthyl cellulose dans l'isopropanol [82].

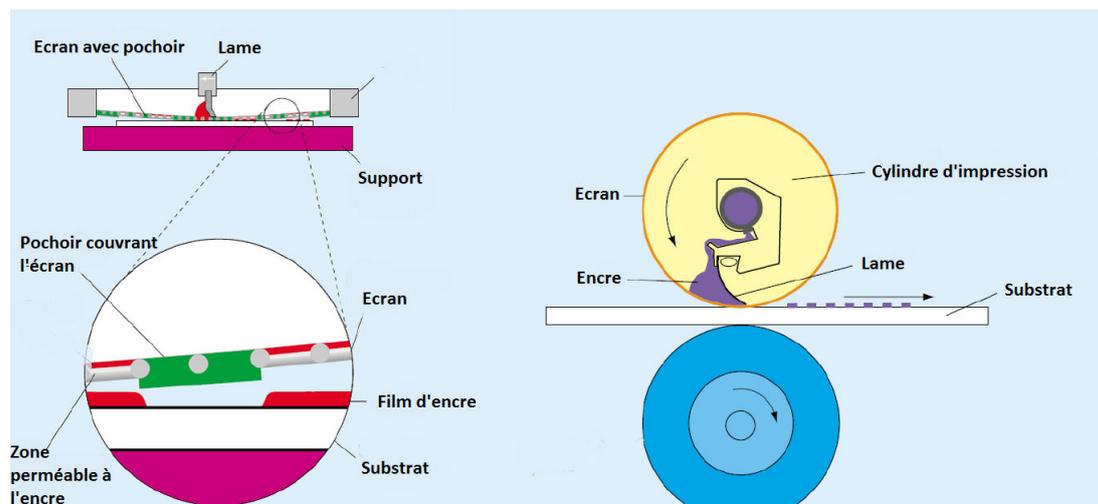


FIGURE 2.7: Principe d'impression sérigraphique (gauche) et sérigraphie rotative (droite) [83]

De tous les procédés conventionnels, seule la sérigraphie a déjà été utilisée pour l'impression de CZTS. Le procédé offset utilise des encres nécessitant des polymères, sources de pollution organique. La flexographie n'est pas un procédé suffisamment précis pour le développement de couches minces photovoltaïques. L'héliogravure serait pertinente si le support utilisé était souple et compressible, par exemple si les couches minces de CZTS étaient développées sur support souple. Comme ce travail se base sur un substrat en verre et molybdène, ce procédé est à exclure. L'unique procédé pertinent pour ce travail serait donc la sérigraphie.

Par ailleurs, le jet d'encre est très utilisé en électronique imprimée et sera plus pertinent pour ce travail que les procédés conventionnels. C'est pourquoi il est présenté dans le paragraphe suivant.

### 2.1.3 Jet d'encre

L'impression numérique regroupe l'ensemble des procédés ne nécessitant pas de forme imprimante; le jet d'encre et l'électrophotographie. Ces procédés possèdent l'avantage majeur de pouvoir changer de motif à chaque impression. En matière d'électronique imprimée ou d'impression fonctionnelle, l'électrophotographie reste marginale.

Le jet d'encre est un procédé d'impression sans contact dont le principe consiste à éjecter des gouttes de liquide d'un volume de l'ordre du picolitre à travers des buses en direction d'un substrat. Le volume, la vitesse des gouttes ainsi que leur positionnement sur le substrat sont des paramètres clés de ce procédé. Plusieurs dispositifs existent pour générer ces gouttes, c'est pourquoi on distingue plusieurs types de procédés jet d'encre.

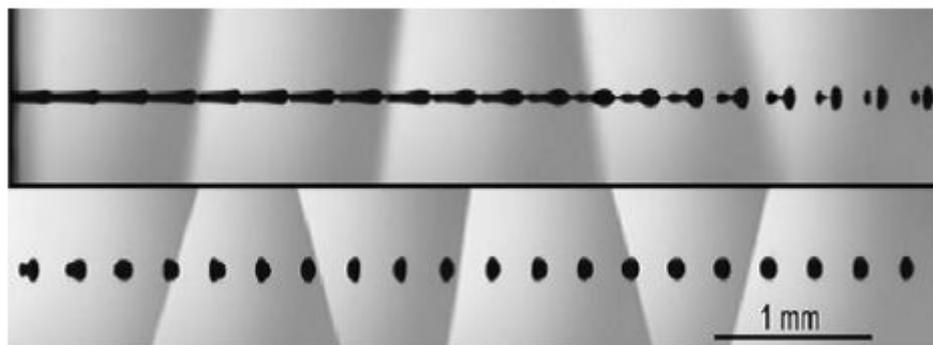


FIGURE 2.8: Formation des gouttes dans un procédé jet d'encre continu [84]

**Le jet continu**, ou CIJ pour “Continuous Ink Jet” est le procédé jet d'encre le plus ancien. Les premiers brevets décrivant la technologie d'impression jet d'encre CIJ remontent aux années 1950 ( US Patent 2566,433). Le principe de cette technologie repose sur les instabilités de Rayleigh-Plateau, un phénomène physique observé lorsqu'un filet de fluide se scinde en plusieurs gouttes sous l'effet d'une perturbation, de manière à minimiser son énergie de surface. Dans un système jet d'encre CIJ, cette instabilité est utilisée pour générer des gouttes de volume régulier à hautes fréquences, de l'ordre de 75 kHz (voir figure 2.8) et ce à travers une buse de 40 à 80  $\mu\text{m}$  de diamètre et à une vitesse de 10 à 50 m/s [84].

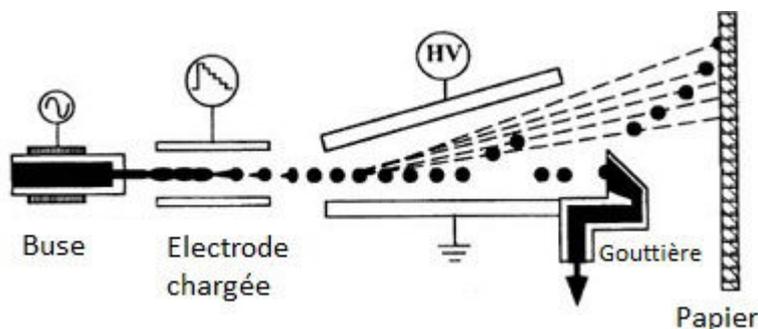


FIGURE 2.9: Schéma d'un dispositif jet d'encre continu [85]

Une fois générées, ces gouttes sont soit récupérées dans une gouttière via un circuit qui réalimente les buses, soit déviées de manière à imprimer le substrat (figure 2.9). Selon l'équipement, les gouttes peuvent être déviées par effet électrostatique, thermique ou par flux d'air [86].

La **goutte à la demande** ou DOD pour “Drop On Demand” est la seconde famille de procédés jet d'encre. A l'inverse du jet continu, toutes les gouttes générées sont déposées sur le substrat. La génération de gouttes peut s'effectuer via l'excitation d'un cristal piézoélectrique ou bien par une élévation de température. On parle alors respectivement de jet d'encre piézoélectrique et jet d'encre thermique (figure 2.10).

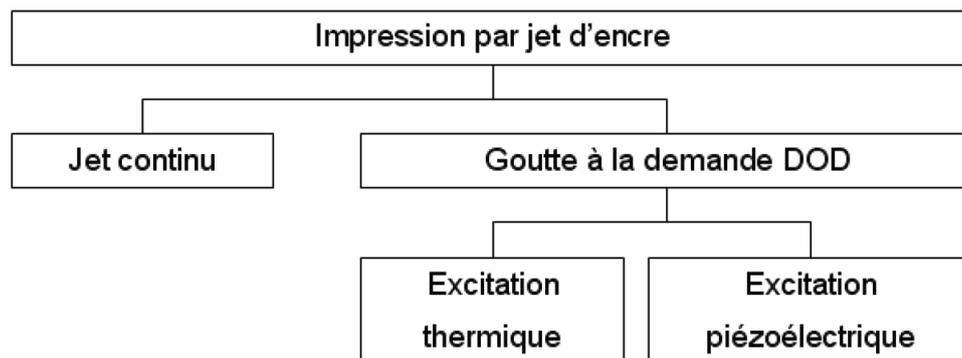


FIGURE 2.10: Les différents procédés jet d'encre [87]

Dans le cas de l'excitation piézoélectrique, la génération de goutte s'obtient par une surpression générée à l'aide d'un cristal piézoélectrique. Cette surpression se propage en direction de l'orifice de la buse puis est ensuite convertie en énergie cinétique qui entraîne le détachement d'une goutte de fluide (figure 2.11). L'ensemble de ce processus fait intervenir différents concepts de rhéologie, de tension de surface et de mécanique des fluides qui seront abordés plus précisément dans les paragraphes suivants.

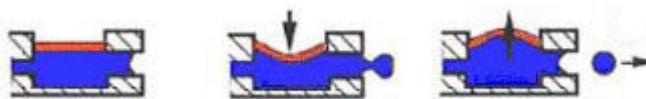


FIGURE 2.11: Jet d'encre piézoélectrique [86]

Dans le cas de l'excitation thermique, une résistance chauffante (dont la température peut atteindre 300 °C) entraîne l'apparition d'une bulle de gaz dans le réservoir d'encre [86]. Cette bulle de gaz s'échappe par la buse en propulsant une goutte d'encre (figure 2.12). Une fois l'encre éjectée, la température diminue et la buse se recharge, c'est d'ailleurs cette étape qui est limitante au niveau de la fréquence d'éjection.

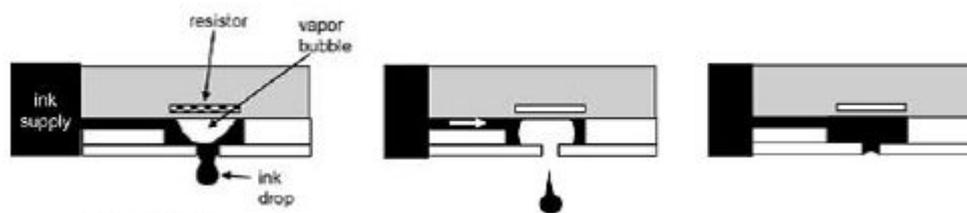


FIGURE 2.12: Jet d'encre thermique [88]

Historiquement, les procédés DOD sont plus récents que le procédé CIJ. En effet, les premières machines DOD commercialisées utilisant l'excitation piézoélectrique n'ont été brevetées que dans les années 1970. On attribue l'avènement du jet d'encre piézoélectrique à trois principaux brevets : US 3683.212 de 1972, US 3747.120 de 1973 et US 3946.398 de

1976. Chacun est soutenu par des entreprises américaines et propose une configuration de cristal piézoélectrique différente ("squeeze mode", "bend mode" puis plus tard "push mode" et "shear mode"). Le procédé jet d'encre thermique est le plus récent. Le premier dispositif commercial d'impression jet d'encre thermique est développé en 1979 par la société Canon et commercialisé en 1981 par la société HP.

### **Comparaison des différents procédés :**

Le procédé CIJ possède une fréquence de formation de gouttes importante : de l'ordre de la centaine de kHz contre quelques kHz à quelques dizaines de kHz pour les procédés DOD. Le procédé DOD thermique est le moins rapide puisque le temps de recharge de la buse limite la fréquence d'éjection. Les résistances chauffantes étant plus simples à miniaturiser, le jet d'encre thermique s'est rapidement développé dans un premier temps. Mais par la suite le procédé DOD piézoélectrique est devenu majoritaire, principalement du fait de sa plus large tolérance en termes de formulation des encres associées. Le procédé DOD piézoélectrique permet d'atteindre des fréquences d'éjection plus importantes et entre parfois en compétition avec le procédé CIJ ([86]). Cependant l'augmentation de la fréquence d'éjection nécessite également d'augmenter l'intensité du signal piézoélectrique et entraîne la formation de gouttes satellites (défaut d'impression classique du jet d'encre décrit au paragraphe 2.2.2).

En conclusion, le procédé jet d'encre DOD piézoélectrique est le plus adapté au dépôt de couches minces CZTS. Il a d'ailleurs déjà été utilisé dans de nombreuses applications pour l'électronique imprimée [89][90][91][92][93].

## **2.2 Formulation et propriétés physico-chimiques des encres**

### **2.2.1 Propriétés physico-chimiques des encres**

Que l'encre soit dédiée à l'impression classique ou à l'électronique fonctionnelle, sa composition fait appel aux mêmes éléments de formulation :

- **Un matériau fonctionnel** : Il dépend de l'application de l'encre. Pour une encre traditionnelle, il s'agit de la matière colorante. Tandis que pour une encre dédiée à l'électronique, il peut s'agir selon l'application, du matériau conducteur, semi-conducteur ou isolant [94][71]. Le matériau fonctionnel peut se présenter soit sous forme colloïdale soit sous forme d'éléments solubles. Pour l'impression traditionnelle ces espèces sont des pigments dans le cas de suspensions colloïdales ou bien des colorants dissous. Dans le cas de l'électronique imprimée, il peut s'agir de sels métalliques [89], de nanoparticules ou de polymères [71]. Ces éléments représentent

entre 1 et 20 % de la masse d'une encre traditionnelle mais peuvent atteindre 40 % de la masse pour une encre conductrice à base de nanoparticules d'argent, par exemple.

- **Un véhicule** : Ce composé ou groupe de composés est l'élément majoritaire en pourcentage massique de l'encre, il représente 60 à 95 % de celle-ci. Le véhicule est composé de solvants et d'espèces polymères. Ses fonctions sont multiples. Dans un premier temps, sa nature détermine le mode de séchage de l'encre : par infiltration dans le substrat, par évaporation ou bien par polymérisation. Dans un deuxième temps, il influence les propriétés rhéologiques et de tension de surface de l'encre (plus amplement détaillées aux paragraphes 2.2.1.2 et 2.2.1.1). Enfin le véhicule doit être compatible avec les matériaux actifs choisis, c'est-à-dire permettre soit une dispersion stable de colloïdes, soit une solvatation totale des éléments solubles.
- **Des additifs** : Ces éléments sont de natures variées, ils peuvent participer à l'ajustement du comportement rhéologique, augmenter la mouillabilité, la dispersion, servir de biocides... Ils représentent jusqu'à 10 % de la charge massique de l'encre.

Quel que soit le procédé d'impression utilisé, la formulation d'une encre requiert la prise en compte de plusieurs propriétés physico-chimiques. Ces propriétés influencent le comportement de l'encre lors de l'impression, comme par exemple l'étalement de l'encre sur le substrat, la précision du dépôt ou encore le comportement de l'encre lors du séchage.

### 2.2.1.1 Tension de surface

La tension de surface est une propriété fondamentale de toute encre. Elle conditionne à la fois son comportement lors du dépôt, son étalement sur le substrat et l'adhésion au support. La tension de surface est une propriété aisément visible à l'échelle macroscopique. Elle est à l'origine des phénomènes de capillarité, de mouillage et de formation de gouttes.

Dans un fluide, l'ensemble des molécules qui le composent est en interaction avec ses proches voisines, et ce de manière isotrope. Cependant, à l'interface entre ce fluide et un autre fluide, ces interactions deviennent anisotropes. Il se crée donc un gradient de forces à l'interface entre ces deux fluides. Ce gradient de force provoque une inflexion de la structure à l'interface. On observe de manière très claire ce comportement dans le cas de la formation de ménisques. Selon la force des interactions entre les molécules du fluide, le ménisque formé peut être concave ou convexe, comme représenté en figure 2.13.

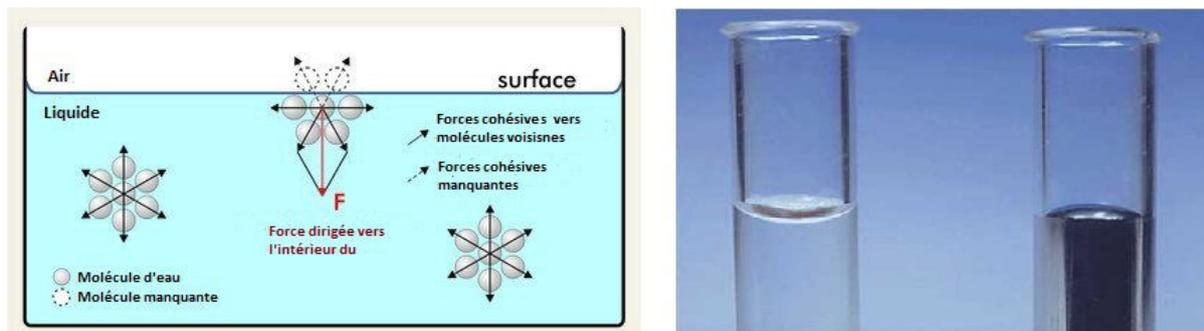


FIGURE 2.13: Origine de la tension de surface (gauche), ménisques formés par l'eau et le mercure dans le verre (droite)

La tension de surface est donc liée aux interactions entre les molécules du fluide, assurant sa cohésion. La définition physique de la tension de surface d'un liquide est d'ailleurs basée sur le travail de cohésion de celui-ci [95]. La tension de surface d'un fluide est définie comme étant le travail nécessaire ( $W$ ) pour une augmentation de la surface du système ( $A$ ). La tension de surface  $\gamma_L$  est exprimée selon l'équation 2.2 :

$$dW = \gamma_L dA \quad (2.1)$$

$$\sigma_L = \frac{dW}{dA} \quad (2.2)$$

Avec :

- $\sigma_L$  ( $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ) la tension de surface du liquide
- $W$  (J) l'énergie du système
- $A$  ( $\text{m}^2$ ) l'aire d'interface

Étant donné que les interactions intermoléculaires peuvent être de différents types (Van der Waals, hydrogène, ioniques...[96]), la tension de surface peut être considérée comme la somme de deux composantes :

- $\gamma_L^D$  la composante qui prend uniquement en compte les interactions dispersives, c'est-à-dire les interactions de London ayant pour origine des fluctuations rapides de densité électronique autour des atomes, créant un moment dipolaire
- $\gamma_L^P$  la composante qui regroupe les interactions polaires, c'est à dire les interactions ioniques, les liaisons hydrogènes ainsi que les liaisons de type Debye (interaction dipôle permanent, dipôle induit) et Keesom (interaction dipôle permanent, dipôle permanent)

La tension de surface joue à la fois un rôle quant à l'étalement et l'adhésion de l'encre (discutés au paragraphe 3.2.3) mais aussi pendant le procédé de dépôt comme lors de la formation de gouttes pour le jet d'encre [97] (paragraphe 2.2.2).

### 2.2.1.2 Comportement rhéologique

La rhéologie est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte (Bingham 1939). Dans le cas de l'étude des fluides, la rhéologie consiste généralement en l'étude de la déformation de ce fluide sous l'effet d'une contrainte de cisaillement. L'approche conventionnelle est d'évaluer la contrainte de cisaillement  $\tau$  en fonction du taux de cisaillement imposé au fluide  $\dot{\gamma}$ .

Selon l'évolution de la contrainte du fluide en fonction du gradient de cisaillement, plusieurs comportements sont définis.

Le comportement **Newtonien** est observé pour les huiles pures, l'eau, les alcools... Dans un fluide newtonien, la contrainte de cisaillement dépend du taux de cisaillement de manière linéaire. Comme le définit l'équation 2.3, le facteur liant la relation entre taux de cisaillement et contrainte de cisaillement est une constante, il s'agit de la viscosité du fluide notée  $\eta$ .

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2.3)$$

Avec :

- $\tau$  ( Pa) la contrainte de cisaillement
- $\dot{\gamma}$  (  $s^{-1}$ ) le taux de cisaillement
- $\eta$  ( Pa · s) la viscosité

Les **fluides à seuil** se comportent comme un solide viscoélastique lorsqu'ils sont soumis à des contraintes de cisaillement dont l'intensité est inférieure à une valeur de seuil alors qu'ils s'écoulent comme des fluides lorsque cette contrainte est supérieure à cette valeur de seuil. Parmi ces fluides à seuil, on dénombre deux familles principales :

- Le fluide de Bingham
- Le fluide de Herschel-Bulkley

Les fluides de Bingham se comporte selon la loi suivante :

$$\tau = \tau_0 + \eta_{\infty} \dot{\gamma} \quad (2.4)$$

Avec :

- $\tau$  ( Pa) la contrainte de cisaillement
- $\tau_0$  ( Pa) la contrainte de seuil
- $\dot{\gamma}$  (  $s^{-1}$ ) le taux de cisaillement
- $\eta_{\infty}$  ( Pa · s) la viscosité

Tandis que les fluides de Herschel-Bulkley se comportent selon la loi :

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (2.5)$$

Avec :

- $\tau$  (Pa) la contrainte de cisaillement
- $\tau_0$  (Pa) la contrainte de seuil
- $\dot{\gamma}$  ( $s^{-1}$ ) le taux de cisaillement
- $K$  la consistance du fluide
- $n$  l'indice d'écoulement

Selon la valeur de l'indice de rhéofluidification, le fluide est dit rhéofluidifiant ( $n < 1$ ) ou rhéoépaississant ( $n > 1$ ). L'ensemble de ces comportements est décrit à la figure 2.14.

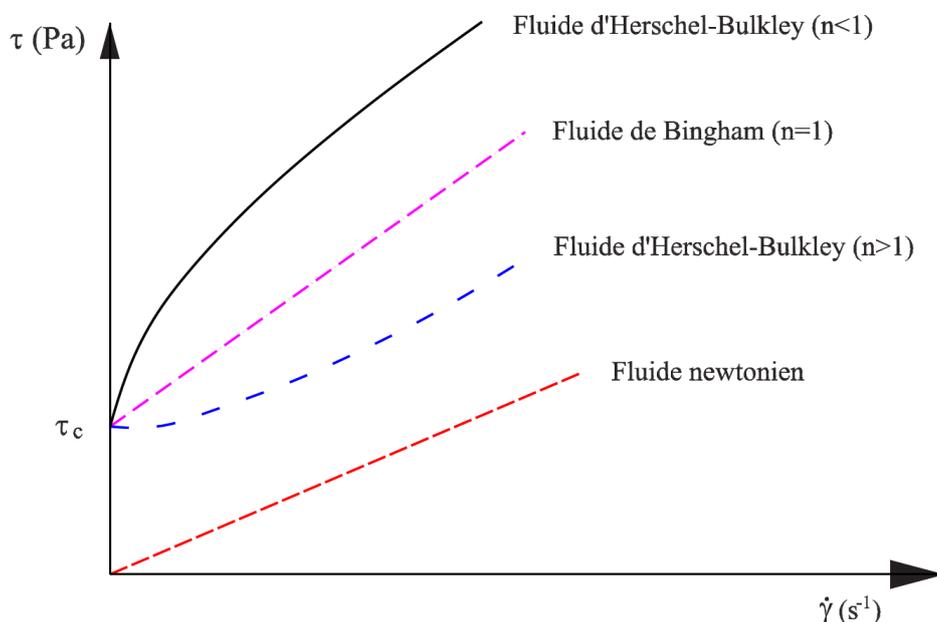


FIGURE 2.14: Ecoulements newtonien, à seuil, rhéofluidifiant à seuil et rhéoépaississant à seuil [98]

Lorsque le fluide est une suspension, la nature de la suspension peut influencer le comportement rhéologique. Les paramètres tels que la fraction volumique des particules suspendues, leurs tailles et répartition granulométrique ou encore l'état d'agrégation sont des paramètres à prendre en compte. Différents auteurs ont tenté de modéliser la rhéologie des suspensions par une approche théorique ou expérimentale. Par exemple, le modèle d'Einstein [99] permet d'évaluer la viscosité d'une suspension de faible concentration (fraction volumique inférieure à 3%) de particules sphériques dans un fluide newtonien. Cette relation s'écrit :

$$\eta^{re} = \frac{\eta^{hom}}{\eta} = 1 + 2.5\phi \quad (2.6)$$

Avec :

- $\eta^{re}$  ( Pa · s ) la viscosité relative
- $\eta^{hom}$  ( Pa · s ) la viscosité de la suspension
- $\eta$  ( Pa · s ) la viscosité du fluide suspensé
- $\phi$  la fraction volumique de particules sphériques

Cette approche est valable pour des suspensions diluées. L'estimation de viscosité dans le cas d'une concentration supérieure à quelques pourcents volumiques est compliquée puisque des perturbations des champs des vitesses apparaissent à ces concentrations. Le modèle de Kreiger-Dougherty [100] permet une estimation de la viscosité selon la relation suivante :

$$\frac{\eta^{hom}}{\eta} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2.5\phi_m} \quad (2.7)$$

Avec :

- $\eta^{hom}$  ( Pa · s ) la viscosité de la suspension
- $\eta$  ( Pa · s ) la viscosité du fluide suspensé
- $\phi$  la fraction volumique de particules sphériques
- $\phi_m$  la fraction volumique théorique maximale de particules

$\phi_m$  correspond au seuil de percolation auquel la viscosité de la suspension devient infinie, sa valeur est de 0.63 pour des particules sphériques par exemple. D'une manière similaire au modèle d'Einstein, le modèle de Kreiger Dougherty ne convient que pour un fluide suspensé qui soit newtonien. Dans le cas d'une suspension à caractère non newtonien, certains travaux expérimentaux ont été menés sur des ciments et argiles [101] [102] mais aucun modèle théorique ne permet de calculer le comportement rhéologique d'une suspension à partir d'un fluide Bingham ou Herschel-Bulkley.

### 2.2.1.3 Stabilité colloïdale

Qu'il s'agisse de pigments colorés ou de nanoparticules pour l'électronique, formuler une encre requiert une distribution granulométrique homogène et stable au cours du temps. Le maintien d'une dispersion stable nécessite une connaissance précise des mécanismes induisant une dégradation de la répartition granulométrique. Une suspension est un mélange hétérogène d'objets solides de dimension caractéristique supérieure au micromètre dans une phase liquide. Si les objets sont de taille inférieure au micromètre, on parle de dispersion colloïdale [96].

Cette différenciation provient des mécanismes mis en jeu pour garantir la stabilité de ces mélanges. L'instabilité d'une suspension peut avoir deux causes. La première cause d'instabilité est l'attraction gravitationnelle (et la poussée d'Archimède) qui entraîne une sédimentation (ou crémage) des espèces solides dans la phase liquide. La compétition entre ces deux forces s'exprime facilement selon l'équation 2.8.

$$V = \frac{2 \Delta\rho R^2 g}{9 \eta_0} \quad (2.8)$$

Avec :

- $V$  ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) la vitesse de sédimentation
- $\Delta\rho$  ( $\text{kg}^{-3}\text{m}$ ) la différence de masse volumique entre la particule et le liquide
- $g$  ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ ) l'accélération de pesanteur
- $\eta_0$  ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ) la viscosité du fluide
- $R$  ( $\text{m}$ ) le rayon de la particule

Il existe donc une force qui déstabilise le système. Dans les dispersions très fines, le mouvement brownien à l'origine de l'agitation thermique suffit à maintenir la répartition homogène d'éléments solides. Cependant dans les dispersions d'objets plus volumineux ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) le mouvement brownien est insuffisant pour assurer la stabilité du mélange. Ce raisonnement justifie la différenciation entre suspension et dispersion colloïdale. En effet le maintien de la stabilité d'une suspension relève du génie chimique alors que la stabilisation d'une dispersion colloïdale implique la maîtrise de propriétés physico-chimiques qui seront discutées ci-après.

Pour décrire les procédés de stabilisation d'une suspension colloïdale, il est d'abord nécessaire de discuter la seconde cause d'instabilité. Il s'agit des énergies d'interfaces. D'une manière similaire à l'interface entre un liquide et une autre phase liquide ou solide (décrite en paragraphe 2.2.1.1), à la surface de particules se trouvent des atomes moins coordonnés que ceux du cœur de la particule. De ce fait, il se crée une énergie d'interface que le système tend à minimiser. Plus les objets sont petits, plus l'aire d'interface augmente.

La minimisation de cette énergie d'interface s'opère par deux procédés :

- La réduction de cette surface d'interface par **agrégation** des particules entre elles, ce qui diminue l'aire d'interface
- L'**adsorption** d'espèces chimiques en surface de particules, ce qui réduit l'énergie d'interface

L'agrégation de nanoparticules est favorisée par l'attraction des particules entre elles. Cette attraction a pour origine les interactions de Van der Waals issues de la présence de polarisations électriques différentes dans les matériaux des phases liquide et solide. Plus le contraste de polarisabilité entre la phase solide et la phase liquide est important, plus ces interactions sont fortes. L'ensemble de ces interactions est regroupé dans la constante de Hamaker associée à un système (plus d'informations sur les valeurs et le calcul de la constante de Hamaker sont disponibles en référence [103]). Pour un système de deux particules sphériques de rayon  $R$  dispersées dans un fluide, espacées d'une distance  $s$ , l'interaction de Van der Waals est :

$$V_{VdW} = -\frac{HR}{12s} \quad (2.9)$$

Avec :

- $H$  ( J ) la constante de Hamaker du système
- $V_{vdW}$  ( J ) l'interaction de Van der Waals
- $R$  ( m ) le rayon des particules
- $s$  ( m ) la distance entre particules

L'intensité de l'attraction liée aux interactions de Van der Waals varie donc inversement avec la distance entre particules.

Pour empêcher l'agrégation des espèces solides dispersées, il faut maintenir une distance entre particules suffisante pour éviter leur contact. Cette opération est à la base des différentes stratégies de stabilisation des dispersions colloïdales. En effet, quelle que soit la stratégie de stabilisation choisie, celle-ci met en œuvre l'adsorption d'espèces chimiques en surface de particules qui ont le double rôle d'abaisser l'énergie d'interface (et donc les interactions de Van der Waals) mais également de créer une atmosphère répulsive à la surface des particules qui les empêche de se rapprocher et donc de s'agréger.

Il existe trois types d'atmosphères répulsives :

- **La répulsion stérique** fait appel à l'adsorption de macromolécules qui génère un encombrement stérique à longues distances (quelques nanomètres). Cette stabilisation peut être mise en place dans tous les solvants à condition que le solvant gonfle le polymère [96]. De plus, la couverture de la surface des particules par les espèces adsorbées doit être complète.
- **La répulsion électrostatique** fait appel à l'adsorption d'ions à la surface des particules. Ces espèces électriquement chargées génèrent un champ électrique à la surface des particules qui les repousse mutuellement. Ce type de stabilisation requiert un solvant polaire capable de solvater les ions et donc de permettre la présence de charge en solution.
- **La répulsion électrosterique** est une combinaison des deux approches précédentes. Elle fait appel à des polyélectrolytes, des polymères électriquement chargés, qui s'adsorbent à la surface des particules et combinent l'effet des répulsions stériques et électrostatiques. Les conditions requises au niveau du solvant sont alors d'avoir un caractère polaire pour permettre l'apparition de charges et de solvater le polymère.

L'ensemble de ces procédés de stabilisation est récapitulé en figure 2.15.

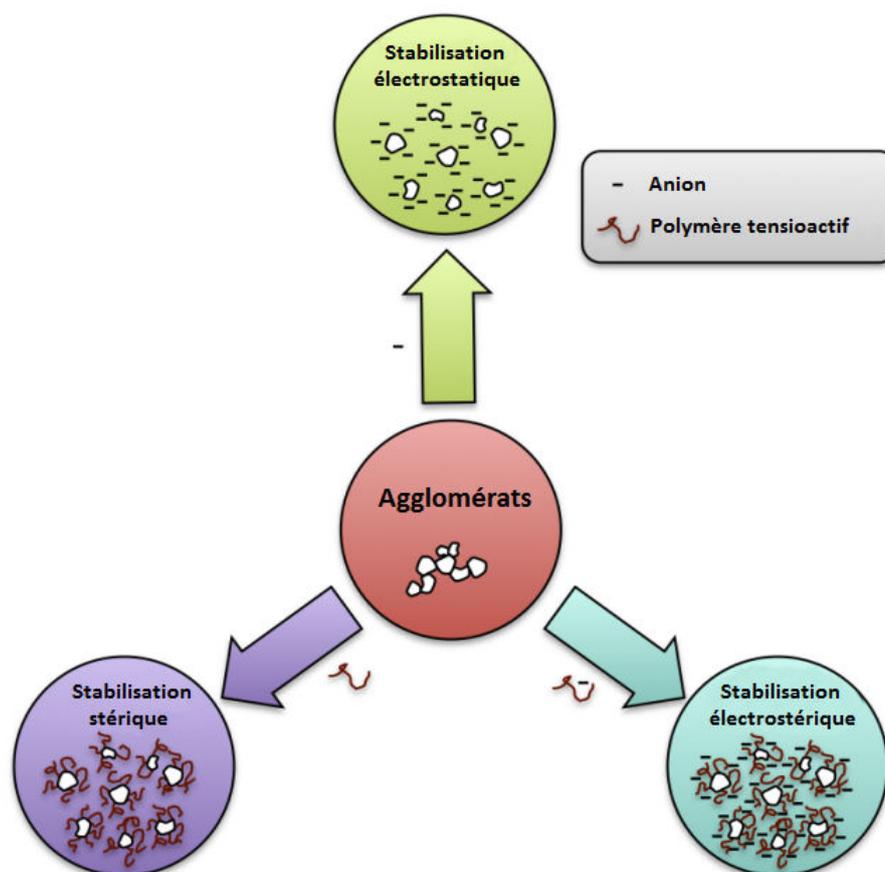


FIGURE 2.15: Les différents principes de stabilisation colloïdale, figure adaptée de [104]

#### 2.2.1.4 Autres propriétés

En plus des propriétés rhéologiques, de tension de surface et de stabilité colloïdale, plusieurs autres propriétés physico-chimiques sont à prendre en compte :

- **Le taux de charge** est la concentration massique ou volumique en matériaux fonctionnels utilisés dans l'encre. La concentration en nanoparticules ou en sels peut affecter le comportement rhéologique et la densité de celle-ci. Le taux de charge n'est pas une propriété physico-chimique à part entière mais influence directement plusieurs d'entre elles et est donc un élément important.
- **La densité de l'encre**, elle est primordiale dans le jet d'encre puisqu'elle détermine la formation des gouttes. Dans les autres procédés elle influence avant tout l'étalement de l'encre sur le support.
- **La force ionique** d'une encre à base de solvant polaire est un paramètre important puisqu'il peut impacter la stabilité colloïdale. En solution aqueuse, le **pH** est aussi un indicateur pertinent. En effet, la portée des répulsions électrostatiques est définie par la longueur de Debye  $k^{-1}$ , or cette valeur décroît rapidement avec une

augmentation de la force ionique du milieu selon l'équation :

$$k^{-1} = \left( \frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_b T}{2 N_A e^2 I^2} \right)^{1/2} \quad (2.10)$$

Avec :

- $\epsilon_r$  la constante diélectrique relative du solvant
  - $\epsilon_0$  (  $\text{kg}^{-1}\text{m}^{-3}\text{A}^2\text{s}^4$  ) la constante diélectrique du vide
  - $k_b$  (  $\text{JK}^{-1}$  ) la constante de Boltzman
  - $T$  ( K ) la température
  - $N_A$  (  $\text{mol}^{-1}$  ) le nombre d'Avogadro
  - $e$  ( C ) la charge élémentaire
  - $I$  (  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ) la force ionique du milieu
- **La température de séchage** qui est liée aux points d'ébullitions des solvants utilisés est également à prendre en compte. Ces températures influencent les cinétiques de séchage, la quantité d'impuretés résiduelles et la génération de fissures dans la couche [105].

## 2.2.2 Exemple de cas : le jet d'encre piézoélectrique

Les propriétés caractéristiques d'une encre ayant été décrites, il est possible d'approfondir les phénomènes mis en jeu lors de l'impression jet d'encre, et plus précisément par le procédé d'excitation piézoélectrique.

Une encre dédiée à l'impression jet d'encre ne doit présenter aucun phénomène d'agrégation. En effet, les constructeurs de têtes d'impression jet d'encre recommandent l'utilisation de dispersions dont les particules présentent un diamètre à 90 % de la répartition granulométrique ( $d_{90}$ ) cinquante fois plus faible que le diamètre des buses d'éjection.

$$d_{90} < \frac{d}{50} \quad (2.11)$$

Une stabilisation colloïdale insuffisante génère des agrégats susceptibles de boucher les buses lors de l'éjection de gouttes. Le bouchage des buses s'observe aussi si la volatilité du solvant de l'encre est inadaptée, plus précisément si cette volatilité est importante. Il est nécessaire d'obtenir un équilibre au niveau de l'évaporation du solvant de l'encre : celle-ci doit être suffisamment rapide une fois l'encre déposée sur le substrat mais suffisamment lente pour éviter tout bouchage de buse.

Des considérations de dynamique des fluides sont également à prendre en compte lors de la formulation d'une encre jet d'encre. Dans le cas du jet d'encre piézoélectrique, la formation d'une goutte provient de la compression d'un cristal piézoélectrique au niveau de l'encre. Dans le cas idéal, la surpression générée par le cristal piézoélectrique provoque

l'éjection d'une goutte reliée à un filament de fluide, ce filament de fluide se contracte sous l'effet de la tension de surface et permet l'obtention d'une goutte sphérique et unique après éjection (figure 2.16).

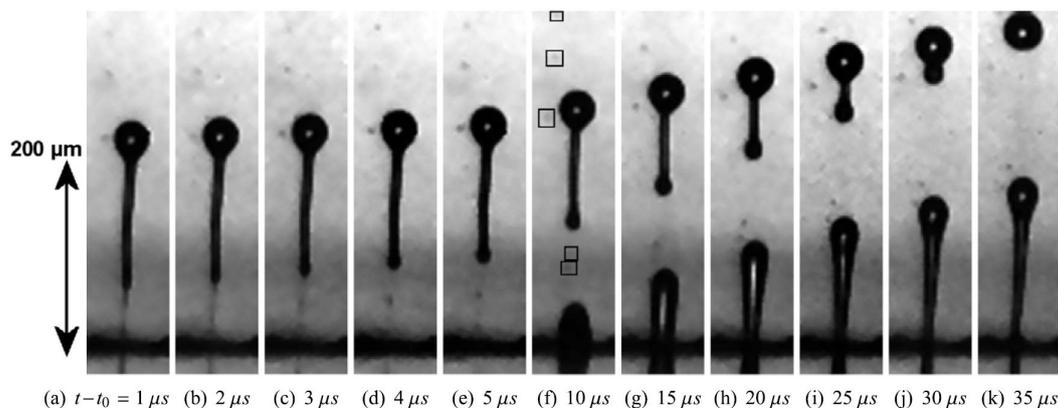


FIGURE 2.16: Formation d'une goutte dans un procédé jet d'encre DOD [86]

Le mécanisme de formation d'une goutte dans une tête jet d'encre piézoélectrique fait appel à des considérations de mécanique des fluides pour modéliser le phénomène d'inertie qui implique l'éjection d'une goutte mais également à des considérations de tension de surface pour comprendre le comportement du filet de fluide qui suit la goutte principale. Il est commun dans les travaux relatifs à la formulation d'encre jet d'encre de recourir à plusieurs nombres adimensionnels pour caractériser ces différentes composantes du comportement en éjection [97][94][106].

Les trois principaux nombres adimensionnels utilisés en jet d'encre sont les nombres de Reynolds ( $Re$ ), de Weber ( $We$ ) et d'Ohnesorge ( $Oh$ ) :

$$Re = \frac{\text{force liée à l'inertie}}{\text{force liée à la viscosité}} = \frac{\rho \nu L}{\eta} \quad (2.12)$$

Avec :

- $\rho$  ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) la masse volumique
- $\nu$  ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) la vitesse du fluide
- $\eta$  ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ) la viscosité
- $L$  (m) la longueur caractéristique (souvent le diamètre de la buse)

$$We = \frac{\text{force liée à l'inertie}}{\text{force liée à la tension superficielle}} = \frac{\rho \nu^2 L}{\sigma} \quad (2.13)$$

Avec :

- $\rho$  ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) la masse volumique
- $\nu$  ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) la vitesse du fluide

- $\sigma$  ( $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ) la tension de surface
- $L$  (m) la longueur caractéristique (souvent le diamètre de la buse)

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{\sqrt{\rho\sigma L}} \quad (2.14)$$

Si la longueur caractéristique utilisée est en très grande majorité le diamètre de la buse, certains auteurs recommandent de calculer une longueur caractéristique appelée longueur visqueuse  $L_n$ . Cette longueur caractérise les flux internes présents dans la goutte lors de l'éjection en pondérant les contributions d'inertie, de viscosité et de tension de surface selon la formule suivante [107] :

$$L_n = \frac{\eta^2}{\rho\sigma} \quad (2.15)$$

Avec :

- $\rho$  ( $\text{kg}^{-3}\text{m}$ ) la masse volumique
- $\eta$  ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ) la viscosité
- $\sigma$  ( $\text{Nm}^{-1}$ ) la tension de surface

Il est de plus en plus courant d'utiliser le nombre  $Z$  (qui est l'inverse du nombre d'Ohnesorge) pour comparer le comportement des encres jet d'encre. Selon Kuscer *et al.*, les propriétés physico-chimiques d'une encre jet d'encre permettent l'éjection d'une goutte si le nombre  $Z$  est compris entre 1 et 10 (figure 2.19). Pour un nombre  $Z$  inférieur à 1, les forces liées à la viscosité de l'encre sont trop importantes et empêchent la génération d'une goutte en sortie de buse. A l'inverse lorsque ce nombre est supérieur à 10, les forces liées à la tension de surface deviennent trop importantes et le filament formé après éjection ne se rétracte pas de manière à former une goutte unitaire. Il y a alors l'apparition de gouttes satellites.

On distingue les gouttes satellites rapides et les gouttes satellites lentes. Les satellites rapides apparaissent lors de vitesses d'éjection trop élevées et proviennent d'une séparation d'une partie du fluide à l'avant de la goutte principale comme présenté sur la figure 2.17.

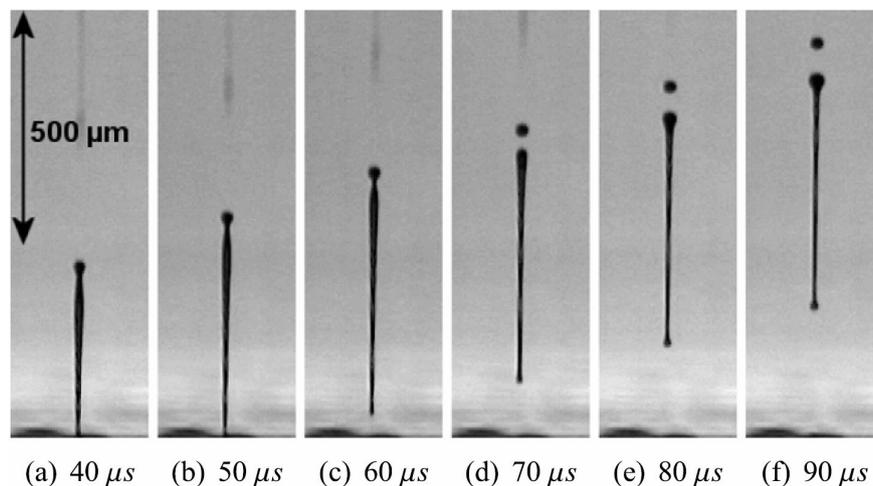


FIGURE 2.17: Gouttes satellites rapides [86]

A l'inverse, les gouttes satellites lentes apparaissent derrière la goutte principale. Leur formation provient d'une mauvaise rétractation de la queue de la goutte principale due à une tension de surface trop élevée. La queue de la goutte principale se rétracte en une ou plusieurs gouttes de volume inférieur à la goutte principale (figure 2.18).

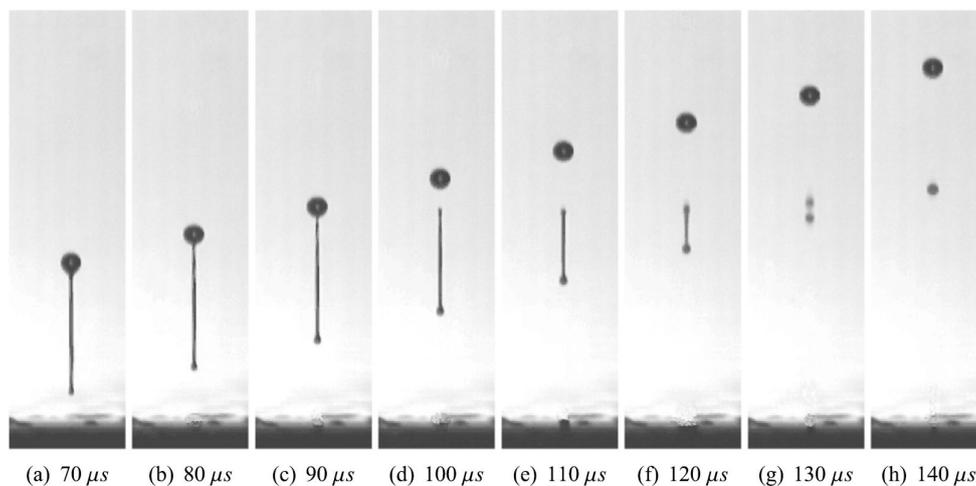


FIGURE 2.18: Gouttes satellites lentes [86]

Dans le travail de Kuscer *et al.*, reporté à la figure 2.19, on observe aisément l'incidence de la présence de gouttes satellites et du coefficient  $Z$  sur la qualité finale de l'imprimé. Pour des dispersions de nanoparticules de  $TiO_2$  dans l'eau à 10% massique, différents taux de glycerol sont ajoutés de manière à ajuster la valeur de  $Z$  de 14 à 5. Pour les nombres  $Z$  élevés, on observe bien des gouttes satellites, ce qui est cohérent avec un phénomène d'éjection dominé par la tension de surface. Les gouttes sont alors multiples et la qualité de l'imprimé en est dégradée.

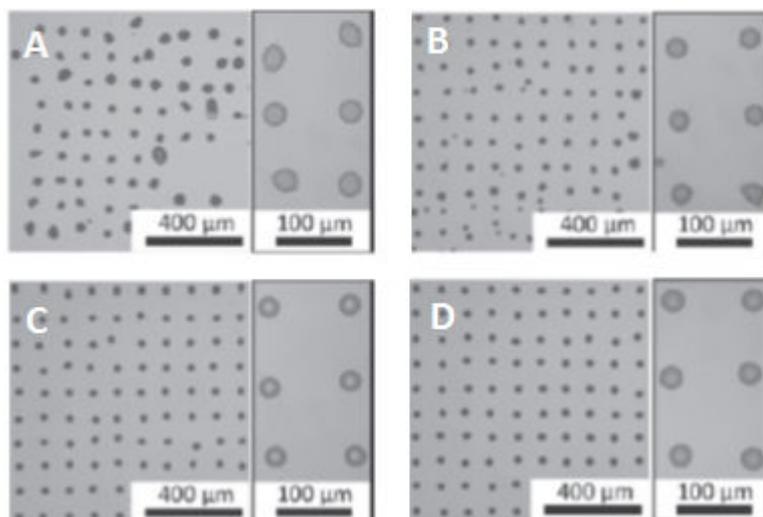


FIGURE 2.19: Dépôts jet d'encre de dispersions de  $\text{TiO}_2$  dans des mélanges eau/glycerol dont les valeurs associées de  $Z$  sont 14 (a), 11 (b), 9 (c), 5 (d) [108]

### 2.2.3 Contraintes imposées par le photovoltaïque en couche mince

Compte tenu des informations données dans ce chapitre et au cours du chapitre 1, il est possible d'établir les spécifications associées au mode de dépôt qui seront développées durant ce travail. Ces spécifications portent sur le procédé de dépôt et sur l'encre qui sera formulée. Pour rappel, ce travail se basera sur des nanoparticules. Les spécifications portant sur le procédé de dépôt sont diverses. Compte tenu du support majoritairement utilisé pour les cellules CIGS et CZTS, c'est-à-dire un verre sodocalcique recouvert de molybdène servant de contact arrière et de l'épaisseur finale déposée, le choix du procédé de dépôt est restreint. Si les procédés d'enduction sont encore tous envisageables, une majorité des procédés d'impression décrits précédemment sont hors-jeu. La flexographie n'est pas envisageable puisqu'elle n'est pas assez précise en termes d'épaisseur déposée. L'héliogravure n'est pas envisageable puisque son procédé requiert un support compressible, l'offset n'est pas envisageable puisque ses encres requièrent des distillats pétroliers ou résines qui génèreront beaucoup de pollution organique dans la couche. La sérigraphie et le jet d'encre restent des procédés d'impression pertinents. Pour les procédés d'enduction, en tenant compte d'un potentiel développement à grande échelle du procédé de dépôt, seuls les procédés de spray, doctor blading et slot die restent pertinents. Les spécifications du photovoltaïque se répercutent également sur la formulation de l'encre. Quel que soit le procédé choisi, le séchage de l'encre ne se fera pas par absorption du solvant par le support, par oxydo-polymérisation ou photo-polymérisation. De plus l'encre ne pourra pas contenir de liant, espèce polymérique permettant de promouvoir l'accroche au support et de limiter la fissuration au séchage. En effet tous ces éléments polymériques sont susceptibles d'apporter des pollutions organiques dans la couche finale et de détériorer le

rendement des cellules imprimées. Pour la même raison, la stabilisation colloïdale des nanoparticules dans l'encre sera compliquée, les additifs commerciaux à base de polymères et utilisant les répulsions stérique ou électrostérique ne pourront pas être utilisés. La stabilisation colloïdale dans l'encre ne pourra s'effectuer que par répulsion électrostatique ou par blocage d'adhésion des particules par l'adsorption de ligands. Ligands qui peuvent potentiellement apporter une pollution organique mais qui sont dégradables aux températures de travail du CIGS et CZTS.

## Conclusion du chapitre 2

Malgré un très grand nombre de techniques de dépôts existantes, très peu remplissent toutes les exigences du dépôt à faibles coûts de CZTS. Dans le cas des procédés d'enduction, peu sont développables à grande échelle étant donné qu'ils servent avant tout à la preuve de concept en laboratoire. Quant aux techniques d'impression, permettant d'imprimer des motifs, elles nécessitent toutes un type d'encre particulier et ne sont parfois pas assez précises pour le dépôt de couche mince. La stabilisation colloïdale et le contrôle des propriétés physico-chimiques en s'interdisant l'utilisation d'additifs de type polymère sera un des défis de ce travail. Compte tenu de toutes les recommandations précédentes, cinq procédés restent pertinents : la sérigraphie, le jet d'encre, le "spray", le "doctor blading" et le "slot die coating". De manière à travailler sur des encres aux propriétés similaires, deux procédés seront étudiés : le spray et le jet d'encre. Le slot die nécessite des propriétés similaires au jet d'encre, il ne sera pas abordé, de même que le doctor blading et la sérigraphie qui nécessitent des encres visqueuses qui risquent d'être source de pollutions organiques.

# Chapitre 3

## Protocoles expérimentaux et méthodes d'analyses

### Introduction

Ce chapitre présente l'ensemble des protocoles mis en œuvre ainsi que les techniques de caractérisation utilisées à chaque étape du procédé. Dans un premiers temps, les différentes synthèses réalisées par micro-ondes sont présentées, suivies par les méthodes de caractérisations de nanoparticules. Les procédés de dépôts et de séchage sont présentés avec leurs paramètres de mise en œuvre. Pour finir, le recuit de cristallisation est détaillé ainsi que l'ensemble des caractérisations des matériaux obtenus.

### 3.1 Protocoles de synthèse et de caractérisation de nanoparticules

Cette section récapitule tous les protocoles expérimentaux développés au cours de ce travail à l'aide du dispositif de traitement thermique micro-ondes. Il s'agit de synthèse de nanoparticules mais aussi de la fonctionnalisation de leur surface. L'intégralité des protocoles de synthèse et de fonctionnalisation ont été développés et optimisés au cours de ce travail, en collaboration avec Caroline Chubilleau et Aurore Marcellini.

#### 3.1.1 Synthèses micro-ondes en autoclave

##### 3.1.1.1 Protocole "acétates et acide mercapto-acétique"

Dans un premier bécher, 1 mmol de  $\text{SnCl}_4$  soit 0.117 mL sont dissous dans 0.9 mL d'une solution de HCl à 37 % massique. Des cristaux transparents se forment lors du mélange

puis se dissolvent en quelques minutes. Dans un autre bécher, une seconde solution est préparée à partir de 4 mmol de  $\text{Na}_2\text{S}$  dissous dans 16 mL d'eau distillée. Une troisième solution est préparée à partir de 2 mmol d'acétate de cuivre et 1 mmol d'acétate de zinc dissous dans 15 mL d'eau distillée.

Les solutions contenant les précurseurs métalliques sont mélangées, la solution résultant du mélange présente un pH inférieur à 0.5. Ensuite 10 mmol d'acide mercapto-acétique (MAA), soit 0.705 mL, sont ajoutés goutte à goutte à cette solution. Un précipité violet se forme, la solution devient jaune orangé en quelques minutes. Le pH de la solution est ensuite ajusté à 6 à l'aide d'une solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  de concentration 1 mol/L. Enfin, la solution de  $\text{Na}_2\text{S}$  est ajoutée. La solution résultante est marron et d'un pH de 8.4. La solution est placée dans un autoclave en PTFE (figure 3.1) et portée à ébullition à l'aide d'un traitement micro-ondes de 1500 W appliqué pendant 60 secondes.

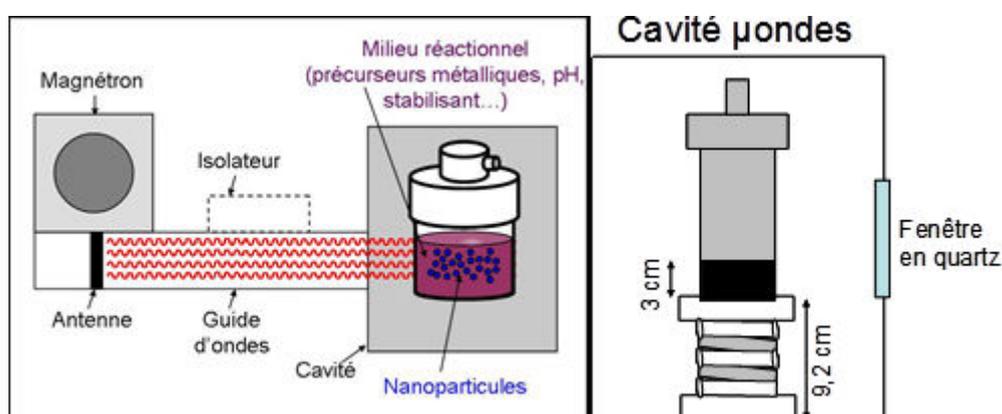


FIGURE 3.1: Schéma de la synthèse micro-ondes en autoclave

Le volume de la solution après traitement micro-ondes est ajusté à 45 mL par ajout d'éthanol. Cette solution est centrifugée à 6000 tours/min pendant 5 minutes. Après élimination du surnageant, deux autres lavages sont effectués dans un mélange de 10 mL d'eau et 35 mL d'éthanol.

### 3.1.1.2 Protocole "éthylène diamine et acétates"

Dans un premier temps 2.5 mmol de  $\text{SnCl}_4$  sont dissous dans 25 mmol d'éthylène diamine (EN) et 10 mL d'eau distillée. La solution obtenue après agitation est jaune clair.

Dans une seconde solution sont ajoutés 5 mmol d'acétate de cuivre dans 10 mL d'eau distillée et 2.5 mmol d'acétate de zinc dans 10 mL d'eau distillée. Le mélange final présente une couleur bleu foncé caractéristique des complexes amines-cuivre. Le pH de la solution est alors de 8.5.

3.5 mL d'une solution de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  à 20 % massique, soit 4 mmol de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , sont ajoutés au mélange final. Le traitement micro-ondes suivi des lavages des nanoparticules est identique au protocole 3.1.1.1.

### 3.1.1.3 Protocole "éthylène diamine chlorure"

Ce protocole est identique au protocole précédent, excepté pour les précurseurs de cuivre et de zinc, qui sont alors des sels chlorés. Dans un premier temps, 2.5 mmol de  $\text{SnCl}_4$  sont dissous dans 25 mmol d'éthylène diamine et 10 mL d'eau distillée. La solution obtenue après agitation est jaune clair.

Dans une seconde solution sont ajoutés 5 mmol de chlorure de cuivre dans 10 mL d'eau distillée et 25 mmol de chlorure de zinc dans 10 mL d'eau distillée. Le mélange final présente une couleur bleu foncé caractéristique des complexes amines-cuivre. Le pH de la solution est alors de 8.5.

3.5 mL d'une solution de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  à 20 % massique, soit 4 mmol de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , sont ajoutés au mélange final. Le traitement micro-ondes suivi des lavages des nanoparticules est identique au protocole 3.1.1.1.

### 3.1.1.4 Protocole "thiourée"

Dans un premier temps 2.5 mmol de  $\text{SnCl}_4$  sont dissous dans 10 mmol de thiourée soit 0.76 g et 10 mL d'eau distillée. La solution obtenue est translucide.

Deux autres solutions sont préparées à partir de 5 mmol de chlorure de cuivre dans 10 mL d'eau distillée et 2.5 mmol de chlorure de zinc dans 10 mL d'eau distillée. Ces deux solutions sont ensuite mélangées. La solution résultante présente une couleur bleutée. La solution de chlorure d'étain et thiourée est ajoutée goutte à goutte dans la solution de précurseur de cuivre et zinc sous agitation. Un complexe blanc et pâteux se forme.

3.5 mL d'une solution de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  à 20 % massique, soit 4 mmol de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , sont ajoutés au mélange final. Le pH de la solution résultante est ajusté à 9 à l'aide d'une solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 1 mol/L.

Le traitement micro-ondes suivi des lavages des nanoparticules est identique au protocole 3.1.1.1.

## 3.1.2 Synthèse micro-ondes continue

Ce protocole de synthèse est dédié à la fabrication à plus grande échelle de nanoparticules. Les solutions de précurseurs contiennent la même concentration de réactifs que dans le

protocole 3.1.1.1 mais celles-ci sont utilisées dans des volumes de solution dix fois plus importants.

Dans une première solution de 12 mL d'HCl à 37 % massique, 2.96 g de chlorure d'étain (IV) (soit 11.4 mmol) sont dissous après avoir été prélevés à la seringue. De manière similaire au protocole en autoclave des cristaux blancs se forment et se dissolvent en quelques minutes.

Une seconde solution est préparée à partir de 200 mL d'eau distillée dans laquelle sont dissous : 4.13 g d'acétate de cuivre (soit 22.8 mmol) et 2.50 g d'acétate de zinc dihydraté (soit 11.4 mmol).

Les deux solutions sont mélangées. La solution résultante est identique à celle obtenue lors du protocole batch après le mélange des solutions de précurseurs métalliques : la solution est translucide et présente un pH inférieur à 0.5.

15.72 g de MAA (soit 170.7 mmol) sont ajoutés goutte à goutte dans la solution de précurseurs métalliques. Le comportement de la solution est identique à celui observé dans le protocole en autoclave. Un précipité violet se forme, puis la solution devient jaune orangé en quelques minutes.

Le pH de la solution est ensuite ajusté à 6 à l'aide d'une solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 1 mol/L. La solution est jaune clair.

Une troisième solution est préparée en dissolvant 3.55 g de  $\text{Na}_2\text{S}$  (soit 45.5 mmol) dans 200 mL d'eau distillée. Cette solution est ensuite ajoutée au mélange de précurseurs. Le mélange final est marron et d'un pH de 8.4.

Le montage du traitement thermique micro-ondes diffère du protocole en autoclave comme le présente la figure 3.2. La solution de précurseurs est véhiculée dans la cavité de traitement micro-ondes dans un serpentin en PTFE. Le débit est de 18.4 mL par minute pour permettre un temps de séjour des particules sous traitement micro-ondes de cinq minutes. Le réacteur micro-ondes délivre une puissance continue de 500 W.

Le flacon dans lequel est récupérée la solution après traitement est plongé dans un bain d'eau glacée pour stopper la croissance des nanoparticules après le traitement thermique.

Un protocole de synthèse continue génère 11 fois plus de matière qu'un protocole en autoclave. Soit 11 tubes de 35 mL de solution. Individuellement, les solutions contenues dans ces tubes subissent les mêmes lavages que ceux prévus pour le protocole en autoclave.

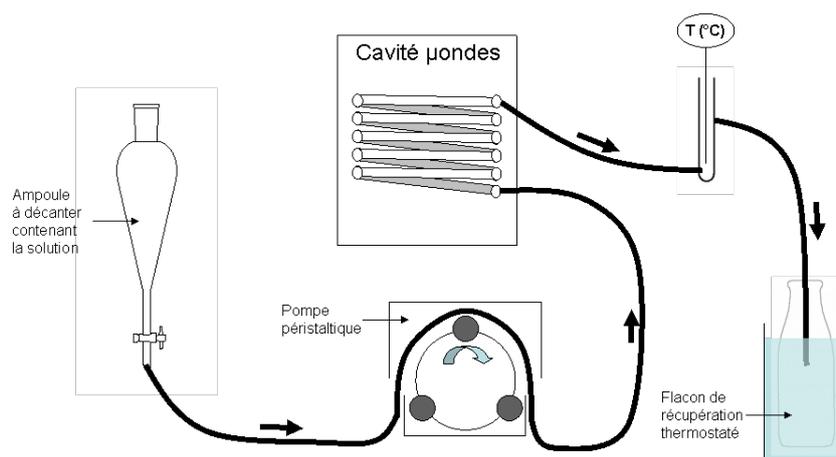


FIGURE 3.2: Schéma du montage de synthèse micro-ondes en continu

### 3.1.3 Stabilisation

Après synthèse et lavages, les nanoparticules peuvent être fonctionnalisées de manière à accroître leur stabilité dans des solvants choisis.

#### 3.1.3.1 Stabilisation par le dodecanethiol

Le protocole est ici décrit pour une solution de 35 mL de nanoparticules obtenues après synthèse et lavages.

5 mL de dodecanethiol sont ajoutés à la solution sous agitation, un aspect grumeleux est obtenu. Puis 10 mL d'acétone sont ajoutés. Cette solution de 45 mL est centrifugée à 6000 tours/min pendant 5 minutes. Le surnageant limpide est éliminé.

5 mL de dodecanethiol sont ajoutés aux particules centrifugées et le mélange est placé sous agitation. Un mélange grumeleux est à nouveau obtenu. Le volume de la solution est complété à 45 mL par de l'acétone et le mélange est à nouveau centrifugé à 6000 tours/min pendant 5 minutes. Le surnageant limpide est éliminé.

Les particules ainsi obtenues sont redispersées dans 35 mL de dodecanethiol et placées sous agitation pendant 1h30.

La dispersion est ensuite traitée par micro-ondes pendant 5 minutes à une puissance de 800W. Après traitement thermique, le volume de la dispersion est complété à 45 mL par de l'acétone puis celle-ci est centrifugée à 8000 tours/min pendant 5 minutes. Un surnageant marron est éliminé et les particules sont alors dispersées dans le solvant choisi pour la suite de l'étude.

### 3.1.3.2 Stabilisation par le dodécyle pyrrolidone

Le protocole est plus simple pour cette stabilisation. Le protocole est ici décrit pour une solution de 35 mL de nanoparticules obtenue après synthèse et lavages.

La dispersion de particules est centrifugée à 6000 tours/min pendant 5 minutes. Les particules sont redispersées dans 35 mL de dodécyle pyrrolidone. La dispersion est placée sous agitation pendant 5 minutes.

Un traitement micro-ondes à une puissance de 800W est appliqué pendant 220s en mode ON/OFF (20s de traitement suivies de 5s de pause, le tout répété 9 fois).

Le volume de la dispersion obtenue est complété à 45 mL avec de l'éthanol puis celle-ci est centrifugée à 8000 tours/min pendant 5 minutes. Le surnageant marron est éliminé et les particules peuvent être redispersées dans le solvant choisi.

### 3.1.3.3 Purification

Les particules peuvent nécessiter une purification en voie liquide. Son protocole est établi pour un gramme de nanoparticules, soit la quantité de nanoparticules préparée par tous les protocoles en autoclave décrits précédemment.

Après les lavages décrits à la fin de chaque synthèse effectuée en autoclave, les particules sont redispersées dans 35 mL de pyrrolidone. Cette dispersion est placée dans un autoclave PTFE et est portée à ébullition et sous pression par un traitement micro-ondes à une puissance de 1500W pendant 1 minute. Après traitement, l'autoclave est immédiatement plongé dans un bain d'eau glacée et dépressurisé.

La dispersion de 35 mL est répartie dans deux tubes de centrifugeuse. Le volume de chaque dispersion est complété à 45 mL à l'aide d'une solution concentrée de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  à 20 % massique. Les deux dispersions sont centrifugées à 8000 tours/min pendant 5 minutes. Le surnageant orangé est éliminé.

Les particules subissent ensuite les mêmes lavages avec des solutions de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  à 5 % massique. Elles sont ensuite redispersées dans le solvant choisi.

### 3.1.4 Caractérisations des nanoparticules et dispersions

Cette section présente l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées sur les nanoparticules ainsi que les dispersions colloïdales.

### 3.1.4.1 Diffraction dynamique de la lumière

La diffraction dynamique de la lumière est une technique de mesure permettant de caractériser la taille et la répartition des particules dispersées dans un fluide. En effet, la diffusion de la lumière par des particules soumises au mouvement brownien est modélisée par l'équation de Stokes-Einstein. Plus précisément, le taux de fluctuation de signal est lié au coefficient de diffusion des éléments dispersés [109].

$$D_h = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_t} \quad (3.1)$$

où :

- $D_h$  (m) représente le diamètre hydrodynamique (il nous informe sur la taille de la particule)
- $D_t$  ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) est le coefficient de diffusion transversal
- $k_B$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ) est la constante de Boltzmann
- $T$  (K) est la température
- $\eta$  ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ) est la viscosité

Dans ce travail, un Zêtasizer de la marque Malvern mesure le coefficient de diffusion transversal via la diffusion d'un laser à 632 nm par la dispersion.

### 3.1.4.2 Potentiel Zêta

Cette mesure s'effectue également sur le Zêtasizer de la marque Malvern. Elle donne une information sur le potentiel de surface des nanoparticules en solution.

Dans un solvant possédant une constante diélectrique, c'est-à-dire permettant la présence de charges surfaciques pour les particules qui y sont dispersées, les espèces ioniques adsorbées à la surface de ces particules se répartissent en plusieurs couches. La couche d'ions fixes, fortement liés à la particule est appelée la couche de Stern. Lorsque l'on applique une tension aux bornes d'électrodes plongées dans la dispersion, les particules se déplacent vers l'électrode chargée de manière opposée. Les particules se déplacent avec leurs couches de Stern ainsi qu'avec une partie des ions non liés à la particule. Le potentiel mesuré au niveau de ces ions en particulier est appelé potentiel Zêta. Ces différents potentiels sont présentés à la figure 3.3.

Le potentiel Zêta représente la stabilité d'une dispersion : au delà de 45mV en valeur absolue, la dispersion est considérée stable dans le temps [110]. Le potentiel Zêta est dépendant du pH, en solution aqueuse, et plus généralement de la concentration en ions. Ainsi il est indispensable de signaler le pH auquel est effectuée la mesure.

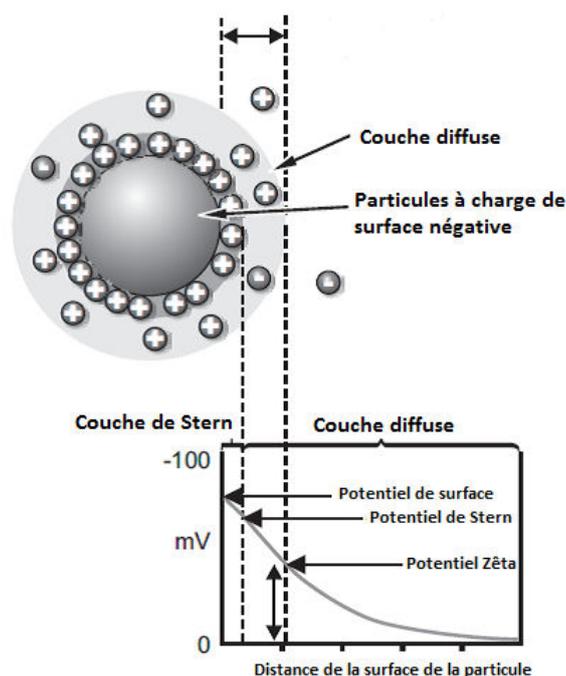


FIGURE 3.3: Illustration des différents potentiels présents à la surface d'une particule solvatée

### 3.1.4.3 Couplage induit par haute fréquence-spectroscopie de masse

L'ICP-MS ou couplage induit par haute fréquence-spectroscopie de masse est la technique la plus précise utilisée dans ce travail pour mesurer la composition élémentaire des nanoparticules. L'ICP-MS est une méthode d'analyse utilisée pour détecter les traces d'éléments dans un milieu, c'est-à-dire pour des concentrations de l'ordre de quelques ppb (partie par milliard). L'échantillon se présente sous la forme d'une solution à analyser. Cette solution est nébulisée à l'aide d'un gaz vecteur, dans le cas présent, de l'argon, dans une torche plasma qui a pour rôle d'ioniser sous forme d'ions mono-atomiques toutes les espèces de la solution. Les ions sont alors discriminés en masse et en nombre par le spectromètre de masse [111].

Le temps de mesure peut varier d'une demi-journée à une journée complète selon le nombre d'échantillons. L'appareil est étalonné à chaque nouvelle série de mesures. L'ICP-MS est une technique de mesure destructrice, elle nécessite que l'échantillon soit totalement dissous par une solution acide. Le protocole de cette dissolution est décrit ci-dessous.

20 mg de nanoparticules sont prélevés et dissous par un ajout successif de 2.5 mL d' $H_2SO_4$  à 95 % massique, 2.5 mL de  $HNO_3$  à 65 % massique et 5 mL de HCl à 35 % massique. La solution est laissée à dégazer pendant une nuit. Puis elle est placée dans un autoclave en PTFE et chauffée sous une puissance micro-ondes de 800 W pendant 30 minutes.

Finalement, la solution est diluée dans une matrice de 0.65 % massique de  $\text{HNO}_3$  avant d'être caractérisée.

L'analyse ICP-MS dure environ une journée. C'est une technique précise et reproductible. Pour une analyse plus rapide de la composition des poudres, une analyse EDX (présentée en paragraphe 3.6.2) peut également être faite.

#### 3.1.4.4 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette analyse peut se faire sous atmosphère inerte, pour analyser des phénomènes comme la décomposition ou la déshydratation d'un échantillon, ou sous atmosphère réactive.

L'analyse de calorimétrie différentielle (DSC) est effectuée en parallèle de l'analyse ATG. Elle permet de mettre en évidence des phénomènes endothermiques ou exothermiques par l'analyse des flux de chaleur au niveau de l'échantillon.

L'analyse s'effectue sur un appareil Labsysevo de la marque Setaram. L'échantillon est chauffé avec une rampe de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  sous un flux d'argon de  $20\text{ mL}/\text{min}$ .

L'analyse ATG permet notamment de mettre en évidence la quantité de matière organique décomposable présente dans les particules et sa température de décomposition.

#### 3.1.4.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FT-IR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'identifier les composants organiques présents avec les particules. La spectroscopie d'absorption infrarouge est une méthode d'analyse permettant de sonder les niveaux vibrationnels d'une molécule ou composé chimique [112]. Contrairement aux spectroscopies de rayons X ou UV qui mettent en jeu respectivement des transitions d'électrons de coeurs proches du noyau et d'électrons de valence responsables des liaisons chimiques ou du gap d'un semi-conducteur, la spectroscopie infrarouge sonde les niveaux vibrationnels et rotationnels de la molécule ou du cristal observé. On caractérise ici l'onde du faisceau incident par son nombre d'onde ( $\frac{1}{\lambda}$ ) en  $\text{cm}^{-1}$ . Toute liaison chimique peut être considérée comme un dipôle oscillant, si la fréquence du photon infrarouge correspond à la fréquence d'oscillation du dipôle, le photon est absorbé. Le spectre de fréquences concernées comprend les nombres d'ondes de  $400$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ . L'analyse s'effectue sur une pastille de KBr contenant 0.5 % massique de particules à l'aide d'un spectromètre Vertex 70 FT-IR de la marque Brüker.

## 3.2 Propriétés physico-chimiques des encres et substrats

La connaissance des propriétés physico-chimiques des encres ainsi que du support est impérative avant le dépôt. Celles-ci sont obtenues par les analyses présentées dans les paragraphes suivants.

### 3.2.1 Tension de surface

La mesure de la tension de surface des encres s'obtient par la méthode de l'anneau de Du Nouy. Cette méthode consiste à mesurer la force nécessaire pour arracher hors d'une solution un anneau en alliage Iridium-Platine totalement immergé. La force observée lors de l'arrachage de l'anneau hors du liquide rapportée au périmètre de l'anneau permet d'obtenir la tension de surface. La mesure s'effectue sur un tensiomètre de la marque Krüss à 25 °C. Trois mesures sont effectuées par échantillon.

### 3.2.2 Mesures de rhéologie

Le comportement rhéologique des encres a été étudié sur un rhéomètre rotatif à vitesse imposée de type MCR 300 et 301 de la marque Anton Paar. Les essais ont été réalisés à une température de 25 °C avec une géométrie à plans parallèles de 50 mm.

L'atmosphère de l'échantillon est saturée en solvant pour éviter son évaporation lors de la mesure.

Dans ces essais, un taux de cisaillement constant est appliqué pendant 200 secondes, de manière à atteindre un régime permanent. Les mesures sont effectuées à différents gradients de cisaillement de 1 à 10000 s<sup>-1</sup> pour obtenir le profil rhéologique complet du fluide mesuré.

### 3.2.3 Énergie de surface

Les phénomènes de mouillabilité sont dominés par les interactions d'énergies de surface. Lorsqu'une goutte de fluide est déposée sur une surface, cette goutte forme un angle caractéristique de la mouillabilité de ce fluide sur cette surface, comme représenté à la figure 3.4.

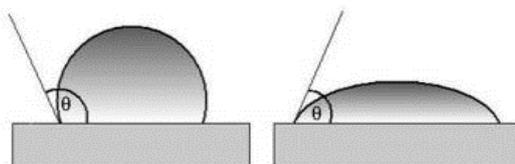


FIGURE 3.4: Angle de contact observé pour une faible mouillabilité (gauche) et une bonne mouillabilité (droite)

L'angle formé par une goutte d'un fluide dépend de ses propriétés de tension de surface mais également des propriétés du support. De manière à caractériser précisément ces interactions, on mesure l'angle formé par une goutte de volume connu sur le substrat à l'aide du montage décrit figure 3.5 .

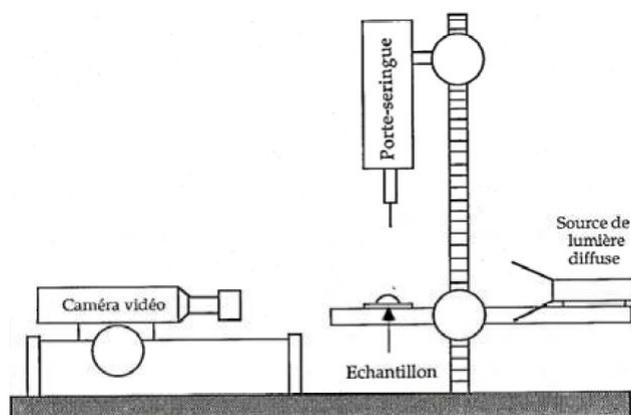


FIGURE 3.5: Schéma du montage de mesure d'angle de contact

Il est possible de calculer l'énergie de surface du solide en mesurant les angles de contact formés par plusieurs liquides sondes et ce notamment grâce au modèle d'Owens-Wendt. Selon ce modèle, l'énergie de surface d'un solide ou d'un liquide se scinde en deux composantes : une composante dispersive ( $\sigma_L^d$ ) et une composante polaire ( $\sigma_L^p$ ) en référence aux interactions à l'origine de cette énergie de surface.

$$\sigma_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\sigma_L^d \sigma_S^d} + 2\sqrt{\sigma_L^p \sigma_S^p} \quad (3.2)$$

$$\text{Avec } \sigma_L = \sigma_L^d + \sigma_L^p \text{ et } \sigma_S = \sigma_S^d + \sigma_S^p \quad (3.3)$$

Au cours de ce travail, 3 liquides sondes sont utilisés, leurs propriétés sont décrites dans le tableau 3.1.

TABLE 3.1: Propriétés des trois liquides sondes utilisés pour les mesures d'angle de contact

Fluides	$\sigma_L$ (mN/m)	$\sigma_L^d$ (mN/m)	$\sigma_L^p$ (mN/m)
Ethylène glycol	48.3	29.3	19.0
$\alpha$ bormonaphtalène	44.4	44.4	0
Diiodométhane	50.8	48.5	2.3

Les résultats d'angles de contact sont ensuite tracés selon  $X = \sqrt{\frac{\sigma_L^p}{\sigma_L^d}}$  et  $Y = \sigma_L \frac{1 + \cos \theta}{2\sqrt{\sigma_L^d}}$

La régression linéaire des résultats ainsi tracés donne une droite d'équation  $Y = AX + B$  où  $A$  est la racine carrée de  $\sigma_S^p$  et  $B$  la racine carrée de  $\sigma_S^d$ . L'ensemble des mesures est effectué sur un goniomètre SCA 20 de Dataphysics avec des gouttes de fluide de 10  $\mu\text{L}$ .

### 3.3 Protocoles de dépôts

#### 3.3.1 Jet d'encre

L'imprimante jet d'encre utilisée dans ce travail est une imprimante DOD à excitation piézoélectrique.

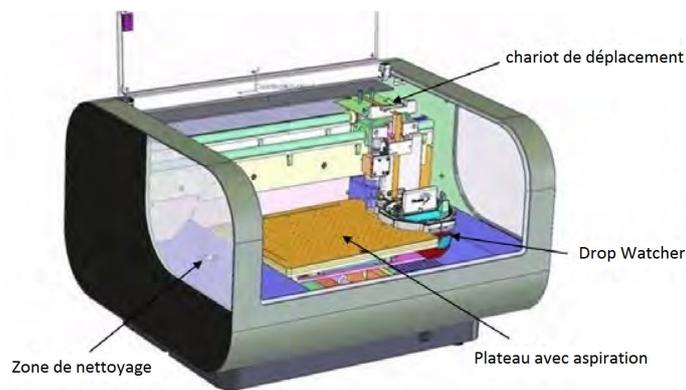


FIGURE 3.6: Imprimante Dimatix

L'imprimante est une Dimatix DMP 2800 de la marque Fujifilm (figure 3.6). Cette imprimante de laboratoire utilise des têtes d'éjection jetables composées d'une cartouche à remplir par l'encre et d'un groupe de 16 buses d'éjection fixées sur cette cartouche (figure 3.7). L'imprimante est composée d'un plateau mobile avec aspiration pour fixer le substrat, d'un poste de purge des buses et d'un dispositif de visualisation des gouttes

appelé drop watcher. Ce drop watcher fait appel à une camera stroboscopique puisque les gouttes sont éjectées à des fréquences de plusieurs kHz. Pour un dépôt, une cartouche jetable est remplie avec 1.5 mL d'encre.

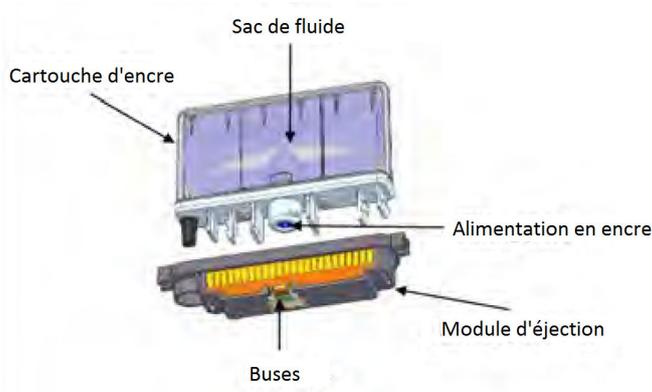


FIGURE 3.7: Cartouche et têtes d'éjection Dimatix

Via le logiciel de contrôle de l'imprimante Dimatix, il est possible de contrôler différents paramètres :

- le nombre de buses en fonctionnement
- la température du fluide (de température ambiante à 70 °C)
- le voltage appliqué au signal électrique de chaque buse de manière indépendante
- la forme d'onde du signal électrique appliqué aux buses
- les cycles de purges opérés avant et/ou pendant l'impression
- la fréquence d'éjection de 1 à 80 kHz

Le drop watcher permet à la fois de vérifier l'éjection de gouttes par chacune des buses mais également d'évaluer la vitesse et le volume de gouttes éjectées par chaque buse (figure 3.8). En modifiant le voltage appliqué indépendamment à chacune des buses, on obtient une répartition de vitesse homogène sur l'ensemble de la tête d'impression.

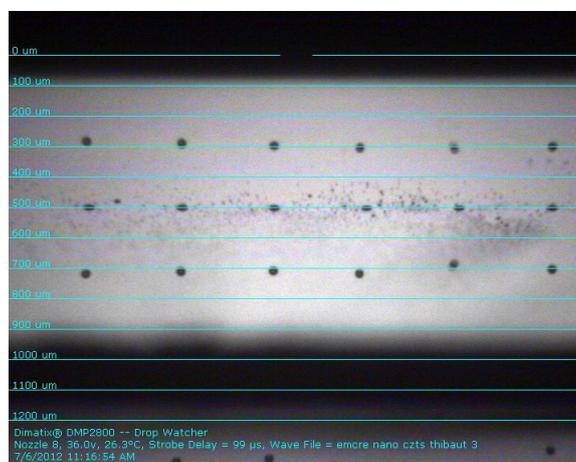


FIGURE 3.8: Observation des gouttes lors de l'impression jet d'encre

Le diamètre de buse est de  $21.5\ \mu\text{m}$ , ce qui permet l'éjection de gouttes d'un volume d'environ  $10\ \text{pL}$  selon le fournisseur. Les gouttes une fois déposées donnent lieu à des points dont le diamètre varie avec les interactions encre/substrat mais sont de l'ordre de  $40\ \mu\text{m}$  selon ce même fournisseur. Il existe un autre paramètre d'impression primordial qui n'est pas conditionné par les paramètres précédents, il s'agit de la résolution. La résolution d'une impression s'exprime en dpi pour "dot per inch", il s'agit du nombre de points d'impression déposés par unité de longueur. Plus ce nombre est important, plus l'impression sera de qualité. Sur l'imprimante dimatix, la résolution est modulée par l'angle entre la tête d'impression et le sens d'impression (figure 3.9).

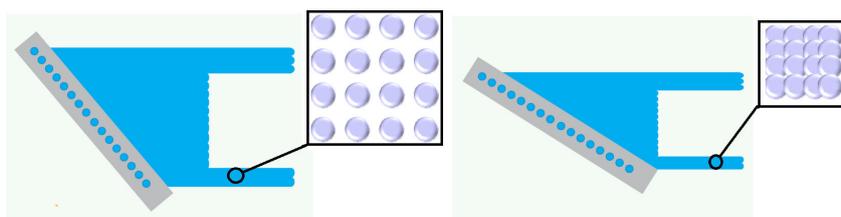


FIGURE 3.9: Variation de résolution avec l'angle de la tête d'impression

Comme l'espacement entre les buses est de  $254\ \mu\text{m}$ , la résolution minimale est de 100 dpi. Cette résolution est obtenue avec une tête d'impression perpendiculaire au sens d'impression. Pour augmenter la résolution, l'imprimante Dimatix possède un système de rotation de la tête d'impression muni d'un vernier pour contrôler l'angle de rotation (figure 3.10).

La résolution maximale est obtenue pour un angle de  $5^\circ$  ce qui correspond à une résolution de 5400 dpi.

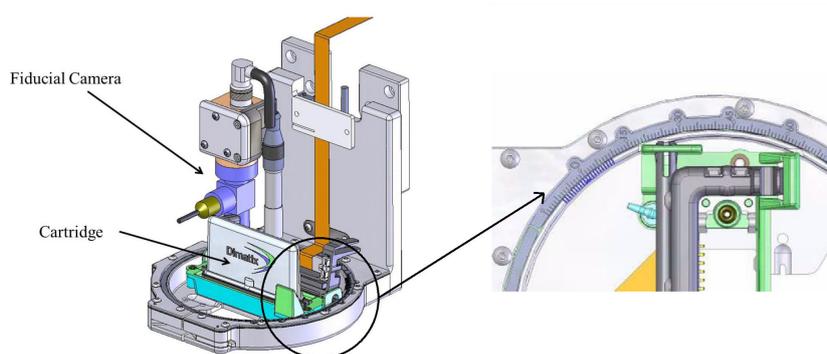


FIGURE 3.10: Vernier de réglage de la résolution d'impression sur l'imprimante Dimatix

Comme le diamètre des points ne change pas avec la résolution, il existe une résolution à partir de laquelle ceux-ci se superposent (figure 3.9). Modifier la résolution permet aisément de moduler la quantité d'encre déposée par unité de surface.

### 3.3.2 Spray

Dans le cas de ce travail, un montage de dépôt a été fabriqué à partir d'un aérographe de la marque Colani présenté figure 3.11.



FIGURE 3.11: Aérographe Colani

Le montage expérimental consiste en une arrivée d'air comprimé à une pression de 2 bar, un support pour maintenir l'échantillon à la verticale pendant le dépôt. La buse de spray présente un diamètre de 0.2 mm. L'échantillon est placé à 20 cm de la buse de spray lors du dépôt et 1 mL d'encre est utilisé par dépôt. Après dépôt, l'échantillon est séché de manière identique au dépôt jet d'encre.

## 3.4 Séchage

Trois dispositifs de séchage ont été utilisés dans ce travail :

1. Le séchage sur plaque chauffante permet de porter l'échantillon immédiatement à la température souhaitée comprise entre 50 et 250 °C. Le séchage sur plaque chauffante se déroule sous air sans contrôle de la pression environnante. C'est néanmoins le séchage le plus rapide.
2. Le séchage en four Buchi (figure 3.12) permet de sécher sous vide l'échantillon jusqu'à 300 °C. Le four est muni d'une pompe péristaltique qui permet de maîtriser le vide appliqué lors de séchage entre 1000 et 20 mbar.



FIGURE 3.12: Four Buchi (gauche) et sa pompe péristaltique (droite)

3. Pour sécher les dépôts à des températures supérieures à  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ou sous atmosphère contrôlée, un four tubulaire Nabertherm a été utilisé. Il permet de sécher sous un flux d'argon ou d'argon hydrogéné (2 %). Le flux de gaz est de  $75\text{ L/h}$ . La température maximale est de  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



FIGURE 3.13: Four tubulaire Nabertherm

Le séchage a pour but d'éliminer les composants organiques de la couche mince déposée. Un recuit sous atmosphère de soufre permet de cristalliser le matériau.

### 3.5 Recuit sous atmosphère de soufre

Le recuit de cristallisation s'effectue dans un four sous atmosphère de soufre. Le four utilisé est un four RTP (Rapid Thermal Processing) qui consiste en un tube en quartz isolant une boîte graphite sous atmosphère d'azote. La boîte graphite est chauffée par le rayonnement de lampes infrarouges placées au-dessus et en dessous de la boîte graphite. La température de la boîte graphite est contrôlée par un thermocouple (figure 3.14) néanmoins des thermocouples additionnels peuvent être ajoutés pour calibrer très précisément le four.



FIGURE 3.14: Dispositif de recuit sous atmosphère de soufre

Comme on peut le voir à la figure 3.15, les rampes de montée en température et de refroidissement ne sont pas linéaires lors d'une utilisation à pleine puissance du four. La température maximale est de 540 °C.

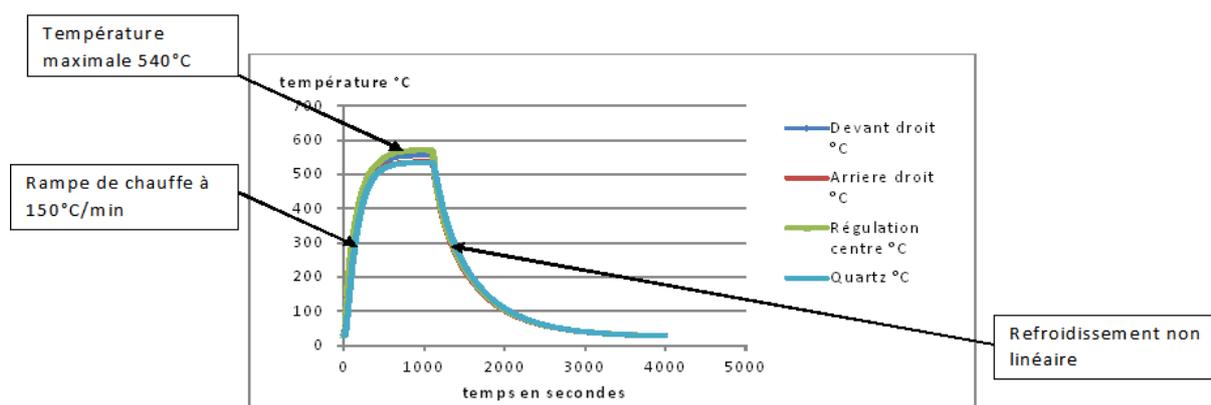


FIGURE 3.15: Comportement du four à pleine puissance et sans régulation

Pour que le procédé de recuit sous atmosphère de soufre soit reproductible, l'ensemble des recuits suit la même procédure. La rampe de chauffe est de 150 °C/min sauf les 40 derniers degrés au cours desquels la rampe de chauffe est de 20 °C/min. La rampe de refroidissement est fixée à 30 °C/min. 25 mg de soufre sont disposés à côté de l'échantillon à recuire dans la boîte graphite. Pour assurer une pression partielle de soufre suffisamment élevée tout au long du recuit, une cloche en quartz est ajoutée sur la boîte graphite (figure 3.14).

## 3.6 Caractérisation des couches

Une fois les couches minces cristallisées, celles-ci sont caractérisées pour identifier les éléments qui les composent et leur cristallinité. Dans tous les appareils de microscopie électronique, l'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons dans une enceinte sous vide secondaire.

### 3.6.1 Microscopie électronique

La microscopie électronique à balayage (Scanning Electron Microscopy) est une méthode d'analyse puissante pour déterminer l'état de surface des couches minces imprimées. Selon la configuration de l'appareil, elle peut permettre de discerner des objets de tailles nanométriques, d'identifier la topologie de la surface observée et parfois d'avoir une information sur la composition des éléments chimiques constitutifs de l'objet observé. Dans tous les appareils de microscopie électronique, l'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons dans une enceinte sous vide secondaire. Les caractéristiques du faisceau d'électrons diffèrent selon la technologie d'analyse. Dans un cas les électrons rencontrent une très forte tension d'accélération (de 20 à 120 kV), ce qui leur donne une longueur d'onde associée inférieure au nanomètre et leur permet de traverser la matière. C'est le cas de la microscopie électronique à transmission. Dans un autre, les électrons sont envoyés sous forme d'un pinceau parallèle avec une tension d'accélération plus faible (de 1 à 30 kV), ce faisceau balaye l'échantillon et donne une information sur sa géométrie grâce aux électrons secondaires et rétrodiffusés, il s'agit de la microscopie électronique à balayage.

Lorsque le flux d'électrons, ou électrons primaires, entre en contact avec l'échantillon solide, il se produit plusieurs interactions élastiques ou inélastiques. Ces interactions mènent à des émissions très variées en terme d'énergie. Il y a tout d'abord l'émission électronique rétrodiffusée (BSE en anglais) constituée d'électrons qui ressortent de l'échantillon avec environ la même énergie que les électrons primaires (diffusion élastique par les atomes et inélastiques par les électrons orbitaux de l'échantillon). L'émission d'électrons secondaires de faible énergie (de l'ordre de la dizaine d' eV), provient de nombreux chocs inélastiques. Ces deux flux permettent d'obtenir l'image de l'échantillon avec des contrastes topographiques (électrons secondaires) et en terme de numéro atomique (électrons rétrodiffusés). Le faisceau d'électrons primaires provoque également l'ionisation de nombreux atomes de l'échantillon, ces atomes ionisés se désexcitent via l'émission de photons X dont l'énergie est caractéristique de l'atome responsable de l'émission (paragraphe 3.6.2). La dernière émission est une onde électromagnétique proche du visible, phénomène appelé cathodoluminescence observable uniquement sur les semi-conducteurs et isolants [113].

L'ensemble des électrons primaires restants est évacué vers la masse à laquelle est relié l'échantillon. Si celui-ci n'est pas conducteur, ce courant d'électrons donne lieu à des phénomènes de charge qui dégradent la qualité de l'image observée. Dans ce travail, la

morphologie des couches est observée à l'aide de MEB Hitachi 4000 et 4100 en configuration électrons secondaires. Ponctuellement, un microscope électronique à transmission haute résolution Tecnai OSIRIS a également été utilisé.

### 3.6.2 Spectrométrie d'énergie de dispersion de Rayons X (EDX)

Comme cité dans le paragraphe précédent, la microscopie électronique permet également de faire de l'analyse élémentaire. La composition des échantillons peut être déterminée par spectrométrie d'énergie de dispersion de rayons X, qui se base sur la détection des rayons X ré-émis par l'échantillon.

Sous l'effet du faisceau incident d'électrons dans le MEB, des électrons de cœur des atomes constituant l'échantillon sont arrachés. La relaxation de ces excitations, par remplissage du "trou" par des électrons de niveaux électroniques plus élevés, s'accompagne de l'émission de rayons X (raies  $K_\alpha, L_\alpha \dots$ ). L'énergie des photons réémis est spécifique du matériau irradié et la quantité de photons est liée à la concentration de ce matériau dans l'échantillon.

Dans ce travail, l'analyse EDX se fait sur un MEB Philips XL30 équipé d'une sonde EDX AZTEC Energy X-Max 20 detector d'Oxford Instrument refroidie à l'azote liquide. L'analyse EDX se fait sur les électrons secondaires avec une tension d'accélération de 20 kV.

### 3.6.3 Diffraction des rayons X

Une fois la composition élémentaire déterminée, il est nécessaire d'identifier les phases cristallines présentes. La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation largement répandue pour l'étude des matériaux. Elle permet l'identification des produits cristallisés et ce de manière non destructive. Le principe consiste à bombarder un échantillon sous forme de poudre ou de couche mince avec un faisceau monochromatique de rayons X car leur longueur d'onde est de l'ordre des distances interatomiques dans le cristal, soit de l'ordre de l'angström. Ces rayons X sont alors diffractés par le cristal qui se présente sous la forme de plans réticulaires et agit donc sous la forme d'un réseau à trois dimensions. Les rayons diffractés sont cohérents et peuvent donc interférer. La mesure consiste à évaluer l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle d'incidence. Le diagramme de diffraction observé dépend de plusieurs facteurs. Il dépend notamment du facteur de diffusion de chaque atome irradié (dépendant de son numéro atomique), ainsi que des éléments de symétrie présents dans le cristal changeant la multiplicité du signal diffracté (sous forme d'interférences destructives et constructives). C'est pourquoi la DRX est efficace pour les composés de numéros atomiques supérieurs à 10.

Dans ce travail, le système est composé d'un diffractomètre Brüker D8 Advance (goniomètre en montage  $\theta$ - $2\theta$  équipé d'un détecteur rapide LynxEye et d'un générateur de rayons X Siemens). La source de rayon X est une anticathode au cuivre utilisant la radiation  $K_\alpha$  du cuivre (1,5418 Å), la fente de sortie du tube est de 2 mm et la fente d'entrée du détecteur de 8 mm. L'analyse DRX permet également d'évaluer la taille moyenne des cristallites via la formule de Debye-Scherrer (équation 2), pour des tailles inférieures à 200 nm [114].

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} \quad (3.4)$$

Avec

- $\beta$  la largeur de raie de diffraction après correction de la contribution instrumentale à l'angle  $\theta$
- $D$  (m) la taille des cristallites
- $\lambda$  (m) la longueur d'onde
- $K$  une contante instrumentale

### 3.6.4 Spectroscopie Raman

Dans le cas des k esterites, la DRX n'est pas suffisante pour discriminer la phase  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  du  $\text{Zn}(\text{S},\text{Se})$  ou du  $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_3$ . C'est pourquoi, elle doit être impérativement coupl e à des mesures op r es par spectroscopie Raman. La spectrométrie de diffusion Raman est une technique permettant l'observation des  tats vibrationnels d'une molécule. Lors de l'incidence d'un faisceau monochromatique de lumière visible ou proche du visible sur un matériau dont aucune transition électronique n'est associ e à la longueur d'onde du faisceau incident, celui-ci est majoritairement diffusé de manière élastique, il s'agit du phénomène de diffusion Rayleigh. Cependant, une infime partie du rayonnement est diffus e de manière inélastique, soit avec une énergie plus importante dans le cas de la diffusion Raman anti-Stokes, soit avec une énergie plus faible dans le cas de la diffusion Raman Stokes (figure 3.16).

Les énergies sont exprim es ici en nombre d'onde, le déplacement Raman désigne l'écart de nombre d'onde entre l'excitation et la raie Stokes observ e.

Les analyses Raman sont effectu es avec plusieurs longueurs d'ondes d'excitation : 365 nm et 532 nm sur des spectromètres Raman Horiba Jobin Yvon T64000 et Aramis à l'aide d'un grossissement X100.

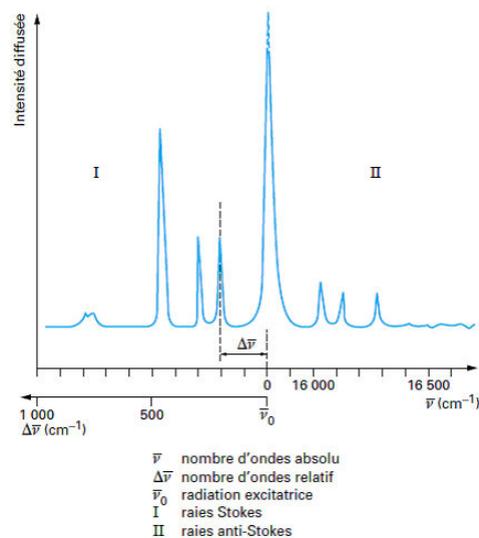


FIGURE 3.16: Diffusions Raman Stokes et Anti-Stokes

L'utilisation de deux longueurs d'onde d'excitation différentes est justifiée par le faible signal Raman des phases de ZnS en excitation visibles [115]. Il est également important de préciser que l'intensité des différents modes Raman du CZTS observés varie avec la longueur d'onde d'excitation (figure 3.17).

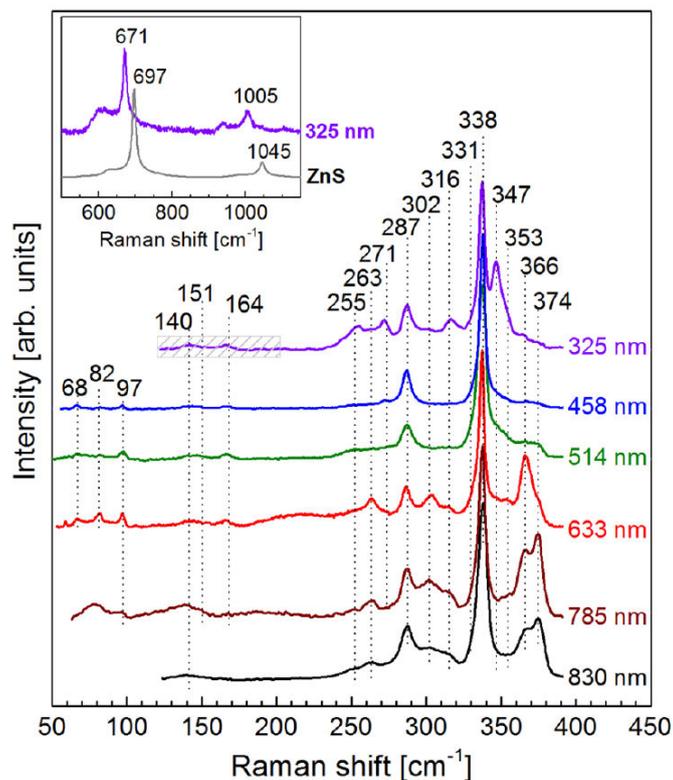


FIGURE 3.17: Diffusions Raman de couches minces CZTS sous différentes longueurs d'onde d'excitation [116]

### 3.6.5 Spectroscopie UV-visible

Pour finir, une fois le matériau identifié, il est nécessaire d'évaluer son comportement optique. Pour cela des mesures d'absorbance sont effectuées sur les échantillons déposés sur lame de verre. Ces mesures sont effectuées sur un spectromètre Shimadzu UV 3100 entre 250 nm et 1100 nm avec une fente de 5 nm.

## Conclusion du chapitre 3

Un ensemble de protocoles de synthèses et de dépôts est présenté dans ce chapitre. Le procédé par micro-ondes est largement exploité dans plusieurs synthèses en autoclave, en réacteur en continu et même après synthèse pour les digestions acides de l'ICP-MS. Plusieurs caractérisations physico-chimiques permettent une formulation précise des encres avant leur dépôt par spray ou jet d'encre. Après séchage et recuit, un ensemble complet de caractérisations permet de mettre en évidence les propriétés morphologiques et cristallographiques des couches minces ainsi fabriquées.

# Chapitre 4

## Synthèses de nanoparticules

### Introduction

Ce chapitre décrit la toute première étape du procédé d'impression de couches minces CZTS par dépôt de nanoparticules : il s'agit de la synthèse de ces nanoparticules. Il a pour objectif de permettre la compréhension du procédé de synthèse. Cette compréhension passe par l'identification des phénomènes chimiques mis en jeu, la définition des paramètres clés ainsi que leur optimisation.

C'est pourquoi, ce chapitre décrira dans un premier temps les enjeux relatifs à cette synthèse. Une fois les principales contraintes identifiées, la méthodologie de travail et les analyses associées seront présentées. Ensuite, trois synthèses seront décrites. Différents paramètres seront modifiés dans chacune des synthèses afin de comprendre et maîtriser chacune d'elles.

### 4.1 Les enjeux de la synthèse de nanoparticules de CZTS

L'étude de l'état de l'art des synthèses de nanoparticules de CZTS au chapitre 1 indique que la synthèse hydrothermale n'est pas à ce jour le type de synthèse prépondérant pour l'obtention de couches minces de CZTS. Les paragraphes suivants permettent d'identifier quelles sont les problématiques et les opportunités liées à ce type de synthèse.

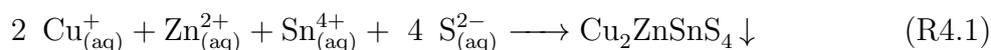
#### 4.1.1 Le contrôle de la composition chimique

La composition chimique est un paramètre clé puisqu'il influence directement le rendement de conversion photovoltaïque de la couche mince déposée. En effet, la conductivité de

type p du CZTS est accentuée par des modifications chimiques intrinsèques au matériau (discuté plus amplement au paragraphe 1.1.3). Les compositions menant aux meilleurs rendements sont déficitaires en cuivre et sur-stœchiométriques en zinc ( $\frac{Cu}{Zn + Sn} = 0.8 - 0.9$  et  $\frac{Zn}{Sn} = 1.2 - 1.4$ ) selon l'état de l'art (cf chapitre 1). La première des conditions auxquelles doit satisfaire la synthèse est de pouvoir contrôler précisément la proportion de cuivre, zinc et étain des particules de CZTS après synthèse. Ce contrôle de la composition nécessite la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la synthèse.

Cette problématique est inhérente à toutes les synthèses de nanoparticules CZTS, quel que soit le type : polyol, hydrothermale, “hot-injection” ou “heating-up”. Le principe reste le même, à savoir la condensation d'espèces ioniques solvatées et/ou complexées de cuivre, zinc, étain, soufre et/ou sélénium. Cette condensation des précurseurs permet la formation de particules dont la taille, la composition chimique et la cristallinité dépendent des conditions de synthèse.

Le principe de formation du CZTS en milieu aqueux est décrit à la réaction R4.1, cependant cette équation ne reflète pas les nombreuses difficultés induites par la présence de trois types de cations métalliques différents.



L'équation R4.1 suggère que les cations métalliques sont présents sous forme ionique en solution. Selon les conditions d'acidité du milieu, les différents cations métalliques peuvent précipiter en oxydes ou hydroxydes. Afin de déterminer les conditions nécessaires à la présence de tous les cations sous forme ionique non précipitée, le raisonnement de ce paragraphe a été établi avec le postulat que les domaines de stabilité des ions cuivre, zinc et étain en solutions aqueuses sont indépendants de la présence d'autres cations métalliques.

Les domaines d'existence en solution des espèces ioniques et précipitées sont observables dans les diagrammes potentiel-pH (E-pH) de chacun des métaux. Ces diagrammes, basés sur la thermodynamique, permettent de prévoir sous quelle forme est l'espèce majoritaire d'un métal dans des conditions données de température, concentration, acidité et potentiel chimique.

Dans le cas du cuivre, figure 4.1, les ions  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  peuvent co-exister en solution, néanmoins pour des pH supérieurs à 7, le cuivre s'oxyde et peut précipiter sous forme d'hydroxydes. Compte tenu de ce diagramme, la synthèse aqueuse de CZTS doit donc se dérouler à pH acide.

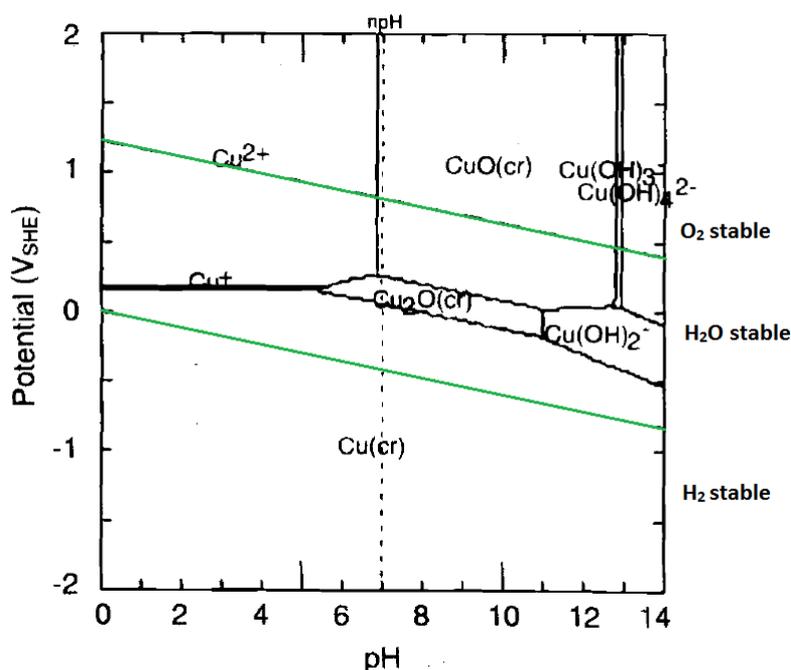


FIGURE 4.1: Diagramme E-pH du cuivre à 25 °C pour une concentration de  $10^{-6}$  mol/kg [117]

Lorsque ce raisonnement est répété pour les deux autres espèces métalliques, les résultats sont similaires pour le zinc et beaucoup plus contraignants pour l'étain. Présenté en figure 4.2, le diagramme E-pH du zinc montre que celui-ci est stable sous forme ionique en solution aqueuse dans la gamme des pH acides identiques au cuivre. Dans ce cas, un seul type de cation est présent en solution :  $\text{Zn}^{2+}$ .

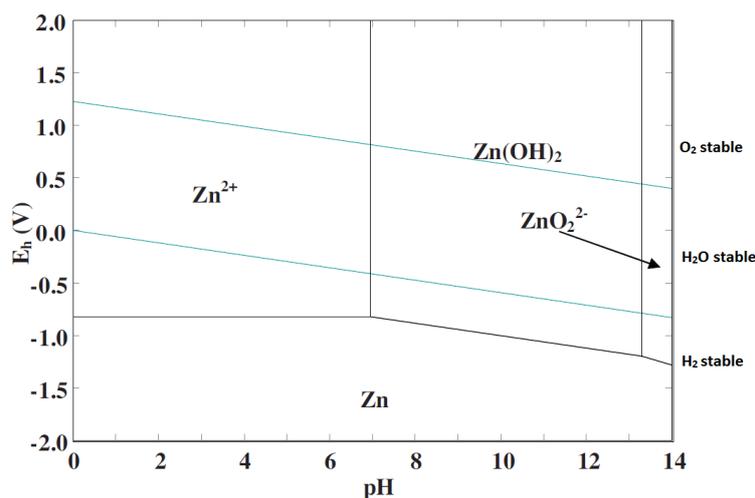


FIGURE 4.2: Diagramme E-pH du zinc à 25 °C [118]

Dans le cas de l'étain, dont le diagramme est en figure 4.3, deux types d'ions peuvent être présents en solution : les ions  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$ . Si les ions  $\text{Sn}^{4+}$  sont les plus susceptibles

d'être rencontrés en solution, leur domaine d'existence en termes de pH est très limité. En effet, l'hydroxyde d'étain peut se former à partir de pH 4 dans des conditions fortement réductrices (à potentiel presque nul) et se forme pour un pH supérieur à 0.5 sans l'ajout d'autres espèces en solution.

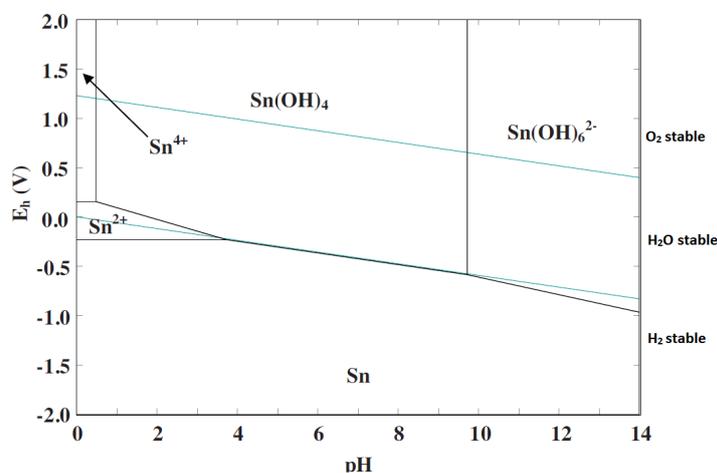


FIGURE 4.3: Diagramme E-pH de l'étain à 25 °C à  $10^{-2}$  mol/L [118]

Partir du principe qu'il n'y a pas d'interactions entre les trois types de cations est une hypothèse fautive. Mais le domaine d'acidité où tous les métaux sont solubles, obtenu par combinaison des trois diagrammes précédents reste pertinent. Par exemple, dans le cas d'un diagramme binaire zinc-étain, présenté en figure 4.4, seule la nature des phases précipitées est influencée par l'ajout de différents métaux. Les domaines d'existence des cations  $\text{Sn}^{4+}$  restent inchangés.

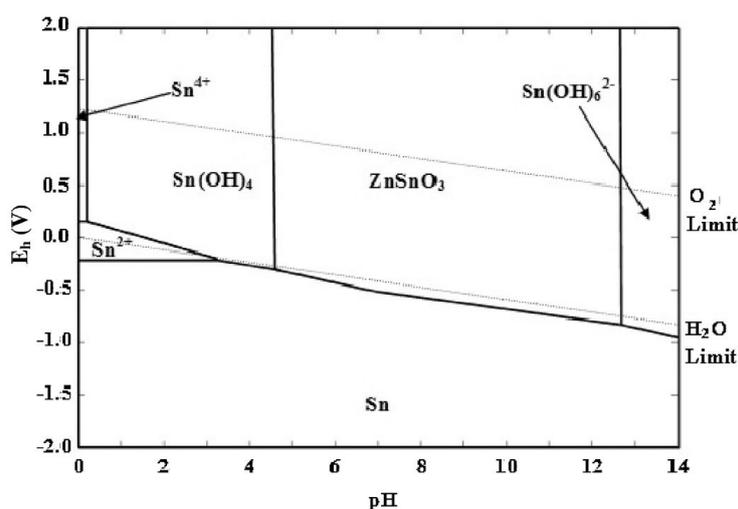


FIGURE 4.4: Diagramme E-pH du zinc et de l'étain à  $10^{-2}$  mol/L [118]

En conclusion, sans ajout de réactifs supplémentaires, la réaction de synthèse de CZTS doit se dérouler dans une solution de pH inférieur à 0.5. Cette gamme de pH correspond à des solutions fortement acides et représente une première contrainte vis-à-vis du développement à grande échelle de la synthèse de nanoparticules CZTS.

Maintenant que les conditions de solubilisation des trois cations sont connues, il est nécessaire de comparer la réactivité de ces cations vis-à-vis d'une source de soufre.

Une démarche permettant d'évaluer la réactivité de chacun des cations vis-à-vis d'une source de soufre est la comparaison des produits de solubilité de leurs précipités associés. Pour rappel, le produit de solubilité est la constante thermodynamique de la réaction de dissociation d'un solide ionique en solution aqueuse à une température donnée (réaction R4.2). Plus cette valeur est faible, plus le cation est réactif vis-à-vis d'une source de soufre.

A ce sujet, la table 4.1 apporte deux informations majeures. La première est que les trois cations sont plus réactifs vis-à-vis du soufre que des hydroxydes. La seconde est que la réactivité de chacun des cations est différente, ce qui peut influencer la cinétique de formation des sulfures. En considérant les sulfures associés aux cations ayant le même état d'oxydation que dans le CZTS, c'est-à-dire  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$ , on peut classer les réactivités selon cet ordre :  $\text{Cu} \geq \text{Zn} \geq \text{Sn}$



$$K_s = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] \quad (\text{R4.3})$$

Cependant, il est important de préciser que les produits de solubilité sont des constantes thermodynamiques. Or, la précipitation prioritaire d'un cation par rapport à un autre est un problème de cinétique de réaction et non de thermodynamique. Il existe néanmoins une corrélation entre les paramètres cinétiques et thermodynamiques des réactions de précipitation de sulfures. Par exemple, dans le cas du zinc, Peters *et al.* ont défini une relation mathématique entre la vitesse de précipitation de ZnS et son produit de solubilité.

$$G_L = 2.98 * 10^7 (S - 1)^{-0.3} \text{ où } S = \sqrt{\frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}]}{K_{sp}}} \quad (4.1)$$

Avec

- $G_L$  ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) le taux de croissance cristallin linéaire moyen
- $S$  est le taux de supersaturation
- $K_{sp}$  ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ) le produit de solubilité

Bien que les produits de solubilité soient des paramètres de formation thermodynamiques, ils sont pertinents pour comparer les cinétiques de réaction des différents sulfures.

TABLE 4.1: Constantes de solubilité à 25 °C des différentes phases hydroxydes et sulfures [66]

Formule de l'hydroxyde	$K_s$	Formule du sulfure	$K_s$
<b>Cu(OH)<sub>2</sub></b>	$1.0 \times 10^{-19}$	<b>CuS</b>	$4.0 \times 10^{-38}$
		<b>Cu<sub>2</sub>S</b>	$2.0 \times 10^{-47}$
<b>Zn(OH)<sub>2</sub></b>	$4.5 \times 10^{-17}$	<b>ZnS</b>	$4.0 \times 10^{-24}$
<b>Sn(OH)<sub>4</sub></b>	$5.5 \times 10^{-27}$	<b>SnS</b>	$1.0 \times 10^{-25}$
		<b>SnS<sub>2</sub></b>	$1.0 \times 10^{-46}$

Le bilan de cette première étude sur les conditions de synthèse s'avère contraignant, non seulement les domaines d'acidité dans lesquels tous les cations co-existent sont très limités mais de surcroît même dans ces domaines, les réactivités restent très disparates. Le solide formé sera vraisemblablement constitué de CuS et SnS<sub>2</sub> avec une très faible quantité de zinc.

En conclusion de cette première discussion, synthétiser du CZTS sous forme de particules en partant de réactifs ioniques en solution nécessite de prendre plusieurs aspects en compte. Pour contrôler le procédé, il est nécessaire "d'homogénéiser" les cinétiques de réaction des métaux et d'augmenter le domaine d'existence des cations stanniques. Cette opération d'homogénéisation des réactivités et des domaines d'acidité où les cations sont solubles s'obtient par l'ajout d'espèces complexantes en solution. Très rarement évoquée de manière précise dans la littérature, cette opération est présente dans tous les types de synthèses de nanoparticules de CZTS à l'aide de solvants coordonnants (oleylamine, octadécène) ou de ligands rajoutés lors de la dissolution des réactifs.

La table 4.3 qui récapitule un nombre important de synthèses de CZTS permet d'observer qu'un "stabilisant" (ou complexant) est souvent ajouté au mélange réactionnel : on peut citer le polyvinyl pyrrolidone (PVP), l'éthylène diamine, la tri-octylphosphine, l'oxyde de tri-octylphosphine et l'hydroxyde de tétraméthyl ammonium. Dans le cas où aucun stabilisant additionnel n'est ajouté, c'est le solvant lui-même qui complexe les précurseurs, on parle alors de solvant coordonnant. Le solvant coordonnant le plus utilisé pour la synthèse de CZTS est l'oleylamine.

Voici une liste non exhaustive de complexes pouvant se former à partir de cations cuivre, zinc et étain :

TABLE 4.2: Exemples de constantes de formation de plusieurs complexes métalliques

Complexant	Constante de formation	Cu	Zn	Référence
NH <sub>3</sub>	K <sub>1</sub>	4.15	2.37	[119]
	K <sub>2</sub>	3.50	2.44	[119]
	K <sub>3</sub>	2.89	2.50	[119]
	K <sub>4</sub>	2.13	2.15	[119]
Ethylene diamine	K <sub>1</sub>	10.55	5.71	[120]
	K <sub>2</sub>	9.05	4.66	[120]
	K <sub>3</sub>	1.00	1.72	[120]
CN <sup>-</sup>	K <sub>1</sub>	8	6.50	[121]
MAA	K <sub>1</sub>	-	7.80	[122]
EDTA	K <sub>1</sub>	18.7	7.80	[123]

La valeur de la constante de formation définit la stabilité des complexes en solution et donc leur capacité à homogénéiser les cinétiques de réactions des trois cations métalliques. Malgré les valeurs des constantes de formation disponibles dans les tables, il est très difficile de déterminer quels complexes sont formés du fait de la multiplicité des ions en solution. L'identification est en plus compliquée par la possibilité de former des complexes contenant plusieurs ligands différents. C'est notamment le cas pour les complexes de thiourée. Madarász *et al.* ont par exemple identifié les complexes :  $\text{Cu}_2(\text{tu})_6 \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ,  $\text{ZnCl}_2(\text{tu})_2$ ,  $\text{Sn}_2\text{Cl}_4(\text{tu})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{SnCl}_2(\text{tu})$  (tu pour thiourée) qui peuvent entrer en jeu dans le cadre de la synthèse de CZST par spray pyrolyse [49]. En voyant ces complexes à plusieurs ligands, il est clair qu'il sera difficile d'identifier exactement les complexes mis en jeu durant la synthèse.

Connaître la nature exacte des complexes formés pour chaque précurseur métallique au moment de la synthèse de CZTS est également difficile à mettre en œuvre. Ce qui explique que ce sujet soit peu abordé dans la littérature.

En conclusion, la synthèse de CZTS présente plusieurs difficultés liées aux domaines d'existences des cations métalliques en solution selon l'acidité mais aussi liées à leurs réactivités vis-à-vis d'une source de soufre. L'ajout de molécules qui complexent ces cations est donc primordial pour maîtriser la composition des particules obtenues. Plusieurs ligands ont été utilisés dans la littérature et sont pertinents pour la synthèse en voie aqueuse mais identifier exactement les complexes formés au cours de la réaction s'avérera difficile. Ajouter des espèces supplémentaires en solution peut avoir une influence sur la pureté des nanoparticules synthétisées. Cet autre enjeu de la synthèse est plus amplement décrit dans le paragraphe suivant.

### 4.1.2 Pureté des particules

En plus des stabilisants requis par la synthèse, les solvants et additifs utilisés pour la formulation de l'encre peuvent également être à l'origine de la présence de composés organiques résiduels dans les couches minces. Ce travail requiert donc de développer deux études : l'étude de la pureté des particules après synthèse ainsi que la modification de cette pureté induite par la formulation des encres.

Cette recherche de l'influence des composés organiques résiduels sera présente dans tous les chapitres suivants. Ce paragraphe détaillera comment ce problème est traité dans la littérature au stade de la synthèse de nanoparticules CZTS et CIGS.

La pureté des particules a trait à leur composition chimique, à leur composition cristallographique et à la nature de leur surface. Cette dernière contribution est la plus largement étudiée dans la littérature.

En effet, la dimension nanométrique des particules, requise pour la fabrication de couches minces, entraîne une surface spécifique de particules très importante. Un calcul théorique pour des nanoparticules sphériques de 20 nm de CZTS avec une masse volumique  $4.6 \text{ g/cm}^3$  permet d'estimer à  $32 \text{ m}^2$  la surface spécifique d'un gramme de nanoparticules. Comme de nombreuses espèces chimiques peuvent s'adsorber à la surface des nanoparticules, c'est d'ailleurs ce qui limite leur croissance lors de la synthèse, la majorité des contaminations proviendront de la surface des particules et seront à priori des stabilisants utilisés lors de la synthèse.

Les moyens les plus courants mis en œuvre pour étudier la pureté des nanoparticules et identifier les pollutions résiduelles sont l'ATG (qui permet de quantifier la quantité de matière décomposable) et la spectroscopie infrarouge (FT-IR qui permet d'identifier les groupements organiques présents à la surface des particules). Même après plusieurs rinçages et séchages, la surface des nanoparticules est couverte de nombreuses espèces organiques résultant de la synthèse. Que les particules soit synthétisées par voie polyol ou par synthèse de type oleylamine, les ligands de surface sont observables en FT-IR [124].

Après avoir identifié des résidus organiques en surface de particules, l'analyse thermogravimétrique permet d'estimer la proportion de matière décomposable. Cette quantité est rarement évoquée dans la littérature, certains travaux font néanmoins état d'études ATG lors de la synthèse de nanoparticules. Cette matière organique se décompose généralement entre 200 et 450 °C et représente entre 15 et 25 % de la masse des nanoparticules dans le cas d'une synthèse polyol[68][69].

Dans le cas d'une synthèse de type oleylamine, cette proportion s'abaisse à quelques % [125].

En conclusion, il semblerait que les synthèses dans l'oleylamine soient les plus pertinentes pour obtenir les particules les plus pures.

### 4.1.3 Rendement de synthèse et vitesse de réaction

Pour une éventuelle application industrielle d'un procédé de synthèse de particules, le temps et les conditions de synthèse sont des facteurs clés. Il est nécessaire d'opérer dans des solvants à faible toxicité et de réduire au maximum les températures et temps de synthèse. La table 4.3 qui présente l'ensemble des conditions expérimentales observées dans la littérature montre que ces temps de synthèse évoluent de quelques dizaines de minutes pour les protocoles classiques dans l'oleylamine à quelques minutes pour les synthèses les plus courtes. La synthèse la plus rapide est publiée par la société IMRA, dans ce cas, les nanoparticules sont formées instantanément dès l'insertion de la source de soufre dans le mélange de précurseurs en solution aqueuse et sans traitement thermique [126].

Si dans la majorité des cas le temps de synthèse n'est pas évoqué, certains auteurs publient des travaux sur la réduction du temps de synthèse de particules (figure 4.5).

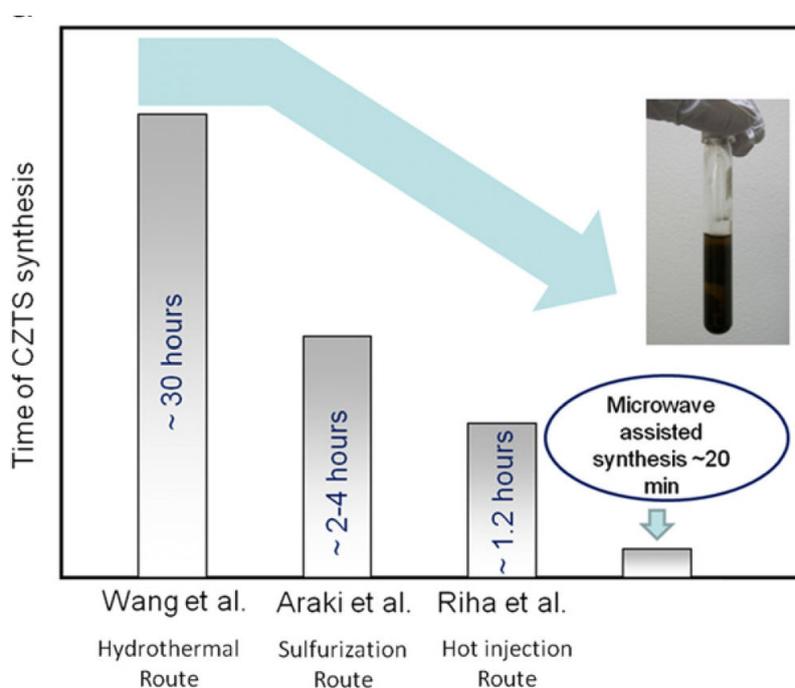


FIGURE 4.5: Temps de réaction en fonction du type de synthèse CZTS [127]

TABLE 4.3: Tableau récapitulatif des synthèses de CZTS. Abréviations : Ac= Acétates, Acac= Acétylacétonate, DEDTC= Diéthylthiocarbamate, TOP=tri-octylphosphine, Tu= thiourée, Ta= thioacétamide, TOPO= oxyde de tri-octylphosphine, MAA= acide mercapto-acétique DDT=Dodecanethiol, SDBS= sodium dodécyle benzène sulfate, EN= éthylène diamine, TPP= triphényl phosphine, OLA=oleylamine, ODE= octadécène

Réactifs	Solvants-ligands	Temps	Remarque	Ref
<b>Synthèses en milieux aqueux</b>				
ZnCl <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> Tu	eau/EN 1/4 vol/vol	200 °C C 24 h		[128]
CuCl ZnCl <sub>2</sub> , SnCl <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	eau MAA	T <sub>amb</sub> 4h		[67]
CuCl ZnCl <sub>2</sub> , SnCl <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	eau MAA	T <sub>amb</sub> 4h		[67]
CuCl ZnCl <sub>2</sub> SnCl <sub>4</sub> Tu	eau	180 C 72 h		[129]
Cu(Ac) <sub>2</sub> Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> Tu	eau-EN 1 :9 vol/vol	180 °C 24 h		[130]
ZnCl <sub>2</sub> , SnCl <sub>2</sub> SnCl <sub>4</sub> Ta	eau	130 °C 40 min	micro onde	[131]
<b>Synthèses en milieux polyol</b>				
Zn(Ac) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> CuAc S	EG TeA	170C 3h		[132]
CuCl <sub>2</sub> ZnCl <sub>2</sub> SnCl <sub>4</sub> Tu	EG2.0 TMAOH	16 h 200C		[132]
CuCl ZnCl <sub>2</sub> , SnCl <sub>4</sub> Tu	EG0.45 g of PVP	230 °C 24 h		[133]
Zn(Ac) <sub>2</sub> , SnCl <sub>2</sub> S CuSe (nanofils)	TEG	190 °C 40 h		[134]
Se CuCl <sub>2</sub> SnCl <sub>4</sub> ZnCl <sub>2</sub>	EN	210 °C 15 h		[135]
Cu(Ac) <sub>2</sub> Sn(Ac) <sub>4</sub> Zn(Ac) <sub>2</sub> Tu	diethanolamine	160 °C 30 min		[136]
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , SnCl <sub>4</sub> S	TEG	250 °C 48 h		[137]
CuI ZnI <sub>2</sub> SnI <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> Se Na <sub>2</sub> S l	pyridine metha- nol	2 min		[138]
Zn(Ac) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Tu	EG	10 min		[130]
CuCl <sub>2</sub> ZnCl <sub>2</sub> SnCl <sub>4</sub> Tu	EG SDBS	230 °C 24h		[139]
CuCl ZnCl <sub>2</sub> SnCl <sub>4</sub> Tu	EG PVP			[140]
<b>Synthèses dans l'oleylamine et ses dérivés</b>				
Cu(Ac) <sub>2</sub> Zn(Ac) <sub>2</sub> Sn(Ac) <sub>2</sub> Tu	OLA	15–20 min		[127]
CuAcac, Zn(Ac) <sub>2</sub> Sn(Ac) <sub>4</sub> S	OLA TOPO	300 °C 15 min		[141]
Cu(Acac), Zn(Acac), Sn(Acac) <sub>2</sub>	OLA	225C		[142]
Cu(Acac) <sub>2</sub> Zn(Ac) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> S	OLA	280 °C 1h		[143]
CuCl ZnCl <sub>2</sub> SnCl <sub>4</sub> TOPSe	ODE heptane HDA	295C		[144]
CuCl <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> ZnCl <sub>2</sub> Tu	ethanol OLA	200 °C 10min		[145]
Cu(Ac) <sub>2</sub> ZnCl <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	OLA	240 °C 2 h		[146]
Cu(Ac) <sub>2</sub> Zn(Ac) <sub>2</sub> Sn(Ac) <sub>4</sub> S	OLA	120 – 300 °C 60 min		[147]
CuAcc Zn(Acac) <sub>2</sub> Sn(Acac) <sub>2</sub>	OLA	225 °C 1h		[148]
100 mg Cu <sub>2</sub> ZnSn(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> pre- cursor	ODE oleic Acid	220 °C 60min		[149]
copper, zinc, and tinDEDTC	OLA			
Se S Cu(Acac) <sub>2</sub> Zn(Acac) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	OLA	180 C 1h 240 °C 2h		[150]
CuCl <sub>2</sub> ZnCl <sub>2</sub> SnCl <sub>4</sub> DDT	2 mL of DDT and 2 mL of oleylamine (OAm) or 4 mL of oleic acid (OA)	240 °C 1h	wurtzite	[151]
diphenyl diselenide Cu-oleate Zn- oleate, Tin (II) 2-ethylhexanoate	OLA	255 °C 40 min		[152]

CuCl <sub>2</sub> , SnCl <sub>4</sub> , and ZnCl <sub>2</sub> DDT	ODETOPO			[153]
SnCl <sub>4</sub> and CuCl <sub>2</sub> ZnO S	OLA ODE	300 – 320 °C	réacteur continu	[64]
CuCl <sub>2</sub> ZnCl <sub>2</sub> 2(H <sub>2</sub> O) S SnCl <sub>4</sub>	OLA	180 °C ; 1h		[154]
SnCl <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> ZnSO <sub>4</sub>	EG PVP	180 °C for 12 h		[155]
Sn(Acac) <sub>4</sub> Zn(Acac) <sub>2</sub> Cu(Acac) <sub>2</sub>	10 mL of DDT, 0.5 mL of OAm	220 °C 4h	Wurtzite	[65]
Cu(Ac) <sub>2</sub> Zn(Ac) <sub>2</sub> Sn(Ac) <sub>2</sub> Tu	OLA	15-20 min		[127]
Cu(Acac) <sub>2</sub> , Zn(Ac) <sub>2</sub> , SnCl <sub>2</sub> , S	20 ml OLA	240 – 280 °C 1 h		[156]
Cu(S2CNEt2) <sub>2</sub> Zn(S2CNEt2) <sub>2</sub> Sn(S2CNEt2) <sub>4</sub> (DDT)	OLA	120 – 180 °C 1C 30 min		[157]
Zn(Ac) <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> S	OLA	260 °C 2 h		[158]
stearate de cuivre, zinc et étain	OLA TPP			[159]
stearate de cuivre, zinc et étain	OLA ODE	250 °C 1h		[160]
Cu(Acac) Zn(Ac) <sub>2</sub> SnCl <sub>4</sub> S	OLA	215 C 1h		[161]
Cu(Ac) <sub>2</sub> , Zn(Ac) <sub>2</sub> , SnCl <sub>4</sub> (TMS) <sub>2</sub> S	ODE et OLA	190 °C		[63]
Cu(acac) <sub>2</sub> , Zn(acac) <sub>2</sub> , SnCl <sub>2</sub> S	OLA	280 °C 1h		[162]
Cu Zn Sn S	OLA	to 230 30 min		[163]
Sn(Acac) <sub>4</sub> Zn(Acac) <sub>2</sub> Cu(Acac) <sub>2</sub>		220 °C 4h	Wurtzite	[65]

## Conclusion Intermédiaire

Ainsi, synthétiser des nanoparticules quaternaires à base de cuivre, zinc, étain et soufre nécessite de prendre en compte plusieurs aspects réactionnels. Comme ces trois cations ne sont pas stables dans des milieux de faible acidité ou neutres et réagissent selon des cinétiques différentes en présence de soufre, l'utilisation de ligands additionnels est inévitable. Cette utilisation de ligands peut générer la présence d'éléments organiques notamment à la surface des particules. Il y a un compromis à trouver entre la faible toxicité des réactifs, la température de réaction, le temps de réaction et la pureté finale des particules. Les synthèses utilisant le solvant oleylamine permettent d'atteindre les meilleures puretés et cristallinité après synthèse mais les temps de réaction limitent leur potentiel industriel. La synthèse en voie aqueuse, quant à elle, peut permettre des temps de réactions courts, la production des composés moins toxiques et des températures moins élevées. Elle présente donc le meilleur potentiel pour une synthèse développable à grande échelle.

## 4.2 Influence des réactifs : ligands et sels métalliques

### Introduction et méthodologie

Les paramètres clés relatifs à la synthèse de nanoparticules pour le CZTS ayant été décrits précédemment, les sections suivantes seront consacrées à l'étude expérimentale de ces paramètres. La problématique à résoudre est triple :

- Est-il possible de mettre au point une synthèse aqueuse de nanoparticules développable à plus grande échelle tout en maîtrisant la composition chimique de ces particules ?
- Quelle est l'incidence de la modification d'un réactif sur le résultat de la synthèse ?
- Est-il possible d'optimiser la pureté des particules en travaillant sur les réactifs ?

L'objectif reste toujours le développement d'une synthèse à faible coût à basse température (e.g. 100 °C).

La méthodologie utilisée pour ce travail se présente sous trois axes. Ces trois axes correspondent aux trois ligands utilisés lors des synthèses. Dans un premier temps, une étude sera menée sur une synthèse basée sur l'acide mercapto-acétique (MAA), afin de comprendre les conditions de synthèse et la possibilité de la développer en réacteur continu. Ensuite ce complexant sera substitué par l'éthylène diamine, et un par un, chacun des autres réactifs sera également modifié. Enfin, dans un troisième paragraphe, le dernier complexant, la thiourée sera employée dans le but d'optimiser la pureté de ces particules.

A chaque type de synthèse, la phase CZTS est analysée par DRX et Raman, la composition est obtenue par EDX et la pureté est analysée par FT-IR et ATG.

Cette méthodologie est schématisée à la figure 4.6.

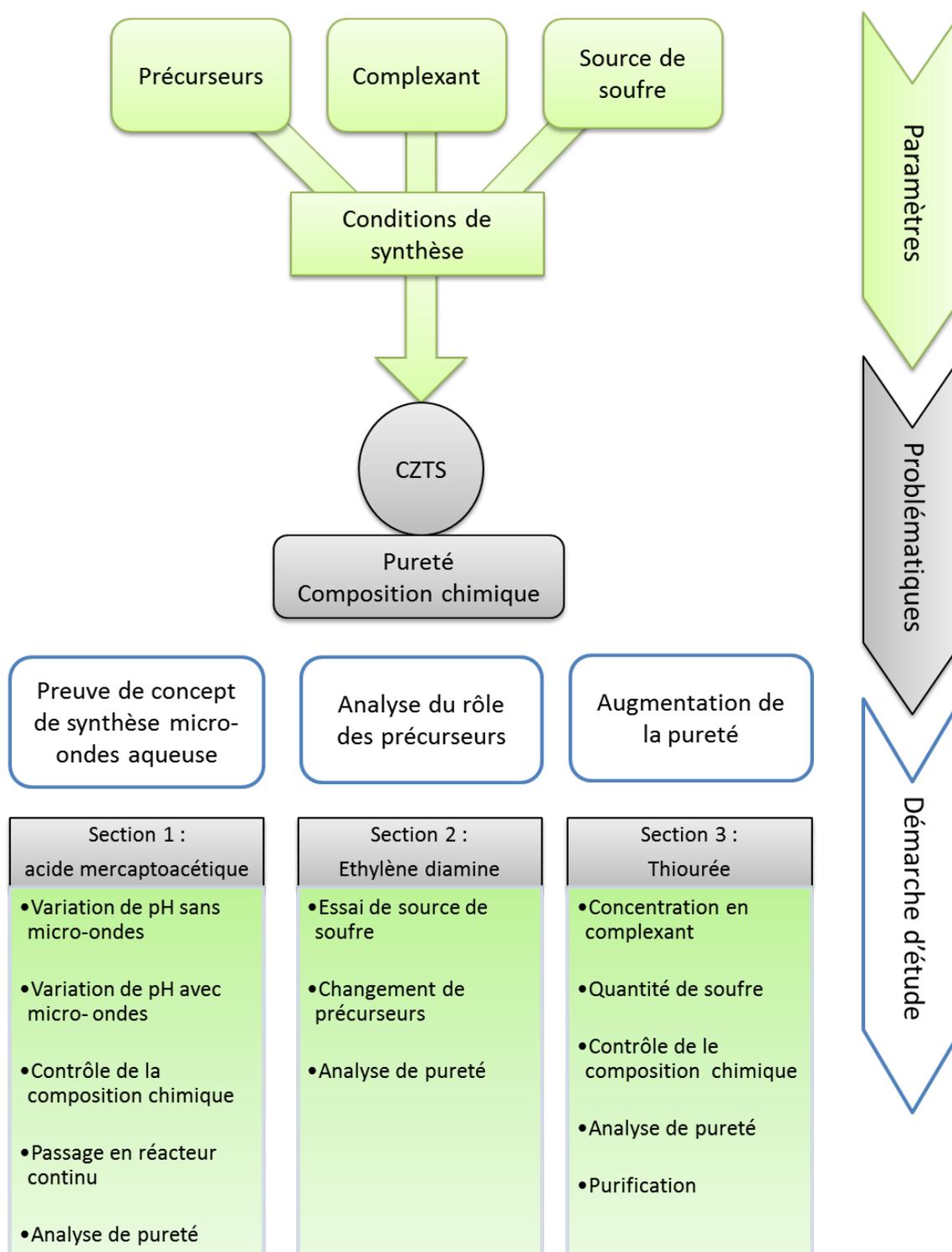


FIGURE 4.6: Schéma de la démarche suivie pour ce travail

### 4.2.1 Synthèse à base d'acide mercapto-acétique et de sels acétates

L'ensemble des protocoles de synthèse est décrit au chapitre 3. Néanmoins ce paragraphe détaillera plus particulièrement certaines étapes compte tenu des informations apportées

par le paragraphe 4.1.

#### 4.2.1.1 Réaction sans traitement micro-ondes

Le précurseur introduit le premier en solution est le chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_4$ ). Il est introduit dans une solution d'HCl concentré qui maintient le pH de la solution en dessous de 0.5, c'est-à-dire le pH auquel ces précurseurs précipitent sous forme d'hydroxydes. Par la suite, les précurseurs de cuivre et de zinc sont introduits.

La solution est alors bleue. Cette couleur est due aux complexes d'ions cuivres hydratés de couleur bleue, alors que les ions zinc et étain sont incolores en solution [164].

Le complexant (MAA) est ajouté goutte à goutte à cette solution de précurseurs, la solution présente alors une teinte violette puis jaune. Cette coloration traduit la réaction entre le MAA et les autres précurseurs métalliques. Après ajout de  $\text{Na}_2\text{S}$ , le pH de la solution est de 0.8 et un précipité noir se forme.

Les changements de couleurs observés sont des indices sur les mécanismes chimiques qui ont lieu au cours de cette préparation. Il est important de préciser que le précurseur de cuivre utilisé, l'acétate de cuivre (II), n'apporte pas le cuivre sous le bon état d'oxydation puisque le cuivre est sous l'état d'oxydation (I) dans le CZTS. Le cuivre doit donc être réduit en solution et cette réduction s'opère via le MAA.

Plusieurs travaux ([165] [166]) décrivent le mécanisme de réduction du cuivre par le MAA et indiquent que cette réduction provoque un changement de couleur de bleu à jaune. Cette réaction d'oxydation du cuivre est associée à une réduction du MAA en acide dithioglycolique comme le propose la réaction : R4.4.



L'espèce  $\text{CuSCH}_2\text{COOH}$  est un complexe soluble en solution. Comme une mole d'ions cuivre (II) nécessite 2 moles de MAA pour être réduite, le MAA est introduit en solution en excès.

Après l'introduction de  $\text{Na}_2\text{S}$ , un précipité noir se forme, signe de la condensation des complexes avec les ions sulfures. Ce précipité est alors analysé. L'analyse par DLS, en figure 4.7 confirme la nature colloïdale du précipité formé, il s'agit d'objets nanométriques de taille répartie en 2 populations : 13.5 nm et 37.5 nm. On peut émettre l'hypothèse que la population de 37.5 nm est effectivement constituée de nanoparticules alors que celle de 13.5 nm peut être constituée de complexes moléculaires de sulfures métalliques et de ligands. En effet un tel comportement a déjà été observé pour la synthèse de quantum dots [167].

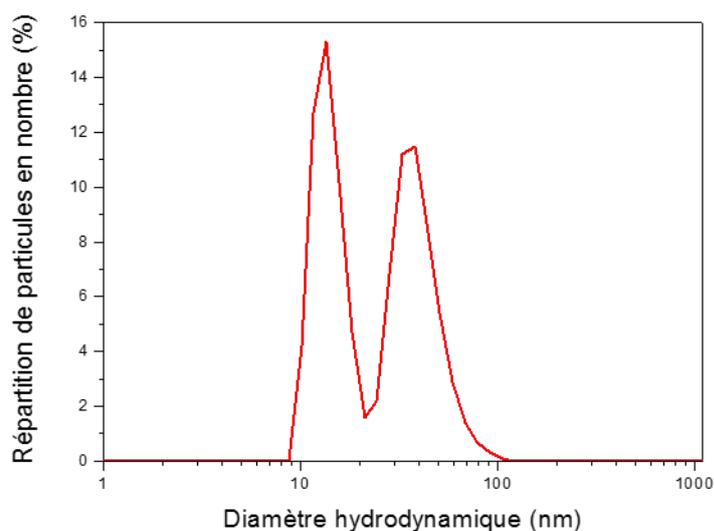


FIGURE 4.7: Répartition granulométrique obtenue par DLS

La composition de ces objets est analysée par EDX (après un séchage à 100 °C) et est présentée en table 4.4. Les nanoparticules présentent bien les trois cations métalliques ainsi que du soufre mais dans des proportions qui ne correspondent pas à la phase CZTS. Comme la réaction de précipitation est effectuée à température ambiante, il est probable que les particules soient amorphes et composées de sulfures binaires. Cette hypothèse sera vérifiée dans les paragraphes suivants.

TABLE 4.4: Composition élémentaire obtenue par EDX des nanoparticules synthétisées sans traitement micro-ondes à pH 0.48

Éléments (raie d'émission)	Précurseurs	Moyennes atomiques	Écart-type
Soufre(K)	4	2.63	0.11
Cuivre(K)	2	2.02	0.85
Zinc(K)	1	0.29	0.12
Étain(L)	1	1.01	10.40
$\frac{Cu}{Zn + Sn}$	1	1.55	
$\frac{Zn}{Sn}$	1	0.29	

Il semble néanmoins possible d'obtenir des quaternaires sans traitement micro-ondes. Dans cette logique, une première étude a été menée en modifiant le pH de la solution de précurseurs et de MAA avant l'introduction de la source de soufre.

Les pH des solutions de précurseurs et complexes sont ajustés à l'aide d'hydroxyde d'ammonium. Cinq solutions de précurseurs de pH 0.5, 2, 4, 6 et 8 sont préparées. Pour toutes les expérimentations, l'ajout de  $\text{Na}_2\text{S}$  entraîne une élévation du pH final ainsi qu'une précipitation des nanoparticules. Ces observations sont récapitulées dans la figure 4.8.

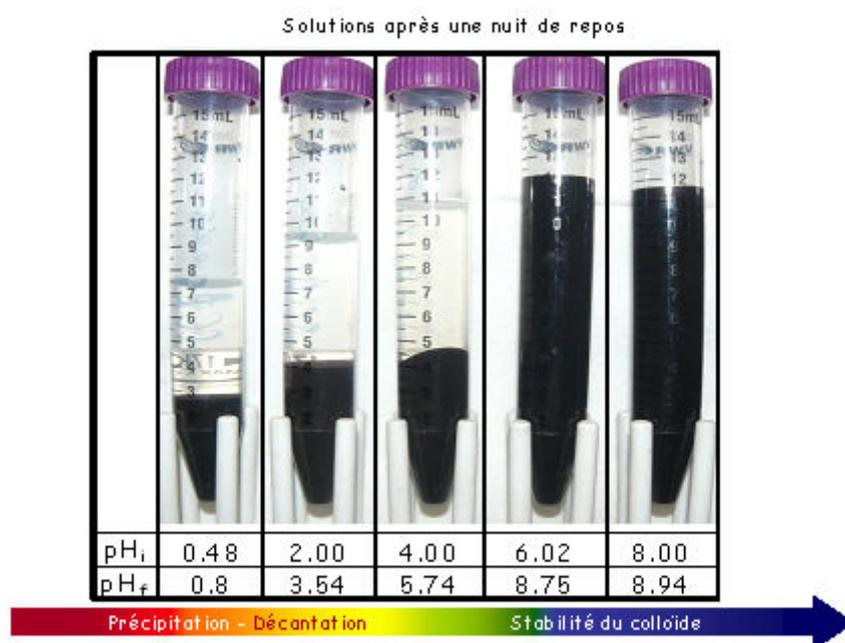


FIGURE 4.8: Aspect des dispersions de nanoparticules obtenues à différents pH

Les dispersions de particules obtenues restent stables plus d'un jour après synthèse dans le cas des pH basiques alors que pour les pH acides, les nanoparticules s'agrègent et décantent rapidement. Ce phénomène est lié à la charge de surface des particules et sera plus amplement détaillé au chapitre 5.

Le pH de synthèse a clairement une influence sur la composition chimique des particules. Comme décrit précédemment, dans des conditions très acides, c'est-à-dire pour un pH de 0.5 avant ajout de  $\text{Na}_2\text{S}$ , la composition des particules ne correspond pas au CZTS. Les particules sont déficitaires en zinc et en soufre. Le défaut de zinc est cohérent avec sa plus faible réactivité comme en témoigne la table 4.1. Le défaut de soufre peut traduire la présence d'oxydes ou d'hydroxydes dans les particules.

En élevant le pH à 2 avant l'ajout de la source de soufre, les particules sont cette fois déficitaires en étain. Ce phénomène n'a pas été expliqué à l'heure actuelle. Les particules à ce stade sont encore déficitaires en soufre.

Dans le cas d'un pH de 4 avant l'introduction de  $\text{Na}_2\text{S}$ , la composition est fortement déficitaire en cuivre, ce qui est étonnant compte tenu de la forte réactivité du cuivre vis-à-vis du soufre comme il en a déjà été discuté à la table 4.1. Encore une fois la composition des particules est déficitaire en soufre, mais c'est pour cet échantillon que le déficit le plus important est observé avec un rapport soufre/métaux de 0.6 très différent du ratio théorique de 1.

L'échantillon dont le pH est de 6 avant introduction de  $\text{Na}_2\text{S}$  présente la plus forte élévation de pH causée par la source de soufre. Le pH est en effet modifié de 6.02 à 8.75. Cette élévation de pH observée pour tous les échantillons (cf figure 4.8) est liée au caractère basique du composé  $\text{Na}_2\text{S}$  dont les ions  $\text{S}_2^-$  sont la base conjuguée de l'espèce  $\text{HS}^-$ . Néanmoins cet échantillon est le plus satisfaisant en termes de composition chimique, il est en effet stœchiométrique au niveau des cations métalliques, ce qui correspond aux quantités initiales de réactifs. Il est en revanche excédentaire en soufre. Cela peut être expliqué par la présence de MAA résiduel à la surface des particules.

Enfin, le dernier échantillon de pH initial 8 présente également de bons résultats en termes de stœchiométrie. Le ratio  $\frac{\text{Cu}}{\text{Zn} + \text{Sn}}$  est très proche de 1 bien que l'échantillon soit légèrement déficitaire en cuivre. L'échantillon est excédentaire en zinc, comme les matériaux présentant les meilleurs rendements dans la littérature [16]. En revanche, il est également déficitaire en soufre.

En conclusion de cette étude préliminaire : les précurseurs choisis peuvent donner lieu à la formation de nanoparticules sans traitement micro-ondes et les pH permettant d'obtenir des compositions chimiques satisfaisantes sont les pH 6 et 8.

En plus de la composition chimique, il est nécessaire de vérifier si ces particules permettent d'obtenir des couches minces de CZTS. Une première analyse DRX démontre que les particules sont totalement amorphes en sortie de synthèse, ce qui est normal car elles ont été obtenues à température ambiante. Les analyses qui vont suivre sont donc faites sur des particules déposées sur substrat verre/Mo et séchées une heure à 300 °C.

Les analyses de diffraction de rayons X sont résumées sur la figure 4.9. Tous les diffractogrammes sont similaires malgré les écarts de composition importants relevés à la table 4.5. Pour l'ensemble des échantillons, deux phases sont observées. Il s'agit dans un premier temps de la phase de molybdène cubique (JCPDS 04-014-7435) et ses pics des plans (110) à 40.52° et (220) à 87.66°. Le faible pic parfois observé à 36.20° correspond à la contribution  $K_\beta$  du pic correspondant au plan (110) du molybdène. Dans un second temps, 4 pics sont observés à 28.50°, à 47.40°, 56.20° et 74°. Ces pics peuvent traduire à la fois la présence de CZTS,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  ou ZnS (JCPDS 04-015-223, 00-027-0198 et 04-012-7581). La formule de Debye-Scherrer appliquée sur la largeur à mi-hauteur des pics observés traduit une taille de cristallites moyenne de l'ordre de quelques nanomètres.

TABLE 4.5: Composition élémentaire obtenue par EDX des nanoparticules synthétisées sans traitement micro-ondes à différents pH

Éléments (raie d'émission)	Précurseurs	pH 0.5		pH 2		pH 4		pH 6		pH 8	
		Moy. atom.	Ecart-type								
<b>Soufre(K)</b>	4	2.63	1.11	2.99	0.35	2.02	1.14	2.88	1.65	2.91	1.55
<b>Cuivre(K)</b>	2	2.02	0.85	2.53	1.63	2.06	1.00	1.64	0.85	1.66	0.85
<b>Zinc(K)</b>	1	0.29	0.12	0.94	0.44	0.98	0.48	0.82	0.46	0.90	0.46
<b>Étain(L)</b>	1	1.01	0.40	0.66	0.31	0.66	0.34	0.77	0.41	0.77	0.39
$\frac{Cu}{Zn + Sn}$	1	1.55		1.58		1.25		1.03		0.99	
$\frac{Zn}{Sn}$	1	0.29		1.42		1.49		1.07		1.16	
$\frac{S}{0.5Cu + Zn + 2Sn}$	1	0.79		0.85		0.90		0.91		0.89	

Cette taille caractérise un matériau encore faiblement cristallisé malgré un traitement thermique à 300 °C. Du fait de cette faible cristallinité, il n'est pas possible de savoir à partir de ces diagrammes DRX si la phase obtenue est bien le CZTS. La phase kesterite possède un faible pic à 18.27° qui n'est pas partagé par les phases de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  et ZnS mais celui-ci n'apparaît sur aucun diffractogramme de la figure 4.9.

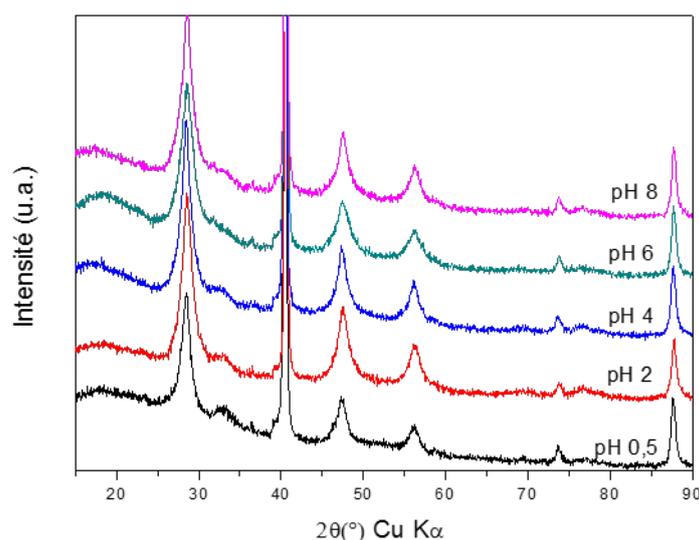


FIGURE 4.9: Diffractogrammes des poudres déposées sur molybdène et séchées à 300 °C

Il est donc nécessaire d'avoir recours à la spectroscopie Raman pour discriminer ces trois phases. Ces spectres sont présentés en figure 4.10. L'analyse Raman confirme la présence de la phase CZTS dans tous les échantillons, notamment par la présence du pic correspondant au mode A1 de CZTS à  $335\text{ cm}^{-1}$  [62]. L'échantillon provenant de la synthèse à pH 0.5 est très différent des autres. Il présente un pic très faiblement défini à  $335\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'un fort bruit de fond qui augmente avec le nombre d'onde. Ces deux observations traduisent la présence d'un matériau très amorphe. Les spectres suivants sont similaires, ils traduisent uniquement la présence de la phase CZTS par le pic à  $335\text{ cm}^{-1}$ . Aucune phase de ZnS à  $350\text{ cm}^{-1}$ , à  $700\text{ cm}^{-1}$ , de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  ou de CuS n'est observée. Ce qui n'est pas cohérent avec les compositions observées en EDX à la table 4.5. Compte tenu des domaines d'existence du CZTS (décrit au paragraphe 4.1), les échantillons synthétisés à pH 0.5, 2 et 4 doivent présenter des phases secondaires. Les phases de  $\text{Cu}_2\text{S}$  (JCPDS 01-072-1071) qui présentent un pic principal en DRX à 47° peuvent être masquées par le CZTS.

Quant aux analyses Raman, il est important de préciser qu'elles ont été faites à l'aide d'un laser de longueur d'onde 785 nm. La valeur d'énergie associée à cette longueur d'onde (1.56 eV) est très proche de la valeur du gap du CZTS, le signal Raman est donc exalté à cette longueur d'onde et il apparaît alors possible de ne pas voir de phases secondaires comme le CuS ( $485\text{ cm}^{-1}$ ) [168] et le ZnS ( $350$  et  $700\text{ cm}^{-1}$ ) [169].

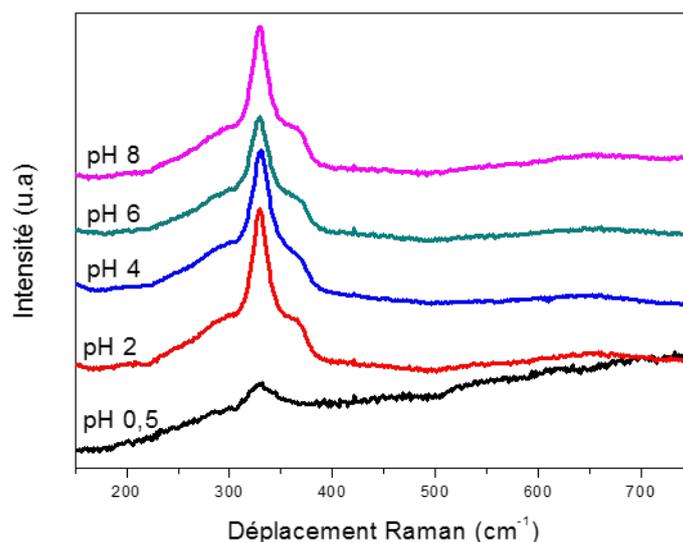


FIGURE 4.10: Spectres Raman (780 nm) des poudres déposées sur molybdène et séchées à 300 °C

#### 4.2.1.2 Influence du traitement micro-ondes

Maintenant qu'une première clarification du protocole est faite sans traitement micro-ondes, une seconde série d'échantillons est produite dans des conditions identiques mais reçoit un traitement micro-ondes de 1500 W pendant 60 secondes. Le spectre d'analyse est restreint aux pH entre 6 et 8 puisqu'ils permettent déjà d'obtenir des nanoparticules de composition chimique satisfaisante sans traitement micro-ondes.

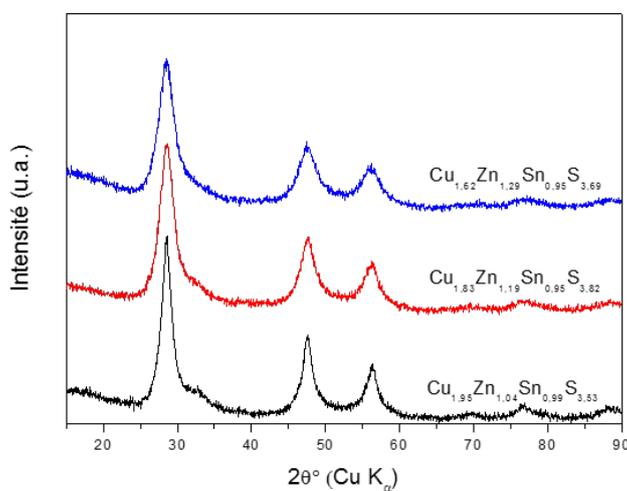


FIGURE 4.11: Diffractogrammes des poudres obtenues après synthèse micro-ondes et séchage à 300 °C

En comparant l'étude de composition chimique menée sur les nanoparticules synthétisées avec traitement micro-ondes (tableau 4.6) et l'étude menée sur les échantillons sans traitement micro-ondes (tableau 4.5), la première remarque est que la composition finale est beaucoup plus stable vis-à-vis des conditions de pH avec le traitement micro-ondes. Les échantillons sont stœchiométriques voire légèrement déficitaires en cuivre ( $\frac{Cu}{Zn + Sn} = 0.96$ ). Le contrôle du taux de cuivre dans les particules est donc facilité lors de l'application d'un traitement thermique micro-ondes. Le ratio zinc étain est également stable, quelles que soient les conditions de pH, il varie entre 0.96 et 1.15. Il reste très proche du ratio de précurseurs à savoir 1. Enfin, l'ensemble des particules est déficitaire en soufre (ratio  $\frac{S}{0.5Cu + Zn + 2Sn}$  inférieur à 1). Cela suggère la présence d'oxyde résiduel dans les particules. L'échantillon présentant néanmoins le meilleur ratio [soufre cations métalliques] est l'échantillon synthétisé à pH 8 avec un ratio de 0.96.

Après un séchage identique à l'étude précédente, c'est-à-dire une heure à 300 °C sous atmosphère d'argon, les analyses DRX sur poudres (sans support de Molybdène) donnent des résultats similaires à l'étude sans micro-ondes. Seuls les pics communs au CZTS  $Cu_2SnS_3$  et ZnS sont observés avec une faible cristallinité. Cette faible cristallisation ne permet d'ailleurs pas d'observer le pic du CZTS à 18.27° correspondant au plan (101) qui permettrait de valider la présence de la phase CZTS.

TABLE 4.6: Compositions élémentaires obtenues par EDX des nanoparticules synthétisées avec traitement micro-ondes à différents pH

Éléments(raie d'émission)	Prec.	pH 6		pH 7		pH 8	
		Moy. atom.	Écart type	Moy. atom.	Écart type	Moy. atom.	Écart type
<b>Soufre(K)</b>	4	3.58	0.25	3.34	0.23	3.16	0.32
<b>Cuivre(K)</b>	2	1.95	0.05	1.83	0.21	1.79	0.90
<b>Zinc(K)</b>	1	1.04	0.09	0.97	0.08	0.87	0.44
<b>Étain(L)</b>	1	0.99	0.03	1.01	0.04	0.78	0.39
$\frac{Cu}{Zn + Sn}$	1	0.96		0.92		1.09	
$\frac{Zn}{Sn}$	1	1.05		0.96		1.11	
$\frac{S}{0.5Cu + Zn + 2Sn}$	1	0.90		0.85		0.95	

De même que pour l'étude sans traitement micro-ondes, il est maintenant nécessaire d'avoir recours à la spectroscopie Raman.

Les analyses obtenues sont similaires pour les trois échantillons. En effet, seule la phase kesterite est observée via le mode A1 observé à  $330\text{ cm}^{-1}$ , le mode E à  $290\text{ cm}^{-1}$  et l'épaulement à  $350\text{ cm}^{-1}$ . Aucune phase de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  n'est observée, ni de ZnS (pas de second ordre à  $700\text{ cm}^{-1}$ ). Il est encore une fois nécessaire de rappeler que ces tests sont réalisés à l'aide d'un laser de longueur d'onde  $782\text{ nm}$  et exalte donc le signal du CZTS, et donc également les  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  dont le gap est de  $1.5\text{ eV}$  [170].

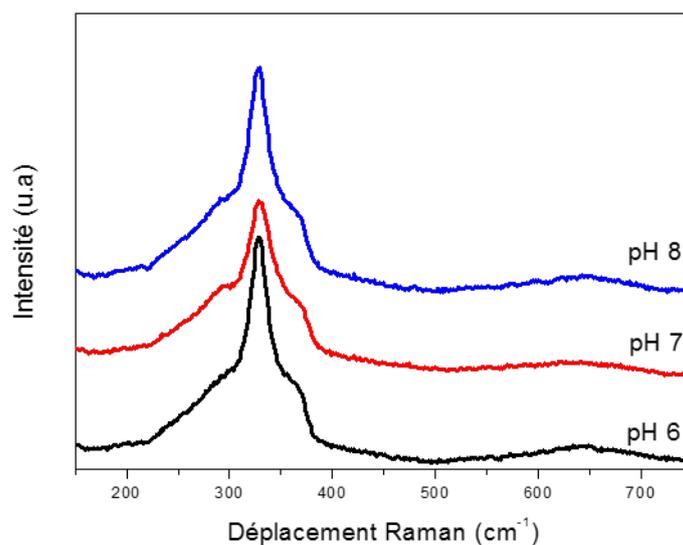


FIGURE 4.12: Spectres Raman des nanoparticules synthétisées avec un traitement micro-ondes et de pH 6, 7 et 8 après séchage à  $300\text{ °C}$

La présence de phase CZTS, d'une composition satisfaisante étant démontrée, il est maintenant nécessaire d'étudier la morphologie des particules obtenues. Une première observation réalisée au microscope électronique à transmission et décrite en figure 4.13 permet de conclure que les particules sont majoritairement amorphes et constituées de domaines cristallins dont la taille n'excède pas quelques nanomètres. Ces observations sont cohérentes à la fois avec les mesures de diffusion dynamique de la lumière (figure 4.14) et les mesures de diffraction des rayons X présentées précédemment.

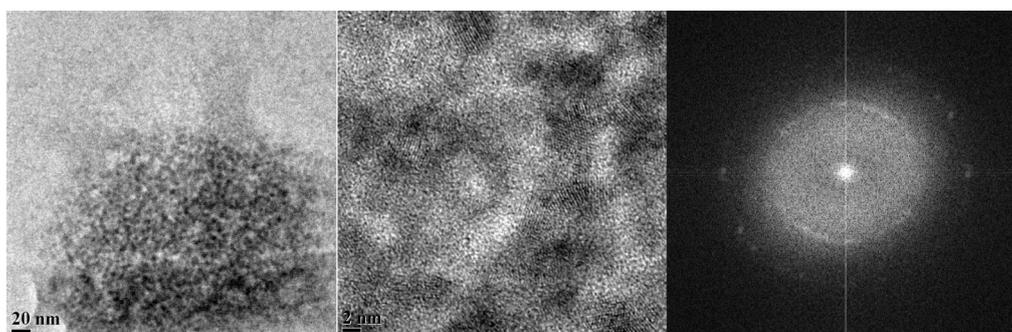


FIGURE 4.13: Clichés MET de nanoparticules

La microscopie électronique à transmission ne permet pas de détailler la dispersion en taille des nanoparticules, c'est pourquoi la figure 4.14 présente une analyse en DLS pour comparer les particules synthétisées avec et sans traitement micro-ondes. On remarque que le traitement micro-ondes permet de recentrer la répartition en taille des nanoparticules sur une seule taille moyenne centrée sur 50 nm. Dans le paragraphe précédent, l'hypothèse selon laquelle les plus petits objets observés en DLS sont des complexes de sulfures a été émise. Le fait que ces objets ne soient plus observables après traitement micro-ondes, permet de conclure que le traitement micro-ondes favorise la formation de particules au détriment de ces complexes. L'échantillon, bien que ne contenant que des objets nanométriques, reste polydisperse.

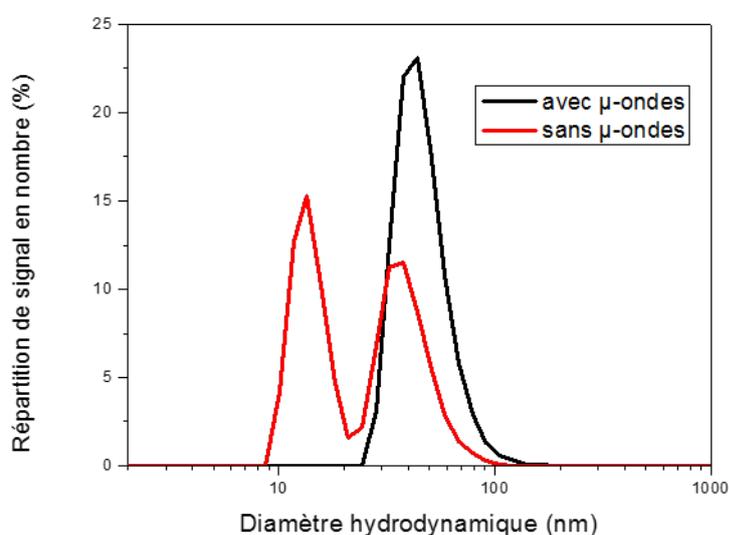


FIGURE 4.14: Répartition granulométrique des particules obtenues par DLS avant et après traitement micro-ondes

En conclusion de cette étude, le traitement micro-ondes est bénéfique pour deux raisons principales : il réduit la polydispersité des nanoparticules synthétisées et il permet un contrôle plus précis de la composition chimique via notamment une moindre sensibilité à l'acidité de la solution de précurseurs.

#### 4.2.1.3 Variation de composition

Comme l'efficacité photovoltaïque du CZTS est reliée à sa composition chimique, il est nécessaire d'étudier la variation de composition chimique des particules en fonction de la composition des solutions de précurseurs. Pour cela trois solutions de précurseurs de compositions chimiques différentes sont préparées (table 4.7).

TABLE 4.7: Compositions élémentaires des solutions avant synthèse

Précurseurs	Échantillon A	Échantillon B	Échantillon C
$\text{Cu}(\text{Ac})_2$	2.0	1.8	1.6
$\text{Zn}(\text{Ac})_2$	1.0	1.1	1.2
$\text{SnCl}_4$	1.0	1.0	1.0
$\text{Na}_2\text{S}$	4.0	4.0	4.0
MAA	10	8.7	8.4
$\frac{\text{Cu}}{\text{Zn} + \text{Sn}}$	1.0	0.86	0.72
$\frac{\text{Zn}}{\text{Sn}}$	1.0	1.1	1.2

Les poudres obtenues sont séchées à 300 °C pendant une heure sous argon puis caractérisées en EDX, DRX et spectroscopie Raman. Les analyses de composition chimique obtenues par EDX (table 4.8) permettent d'affirmer que la composition chimique des particules est directement influencée par la proportion de réactifs introduits avant synthèse. Plus précisément, les concentrations en cuivre, zinc et étain sont influencées mais ne semblent pas avoir de répercussion sur le ratio soufre/cations après synthèse. L'évolution de la concentration en cuivre, zinc et étain mesurée par EDX suit la concentration des précurseurs, l'écart à la stoechiométrie est plus important après synthèse. En effet pour un ratio  $\frac{\text{Cu}}{\text{Zn} + \text{Sn}}$  de 0.9 et  $\frac{\text{Zn}}{\text{Sn}}$  de 1.1, les ratios obtenus après synthèse sont 0.86 et 1.23.

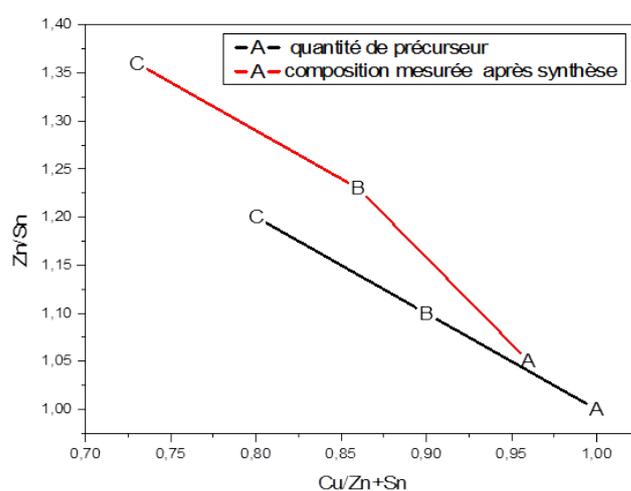


FIGURE 4.15: Composition chimique des solutions de précurseurs A,B et C (courbe noire) et composition chimique obtenue par EDX pour les particules issues de ces solutions (courbe rouge)

Lorsque l'on augmente les écarts à la stoechiométrie des précurseurs, la composition mesurée par EDX est plus éloignée de celle des précurseurs comme on peut le voir sur la figure 4.15.

TABLE 4.8: Compositions élémentaires obtenues par EDX des nanoparticules synthétisées sans traitement micro-ondes avec différentes compositions de précurseurs

Éléments(raie d'émission)	Échantillon A			Échantillon B			Échantillon C		
	Prec.	Moy. atom.	Ecart type	Prec.	Moy. atom.	Ecart type	Prec.	Moy. atom.	Ecart type
<b>Soufre(K)</b>	4	3.58	0.25	4	3.82	0.12	4	3.69	0.14
<b>Cuivre(K)</b>	2	1.95	0.05	2	11.83	0.04	2	1.62	0.04
<b>Zinc(K)</b>	1	1.04	0.09	1	1.187	0.02	1	1.29	0.03
<b>Étain(L)</b>	1	0.99	0.03	1	0.95	0.01	1	0.95	0.01
$\frac{Cu}{Zn+Sn}$	1	0.96		0.86	0.86		0.72	0.73	
$\frac{Zn}{Sn}$	1	1.05		1.1	1.23		1.2	1.36	
$\frac{S}{0.5Cu+Zn+2Sn}$	1	0.90		1	0.96		1	0.92	

Maintenant que la composition chimique des trois échantillons A, B et C est connue, l'impact de cette composition sur la caractérisation de ces matériaux est évalué en DRX et spectroscopie Raman. Compte tenu des larges écarts de composition et de la faible tolérance théorique du CZTS aux écarts à la stoechiométrie (chapitre 1 paragraphe 1.1.3),

les caractérisations du matériau devraient présenter des phases binaires supplémentaires. Or les diffractogrammes des poudres hors stœchiométrie sont très similaires aux diffractogrammes des poudres stœchiométriques. En effet, un seul motif est observable sur tous les diffractogrammes. C'est d'ailleurs le même sur chacun des diffractogrammes : 3 pics aux valeurs de  $2\theta$  28.4°, 47.5° et 56.4°. Comme il en a déjà été discuté aux paragraphes précédents, la position de ces pics ainsi que leur intensité peuvent être attribuées aux phases de CZTS, CTS et ZnS. Étant donné que les matériaux B et C sont excédentaires en zinc et déficitaires en cuivre, la phase secondaire ayant la plus forte probabilité de se former est le ZnS, or celui-ci n'est pas discernable du CZTS par DRX dans le cas présent. On peut néanmoins observer que les poudres hors stœchiométrie sont légèrement moins cristallisées.

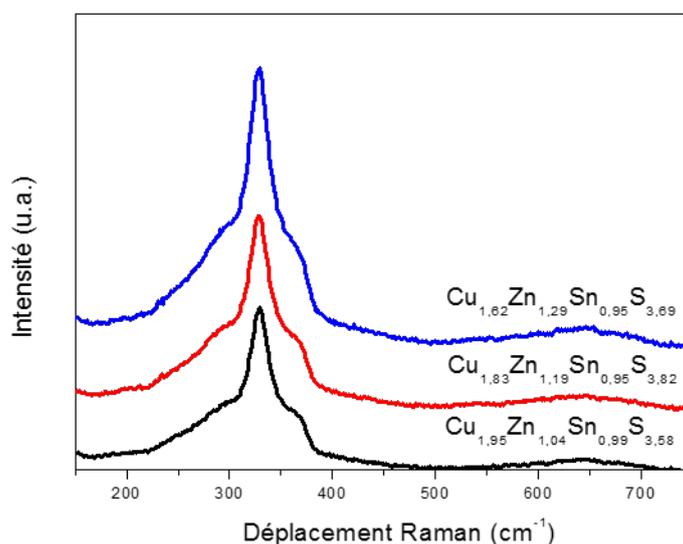


FIGURE 4.16: Spectres Raman (780 nm) de nanoparticules de différentes compositions séchées à 300 °C

Il est donc nécessaire d'avoir recours aux analyses Raman pour tenter d'identifier ces phases secondaires potentielles. Ces analyses, affichées en figure 4.16, confirment une nouvelle fois la formation de la phase CZTS via des pics caractéristiques à 330  $\text{cm}^{-1}$ , 365  $\text{cm}^{-1}$  et 285  $\text{cm}^{-1}$ . Aucune phase secondaire n'est clairement apparente sur ces spectres. On peut penser que l'épaule observé à environ 360  $\text{cm}^{-1}$  possède une contribution due à la présence de ZnS dont le pic principal est à 350  $\text{cm}^{-1}$ . Cependant comme aucun second ordre n'est observé à 700  $\text{cm}^{-1}$  cette hypothèse est peu vraisemblable.

En résumé, il est possible de synthétiser des particules précurseurs de CZTS en voie aqueuse assistée par traitement micro-ondes. Le traitement thermique micro-ondes permet de mieux maîtriser la composition chimique des particules et leur polydispersité. En variant la composition de la solution de précurseurs il est possible d'obtenir des particules de composition stœchiométrique ou bien déficitaires en cuivre et sur-stœchiométriques en

zinc, comme il est requis pour le photovoltaïque. Aucune phase secondaire n'est identifiable après un traitement thermique d'une heure à 300 °C. La longueur d'onde de l'excitation Raman choisie pour cette étude n'est cependant pas adaptée et sera remplacée par la suite par des longueurs d'ondes inférieures qui n'exalteront pas le signal du CZTS et permettront l'identification de phases secondaires.

Il est maintenant nécessaire de vérifier si cette synthèse de nanoparticules peut être développée à plus grande échelle.

#### 4.2.1.4 Synthèse en réacteur continu

La synthèse en autoclave téflon décrite précédemment permet d'obtenir environ 1 gramme de nanoparticules dont la pureté sera décrite ultérieurement au paragraphe 4.2.1.5.

De manière à tester le développement à grande échelle de ce type de synthèse, ce protocole a été adapté pour un réacteur à flux continu.

La quantité de précurseurs utilisés par synthèse est 10 fois plus importante que dans le protocole de synthèse en autoclave. Les concentrations ioniques et conditions d'acidité restent identiques au protocole en autoclave.

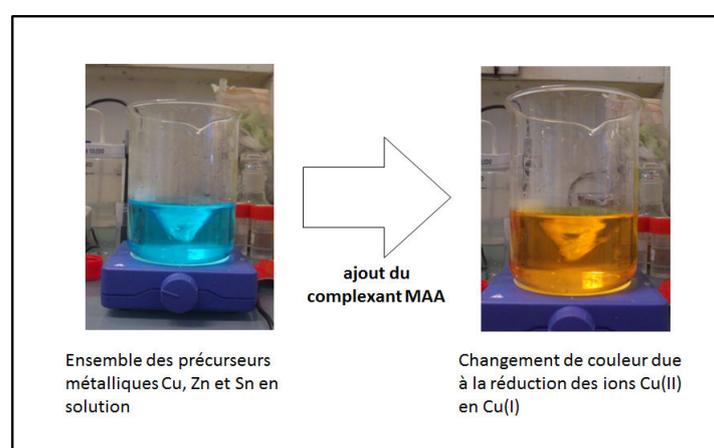


FIGURE 4.17: Solutions de précurseurs de cuivre zinc, étain et MAA pour un protocole de synthèse en réacteur continu

De manière similaire au protocole en autoclave, les précurseurs métalliques sont introduits en solution aqueuse à pH inférieur à 1. Ensuite, le MAA est introduit et la solution change de couleur. Celle-ci passe de bleu à jaune ce qui confirme la complexation et la réduction des ions Cu(II) en ions Cu(I) (figure 4.17).

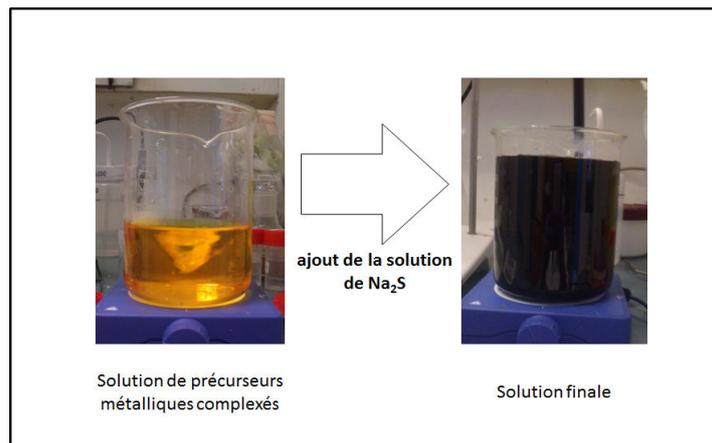


FIGURE 4.18: Solutions de précurseurs de cuivre zinc, étain, MAA et  $\text{Na}_2\text{S}$  pour un protocole de synthèse en réacteur continu

Puis, le pH est ajusté à 6 par une solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  et la solution contenant le  $\text{Na}_2\text{S}$  est ajoutée (figure 4.18). Cette solution est ensuite traitée dans un réacteur micro-ondes en flux continu sous une puissance de 800 W et un débit de 18.5 mL/min. En sortie de synthèse les particules sont amorphes mais après un traitement thermique à 300 °C pendant 1h, celles-ci présentent un diffractogramme identique à ceux obtenus pour des synthèses en autoclaves (figure 4.19).

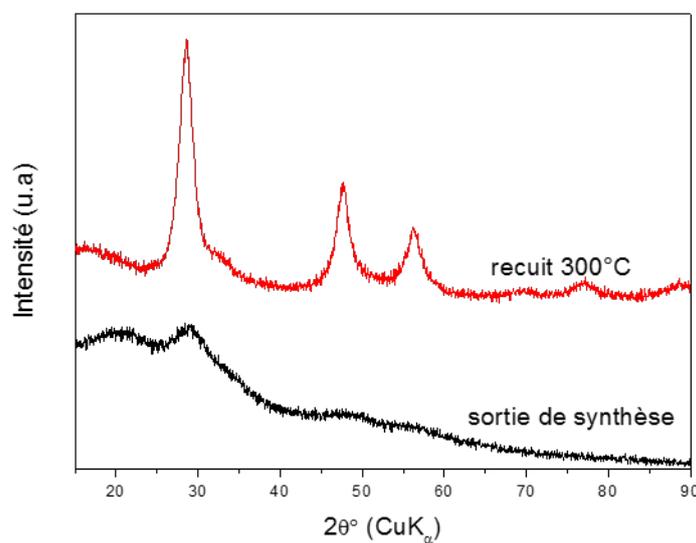


FIGURE 4.19: Diffractogramme de poudres obtenues par synthèse en réacteur continu

TABLE 4.9: Composition élémentaire obtenue par EDX lors de la synthèse en réacteur continu

Éléments (raie d'émission)	Précurseurs	Moyennes atomiques	Écart-type
Soufre(K)	4	3.84	0.17
Cuivre(K)	2	1.98	0.10
Zinc(K)	1	1.03	0.04
Étain(L)	1	0.99	0.04
$\frac{Cu}{Zn + Sn}$	1	0.98	
$\frac{Zn}{Sn}$	1	1.03	
$\frac{S}{0.5Cu + Zn + 2Sn}$	1	0.96	

Une première analyse chimique (effectuée par EDX) montre que la composition est identique à celle observée lors d'une synthèse en autoclave. Une fois de plus, il est nécessaire de vérifier si la variation de composition chimique des particules évolue de la même manière en fonction des précurseurs que lors des synthèses en autoclave. En prenant en compte les difficultés rencontrées lors de l'étude précédente, notamment une excitation Raman inadaptée, les matériaux obtenus ont été caractérisés à l'aide de la DRX, de l'ICP-MS pour la composition chimique ainsi qu'en spectroscopie Raman avec une excitation à 365 nm.

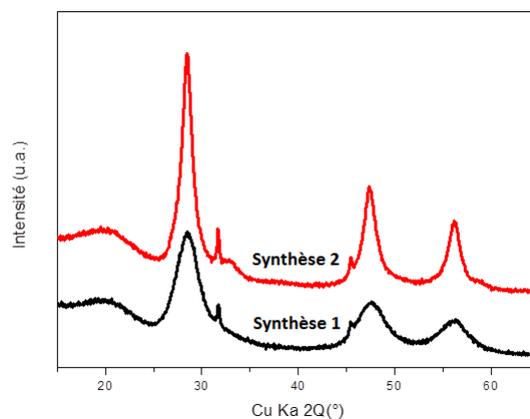


FIGURE 4.20: Diffractogrammes de poudres obtenues par synthèse en réacteur continu séchées à 300 °C pour deux compositions différentes

TABLE 4.10: Composition élémentaire obtenue par ICP-MS de nanoparticules obtenues par synthèse continue avec différentes concentrations de précurseurs

Éléments (ICP-MS)	Synthèse 1			Synthèse 2		
	Prec.	Moy. atom.	Ecart type	Prec.	Moy. atom.	Ecart type
<b>Cuivre</b>	2.00	1.88	0.01	1.8	1.70	0.02
<b>Zinc</b>	1.00	1.01	0.01	1.2	1.30	0.03
<b>Étain</b>	1.00	1.02	0.01	1.00	0.92	0.01
$\frac{Cu}{Zn + Sn}$	1.00	0.924		0.91	0.767	
$\frac{Zn}{Sn}$	1.00	1.00		1.20	1.406	

Les résultats en synthèse continue (table 4.10) reproduisent ceux des synthèses en autoclave en matière de composition chimique. Pour une solution de précurseurs introduits en proportions stœchiométriques, les particules obtenues sont légèrement déficitaires en cuivre ( $\frac{Cu}{Zn + Sn} = 0.92$ ) et stœchiométriques en zinc et étain. De manière similaire à l'étude menée sur les synthèses en autoclave, lorsque la solution de précurseurs présente un écart à la stœchiométrie, les particules synthétisées présentent un écart à la stœchiométrie plus important que celui des précurseurs.

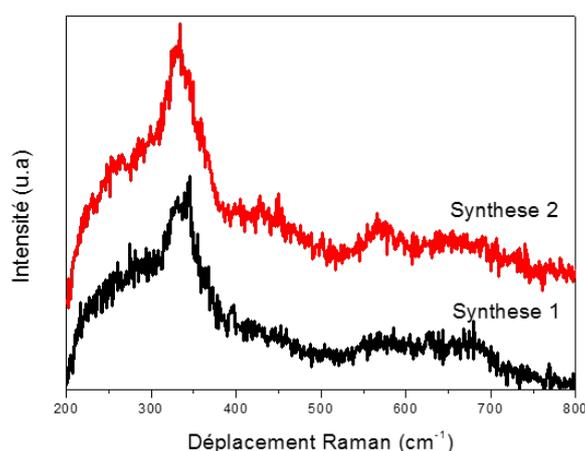


FIGURE 4.21: Spectres Raman UV (365 nm) de poudres séchées à 300 °C pour deux compositions différentes

Les analyses DRX (figure 4.20) présentent un motif principal identique à celui observé lors des synthèses en autoclave à savoir les pics communs au CZTS, CTS et ZnS. On

note une élévation de la taille moyenne de cristallites dans le cas de l'échantillon hors stœchiométrie. Cependant deux pics de plus faible intensité à  $31.7^\circ$  et  $45.5^\circ$  traduisent la présence de sulfures de cuivre. On conclut de ces premières mesures que la synthèse en continu facilite la formation de phases binaires à base de cuivre malgré la composition déficitaire en cuivre des deux échantillons.

Les analyses Raman effectuées sous excitation UV à 365 nm, présentées en figure 4.21, décrivent un matériau encore faiblement cristallisé. Ce matériau est principalement du CZTS puisque le pic correspondant au mode A1 observable à  $330\text{ cm}^{-1}$  est présent sur les deux échantillons. En revanche, les pics secondaires du CZTS observables à  $285\text{ cm}^{-1}$  et  $360\text{ cm}^{-1}$  ne sont pas présents. On peut donc conclure que la contribution à  $350\text{ cm}^{-1}$  observée sur les échantillons provient de la présence de phase ZnS dans l'échantillon. Cette phase est également peu cristallisée puisque le second ordre du ZnS attendu à  $700\text{ cm}^{-1}$  n'est pas observé.

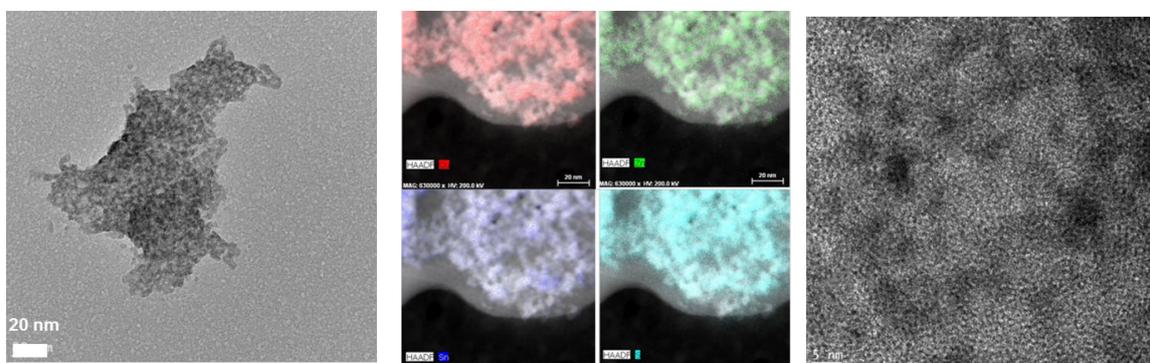


FIGURE 4.22: Cliché MET haute résolution de nanoparticules obtenues par synthèse en réacteur continu

A la suite de l'étude de composition des particules, des analyses de microscopie électronique à transmission ont été réalisées. Les particules obtenues par le protocole de synthèse en continu présentent une morphologie très similaire à celle des particules synthétisées en autoclave. Les particules sont des agglomérats de formes variables et dont la taille moyenne est d'une centaine de nanomètres. Ces nanoparticules sont majoritairement amorphes mais sont également constituées de domaines cristallins dont la taille est de l'ordre du nanomètre (figure 4.22). Une analyse EDX/HAADF permet de prouver que la répartition en éléments cuivre, zinc, étain et soufre est homogène dans les particules (figure 4.22).

#### 4.2.1.5 Pureté

Pour finir, on remarque que la surface des particules semble être composée par d'autres éléments, certainement des ligands de synthèse. Pour vérifier cela, des analyses ATG et FT-IR ont été réalisées.

L'analyse thermogravimétrique des particules séchées à 80 °C sous vide pendant une heure (figure 4.23) met en évidence une proportion importante, de l'ordre de 25 %, de matière volatile. Le profil de la dérivée de la perte de masse indique que la majeure partie de cette décomposition a lieu entre 150 °C et 350 °C avec deux températures de décomposition principales à 160 °C et 220 °C. Ces températures pourraient correspondre à la décomposition d'acétates ou de résidus de MAA [171][121]. Pour confirmer cette hypothèse, il est nécessaire de réaliser une caractérisation par spectroscopie infrarouge des particules avant ATG (figure 4.24).

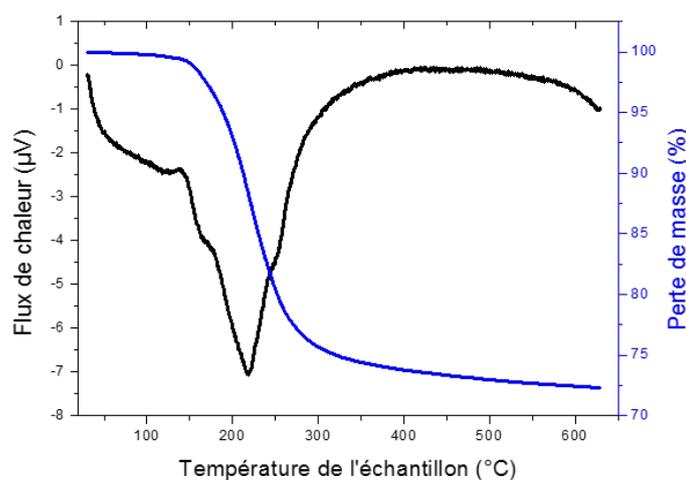


FIGURE 4.23: ATG-DSC de nanoparticules obtenues par synthèse MAA

De nombreuses fonctions organiques sont observables : la bosse caractéristique des fonctions hydroxyles entre 3000 et 3500  $\text{cm}^{-1}$ , les pics correspondants aux fonctions amines à 3400  $\text{cm}^{-1}$  et 1600  $\text{cm}^{-1}$ , un pic à 1400  $\text{cm}^{-1}$  attribuable à un éther et les pics classiques des liaisons alkyles vers 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Il est impossible d'infirmar la présence d'un pic à 1650  $\text{cm}^{-1}$  pour les groupements carbonyles puisqu'un léger épaulement est observable dans le pic à 1600  $\text{cm}^{-1}$ . On déduit de ces premières mesures que les nanoparticules contiennent des pollutions carbonées certainement issues des réactifs de synthèse. On décide de recuire les particules pour éliminer ces composants carbonés et augmenter la cristallinité des particules. Les particules subissent un traitement thermique d'une heure à 300 °C sous vide (à une pression de 10 mbar) pour limiter l'oxydation.

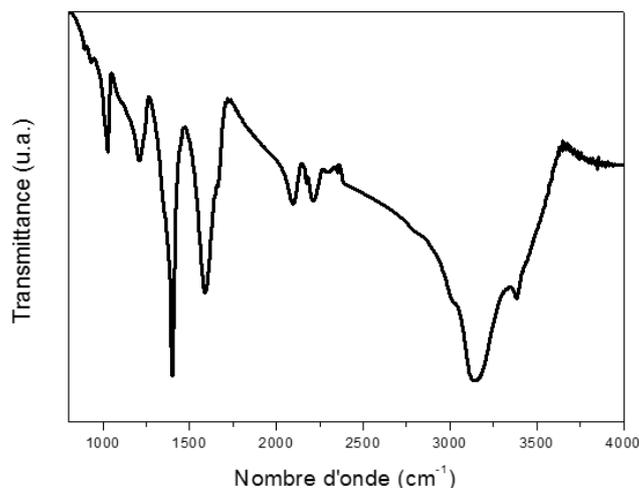


FIGURE 4.24: Analyse FT-IR des nanoparticules obtenues par protocole MAA

## Conclusion intermédiaire

La série d'expérimentations présentée dans cette section apporte plusieurs informations sur la synthèse de nanoparticules à l'aide du complexant MAA. Tout d'abord, le MAA a le double rôle de complexer les ions métalliques en solution et de réduire les ions cuivre (II) et cuivre (I). Sans traitement micro-ondes, il est possible d'obtenir des nanoparticules dont la composition est proche du CZTS et dépend du pH de synthèse. Le traitement micro-ondes permet de contrôler précisément la composition des nanoparticules, qui est alors identique à la composition de la solution de précurseurs, et d'homogénéiser la granulométrie de ces particules. Cette composition peut être stœchiométrique ou déficitaire en cuivre et riche en zinc selon les quantités de précurseurs utilisées.

Des premiers essais démontrent que ce type de synthèse est transposable à plus grande échelle. Sans modification de composition chimique, cette synthèse peut être effectuée en réacteur continu permettant de synthétiser dix fois plus de matière. Enfin, des ligands résiduels de synthèse ont été identifiés à la surface des particules et représentent 27 % de la masse de nanoparticules obtenues.

Cette section établit donc la preuve de concept d'une synthèse aqueuse rapide et effectuée à basse température pour l'obtention de CZTS. Les études suivantes viseront à identifier l'influence de différents réactifs utilisés dans les mêmes conditions de synthèse.

### 4.2.2 Complexant éthylène diamine

Cette section étudie donc l'effet de la modification successive des différents réactifs. Le premier changement est de remplacer le complexant, à savoir l'acide mercapto-acétique

(MAA) par un autre complexant. Dans ce paragraphe, il sera substitué par l'éthylène diamine (figure 4.25). L'éthylène diamine est une di-base [120] déjà utilisée dans plusieurs synthèses de nanoparticules CZTS (voire table 4.3).

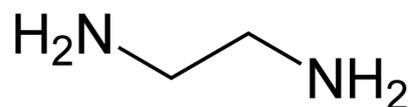


FIGURE 4.25: Molécule d'éthylène diamine

Dans l'intégralité des expérimentations utilisant l'éthylène diamine, le précurseur d'étain est introduit en premier de manière à vérifier la complexation totale des cations étain par l'éthylène diamine. A la suite de cette complexation, la solution est légèrement jaune mais ne présente pas de trace de précipité blanc correspondant à l'hydroxyde d'étain (figure 4.26).

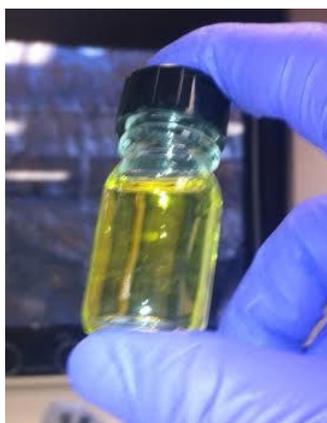


FIGURE 4.26: Solution de chlorure d'étain (IV) complexé par l'éthylène diamine

Le protocole suivi ensuite a été décrit au chapitre 3 ; cependant la source de soufre utilisée ici est le Na<sub>2</sub>S introduit en proportions stœchiométriques de manière identique aux synthèses précédentes. La coloration des solutions de précurseurs est décrite en figure 4.27, on observe notamment que pour que les cations métalliques introduits en solution avec l'éthylène diamine dans des proportions identiques au protocole acétate-MAA, la solution est bleutée et également opaque, signe que des hydroxydes sont encore présents en suspension. Il est alors nécessaire d'ajouter de l'éthylène diamine pour complexer l'ensemble des composés. Une fois cette complexation réussie, la solution est alors bleutée mais n'est plus diffusante, signe que toutes les espèces sont solvatées. Une fois la source de soufre ajoutée, la solution est ocre. Ces changements d'aspects sont observables en figure 4.27.



FIGURE 4.27: Solutions de précurseurs avant introduction de la source de soufre (gauche), la même solution en excès d'éthylène diamine (milieu) et la solution après introduction de la source de soufre (droite)

Après traitement micro-ondes, il est nécessaire de vérifier si la composition des nanoparticules est similaire au protocole acétates-MAA. Pour cela une analyse EDX est effectuée et présentée en table 4.11.

TABLE 4.11: Compositions chimiques mesurées par EDX après traitement micro-ondes pour des nanoparticules synthétisées avec Éthylène diamine, sels acétates et  $\text{Na}_2\text{S}$

Éléments (raie d'émission)	Précurseurs	Moyenne atomique	Écart-type
<b>Soufre(K)</b>	4	3.71	0.40
<b>Cuivre(K)</b>	2	1.42	0.08
<b>Zinc(K)</b>	1	1.32	0.08
<b>Étain(L)</b>	1	0.98	0.07
$\frac{Cu}{Zn + Sn}$	1	0.62	
$\frac{Zn}{Sn}$	1	1.35	
$\frac{S}{0.5Cu + Zn + 2Sn}$	1	0.93	

La composition du matériau obtenu (table 4.11) est très différente de la composition obtenue par le protocole utilisant le MAA comme complexant. La composition des particules est largement déficitaire en cuivre, élément sensé pourtant être le plus réactif compte tenu des données du paragraphe 4.1.1. L'effet du complexant choisi est donc déterminant sur la composition finale des nanoparticules. Étant donnée la composition très éloignée du CZTS, les analyses DRX et Raman sur ce type de particules n'ont pas été poursuivies. Pour remédier à ce défaut de composition, une seconde source de soufre est utilisée, il s'agit du sulfure d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Le protocole est identique au précédent en termes de concentration et d'ordre d'ajout des réactifs.

Le remplacement du  $\text{Na}_2\text{S}$  par une source de soufre plus réactive qu'est le  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  permet d'obtenir de nouveau des nanoparticules de composition stœchiométrique. En effet, comme il peut être observé en table 4.12, les analyses EDX effectuées sur ces poudres décrivent un matériau possédant la composition du CZTS stœchiométrique avec cependant un léger déficit en zinc ( $\frac{Zn}{Sn} = 0.94$ ) et en soufre. On peut donc conclure de ces expériences que la nature du complexant détermine la réactivité chimique des cations en solution mais cette réactivité est aussi dépendante du type de source de soufre utilisé.

TABLE 4.12: Compositions chimiques mesurées par EDX après traitement micro-ondes pour des nanoparticules synthétisées avec Ethylene diamine, sels acétates et  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

Éléments (raie d'émission)	Précurseurs	Moyenne atomique	Écart-type
Soufre(K)	4	3.78	0.15
Cuivre(K)	2	1.98	0.07
Zinc(K)	1	0.95	0.02
Étain(L)	1	1.03	0.02
$\frac{Cu}{Zn + Sn}$	1	1.00	
$\frac{Zn}{Sn}$	1	0.92	
$\frac{S}{0.5Cu + Zn + 2Sn}$	1	0.94	

En examinant le diffractogramme DRX des poudres obtenues en sortie de synthèse (figure 4.28), on remarque que la phase formée est peu cristalline, à ce jour, elle n'a pas été identifiée. Une fois recuites, ces poudres présentent la phase CZTS.

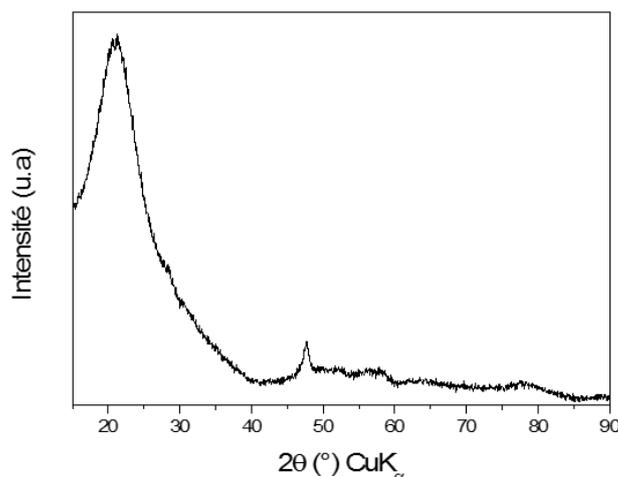


FIGURE 4.28: Diffractogramme de poudre synthétisée par le protocole éthylène diamine et sels acétates après séchage à 80 °C

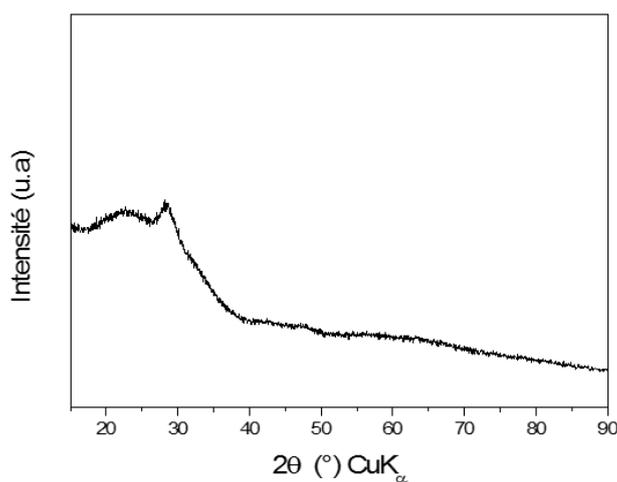
Ces observations permettent de conclure que le type de complexant et la source de soufre agissent sur la composition finale des particules et donc sur les cinétiques de réaction. A présent, l'influence d'un changement de type de contre-ion au niveau des précurseurs métalliques est étudiée. Dans la synthèse suivante, les précurseurs acétates de cuivre et de zinc sont remplacés par des chlorures.

La dissolution de précurseurs se déroule de manière similaire au protocole précédent, avec des solutions de colorations identiques à celles de la figure 4.27. Cependant la quantité d'éthylène diamine nécessaire pour obtenir la complexation complète de l'ensemble des cations métalliques en solution, c'est-à-dire passer d'une solution bleue opaque à transparente, est nettement plus importante. Quand 16.5 mmol d'éthylène diamine sont nécessaires pour complexer 8 mmol de cations métalliques ( $\text{Cu}(\text{Ac})_2 + \text{Zn}(\text{Ac})_2 + \text{SnCl}_4$ ), 86.5 mmol d'éthylène diamine sont nécessaires pour complexer exactement la même quantité de précurseurs chlorures. Cela traduit que les précurseurs métalliques sont en solution sous forme de complexes mixtes c'est-à-dire complexés à la fois par leur contre-ions (chlorures et acétates) ainsi que par les complexants ajoutés en solution comme le MAA ou l'éthylène diamine. Après synthèse, les analyses EDX (tableau 4.13) présentent un matériau très similaire à celui obtenu lors de la synthèse avec les précurseurs acétates. La composition chimique est très proche de celle du CZTS stœchiométrique, c'est-à-dire des proportions de précurseurs introduits en solution. A la différence de la synthèse précédente, l'échantillon est moins déficitaire en zinc et plus déficitaire en soufre ( $\text{S}/\text{métaux} = 0.9$ ) ce qui traduit une présence plus importante d'oxydes.

TABLE 4.13: Compositions chimiques mesurées par EDX après traitement micro-ondes pour des nanoparticules synthétisées avec Éthylène diamine, sels chlorures et  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 

Éléments (raie d'émission)	Précurseurs	Moyenne atomique	Écart-type
Soufre(K)	4	3.61	0.34
Cuivre(K)	2	2.05	0.27
Zinc(K)	1	0.98	0.04
Étain(L)	1	0.99	0.05
$\frac{Cu}{Zn + Sn}$	1	1.04	
$\frac{Zn}{Sn}$	1	0.98	
$\frac{S}{0.5Cu + Zn + 2Sn}$	1	0.90	

Lorsque ces poudres sont caractérisées par DRX (figure 4.29), on remarque qu'en sortie de synthèse celles-ci sont presque totalement amorphes et présentent un seul faible pic à  $28.5^\circ$  qui pourrait appartenir au CZTS, CTS ou ZnS. Ce diffractogramme est très similaire à celui obtenu pour des poudres en synthèse continue sans un traitement thermique post-synthèse.

FIGURE 4.29: Diffractogramme de poudre synthétisée par le protocole éthylène diamine et sels chlorures après séchage à  $80^\circ\text{C}$ 

Lors de la caractérisation en ATG des particules synthétisées séchées à  $80^\circ\text{C}$  sous vide pendant une heure (figure 4.30), on remarque que la quantité de matière décomposable

est largement supérieure à celle de la synthèse acétate-MAA. En effet celle-ci dépasse les 40 % de la masse totale à comparer aux 25 % de la synthèse précédente. La courbe de dérivée de la perte de masse indique qu'il y a trois températures principales où la décomposition a lieu : 90 °C, 220 °C et 300 °C. La première perte de masse ayant lieu aux alentours de 100 °C est d'environ 18 % de la masse totale de l'échantillon. Elle correspond à une élimination de l'eau contenue dans l'échantillon. En temps normal, aucune désorption d'eau n'est observée en ATG car cette élimination a lieu pendant le pré-séchage à 80 °C sous vide avant analyse. Cette eau a donc été adsorbée pendant le transfert du séchage à l'analyse ATG. Ce comportement est cohérent avec le caractère fortement hygroscopique de l'éthylène diamine. L'éthylène diamine résiduelle est donc responsable de l'hydratation rapide des particules. Lorsque l'on soustrait à la perte de masse totale les 18 % provenant de l'hydratation des particules, on retrouve un comportement similaire aux particules synthétisées avec les protocoles MAA, c'est-à-dire une quantité d'éléments organiques décomposables thermiquement d'environ 25 %. Cette décomposition est plutôt régulière entre 200 et 500 °C avec deux températures où cette décomposition est plus marquée : 220 °C et 300 °C. Ce comportement traduit une décomposition difficile de l'éthylène diamine avec la température.

Grâce à l'ensemble de ces expérimentations, il est clair que la nature du complexant, de la source de soufre ainsi que les contre-ions des précurseurs métalliques ont une importance majeure sur les nanoparticules synthétisées. La nature du complexant et de la source de soufre influent directement sur la réactivité des composés en solution et sur la composition chimique des nanoparticules obtenues. La nature des contre-ions de synthèse est également importante puisque ces contre-ions participent à la complexation des espèces en solution. De ce fait, la nature de ces contre-ions détermine la quantité de complexant nécessaire mais ne semble pas avoir d'influence sur la pureté finale des nanoparticules obtenues. Les synthèses développées dans ce paragraphe donnent lieu à des particules contenant plus d'espèces organiques que les précédentes, dont la température de décomposition est plus élevée. Enfin, les ligands résiduels confèrent un caractère hygroscopique aux nanoparticules. Les protocoles utilisant l'éthylène diamine ont permis la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la synthèse. Cependant, du fait des nombreux inconvénients mis en évidence par les caractérisations ATG, ces nanoparticules ne seront pas exploitées pour la suite du procédé (dépôt et recuit).

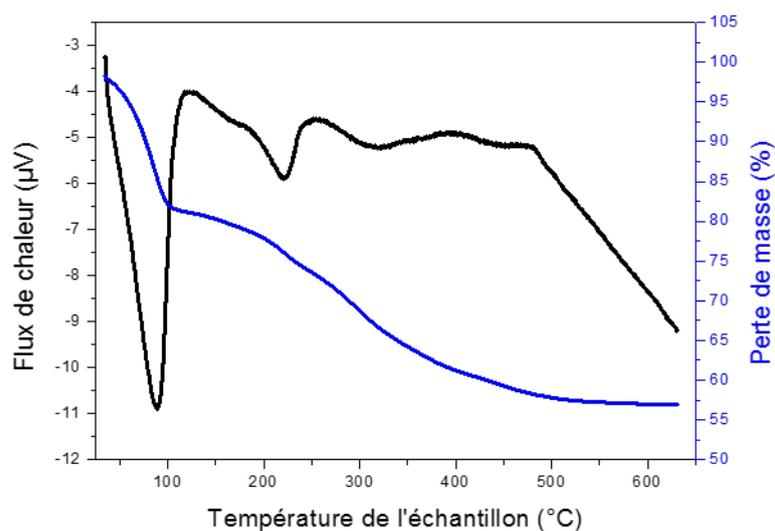


FIGURE 4.30: Analyse TG-DSC des nanoparticules synthétisées avec éthylène diamine

## Conclusion Intermédiaire

Chaque réactif utilisé lors de la synthèse a une influence sur la composition finale des nanoparticules et les mécanismes réactionnels. Changer de ligand et remplacer le MAA par l'éthylène diamine par exemple, modifie la composition finale des particules. Puisque la stabilité des complexes métalliques varie avec le type de ligand, le choix de celui-ci définit la composition des particules synthétisées. Au niveau des précurseurs métalliques, le changement des contre-ions utilisés ne change pas la composition des particules. Néanmoins, il est clair que ces contre-ions participent à la complexation des ions métalliques en solution et déterminent donc la pureté des particules obtenues.

Les nanoparticules obtenues par les synthèses de cette section sont hygroscopiques et présentent des résidus organiques en quantités plus importantes mais ont permis de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

En connaissant ces mécanismes, la suite du travail réside à limiter au maximum la quantité de résidus présents dans les particules.

### 4.2.3 Synthèse “thiourée”

Maintenant que l'influence d'un changement de précurseurs ou de complexant est évaluée, il est nécessaire d'étudier comment maîtriser la présence d'éléments organiques dans les particules ainsi que leur décomposition thermique.

Dans ce paragraphe, seuls des précurseurs chlorés seront utilisés, de manière à éviter la présence de groupements acétates résiduels après synthèse. Le complexant choisi est

la thiourée (figure 4.31). Ce complexant est déjà largement utilisé pour l'obtention de CZTS, que ce soit par spray pyrolyse, voie sol-gel ou pour l'obtention de nanoparticules [132][48]. Ce composé chimique peut être utilisé soit comme source de soufre (en effet il se décompose thermiquement en libérant du soufre [172]), soit comme complexant. Ce complexant semble idéal puisqu'il ne contient qu'un atome de carbone et se décompose thermiquement pour libérer du soufre, un élément qui ne sera pas néfaste pour le CZTS.

L'originalité du type de synthèse développé dans ce paragraphe réside dans le fait que les rôles de complexant et de source de soufre sont séparés. En effet, on utilise la thiourée uniquement comme complexant et le sulfure d'ammonium est utilisé comme source de soufre.

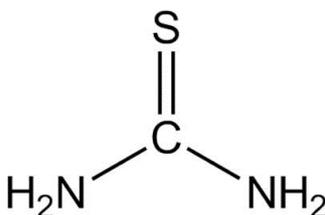
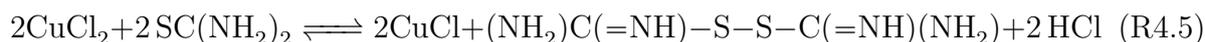


FIGURE 4.31: Molécule de thiourée

De manière similaire au MAA, la thiourée peut être utilisée pour réduire les ions de cuivre (II) en cuivre (I). Cette réaction implique la présence d'une molécule de thiourée par cation métallique et la formation du disulfide de formamidine. Elle est décrite en R4.5 avec  $\text{CuCl}_2$  comme précurseur.



Selon cette réaction, la réduction du cuivre diminuerait la quantité de thiourée présente en solution. Une étude doit donc être menée pour déterminer la quantité de complexant nécessaire pour l'obtention de particules de composition chimique stœchiométrique.

TABLE 4.14: Compositions élémentaires mesurées par EDX sur des poudres synthétisées selon le protocole thiourée avec différentes quantités de thiourée

Éléments (raie d'émission)	1 eq 1500W			2 eq 1500W			3 eq 1500W		
	Prec.	Moy. atom.	Écart-type	Prec.	Moy. atom.	Écart-type	Prec.	Moy. atom.	Écart-type
<b>Soufre(K)</b>	4	3.10	0.15	4	3.31	0.13	4	3.31	0.26
<b>Cuivre(K)</b>	2	2.01	0.07	2	2.28	0.36	2	1.94	0.10
<b>Zinc(K)</b>	1	0.99	0.04	1	0.86	0.07	1	0.87	0.05
<b>Étain(L)</b>	1	1.00	0.02	1	1.04	0.01	1	1.08	0.04
$\frac{Cu}{Zn + Sn}$	1	1.01		1	1.2		1	0.99	
$\frac{Zn}{Sn}$	1	0.99		1	0.83		1	0.81	
$\frac{S}{0.5Cu + Zn + 2Sn}$	1	0.77		1	0.81		1	0.82	

L'étude est menée sur la quantité de thiourée nécessaire ainsi que sur l'influence de la puissance du traitement micro-ondes. En considérant la quantité atomique de cations

métalliques (cuivre, zinc et étain) introduits en solution, trois échantillons sont préparés : cette même quantité de thiourée (1eq), le double de cette quantité (2 eq) et le triple de cette quantité (3eq) soit l'équivalent de 3 molécules de thiourée par cation métallique.

Les résultats d'analyse chimique par EDX pour les échantillons synthétisés à l'aide d'un traitement micro-ondes de 1500 W (tableau 4.14) confirment les observations de la précédente série d'analyses. La quantité de thiourée idéale ici est également la quantité minimale, à savoir un équivalent de thiourée par cation métallique. Le traitement micro-ondes réduit le déficit de soufre observé sur toutes les compositions chimiques des particules. Cependant ce défaut reste conséquent, le rapport soufre [cations métalliques] ne dépasse pas 0.8, ce qui est largement inférieur à celui observé lors des autres protocoles de synthèse. On remarque également pour l'échantillon ne contenant qu'un équivalent de thiourée que l'augmentation de la puissance de micro-ondes induit un contrôle plus précis de la composition. A partir de précurseurs en quantités stœchiométriques, les ratios  $\frac{Cu}{Zn + Sn}$  et  $\frac{Zn}{Sn}$  passent respectivement de 0.94 à 1.01 et de 0.95 à 0.99.

Cette première série d'expériences démontre qu'un équivalent molaire de thiourée suffit à complexer l'ensemble des cations métalliques de manière à homogénéiser leurs réactivités et obtenir des particules de composition stœchiométrique. Cette composition est contrôlée de manière plus précise avec un traitement micro-ondes d'une puissance de 1500 W mais tous les échantillons restent déficitaires en soufre, ce qui traduit une large présence d'oxydes dans les particules après synthèse.

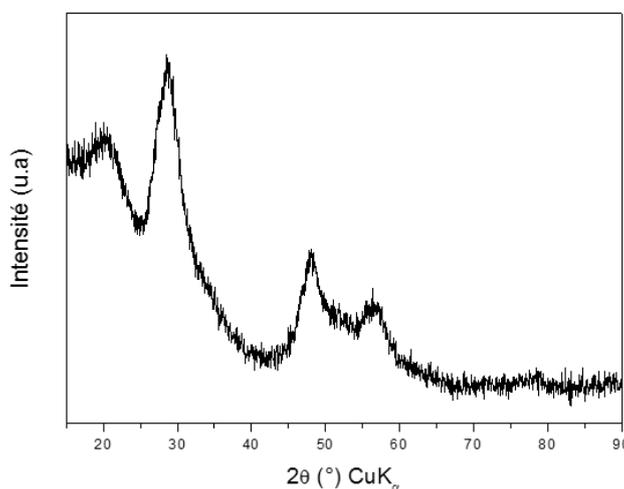


FIGURE 4.32: Diffractogramme des poudres synthétisées par le protocole thiourée après séchage à 80 °C

Cette présence d'oxyde pourrait être confirmée par l'analyse DRX des particules en sortie de synthèse. Pourtant, le diffractogramme de ces poudres après séchage (figure 4.32)

présente uniquement le motif commun au CZTS, CTS et ZnS, identique à celui observé pour les poudres issues des autres synthèses. Encore une fois, ces analyses sont cohérentes avec un matériau faiblement cristallisé, c'est-à-dire à base de cristallites de quelques nanomètres. Cette observation est facilement appuyée par les clichés effectués en microscopie électronique à transmission. Les domaines ordonnés nanométriques sont observables sur l'image de droite en figure 4.33, l'image de gauche montre la forte polydispersité des nanoparticules. Il s'agit en effet d'un mélange de particules et de bâtonnets.

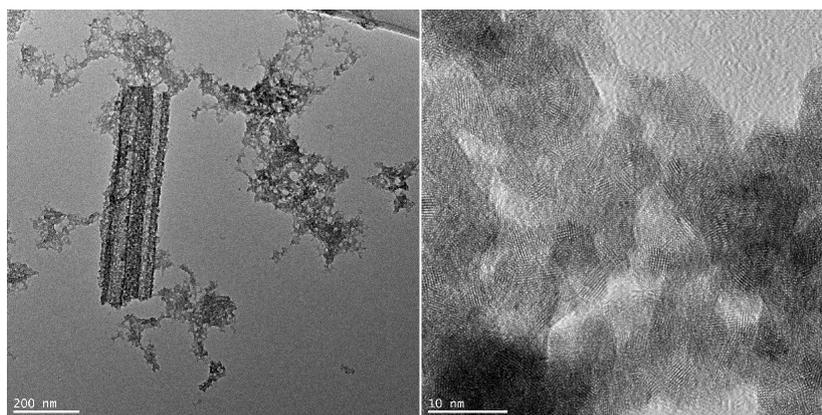


FIGURE 4.33: Cliché MET haute résolution des nanoparticules obtenues par protocole thiourée

Compte tenu de cette pseudo-morphologie, il est nécessaire de vérifier que l'ensemble des composés est bien inclus et ce de manière homogène dans les différents objets en suspension. Pour cela un mapping HAADF/EDX est effectué sur ces particules et visible en figure 4.34.

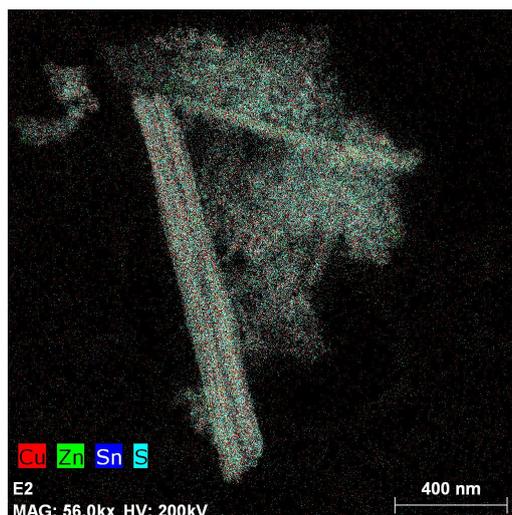


FIGURE 4.34: Analyse HAADF EDX des nanoparticules obtenues par protocole thiourée

La répartition des différents éléments est homogène sur l'ensemble des particules qu'elles soient de forme sphérique ou non. On retrouve donc ici un résultat similaire à celui des particules synthétisées au paragraphe 4.2.1.4, c'est-à-dire des agglomérats amorphes où la répartition des éléments chimiques est homogène et contenant des domaines cristallins de quelques nanomètres.

Regardons à présent la dégradation des espèces carbonées présentes avec les nanoparticules. La caractérisation ATG, affichée en figure 4.35 présente un matériau plus pur que les précédents, en effet celui-ci ne contient que 15 % de matière décomposable. Cette matière est décomposée entre 80 °C et 400 °C mais la dérivée de la perte de masse indique que les pertes de masses principales ont lieu à 180 °C et 310 °C, ces températures correspondent à la dégradation de thiourée ([173]).

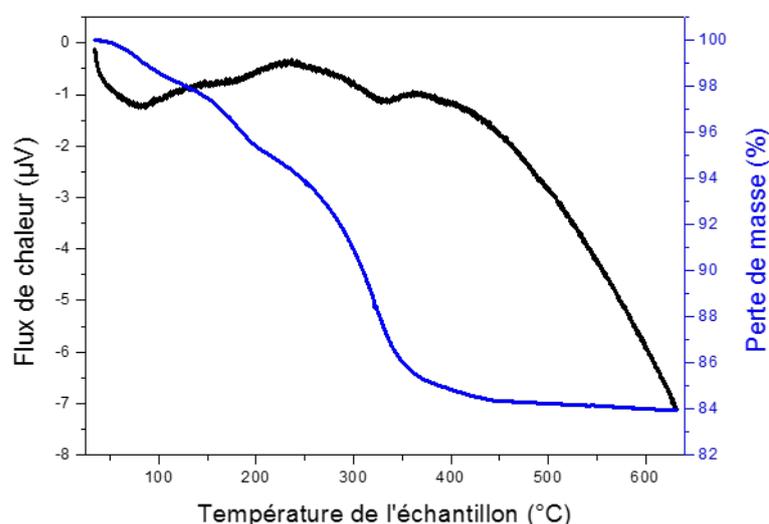


FIGURE 4.35: Analyse thermogravimétrique des nanoparticules obtenues par protocole thiourée

Ce type de synthèse conduit à un matériau plus pur que les précédents. Il reste à vérifier la possibilité de moduler la composition des nanoparticules en variant les quantités de précurseurs. Étant donné que les nanoparticules synthétisées par cette voie présentent un défaut de soufre, l'effet d'un ajout en excès de sulfure d'ammonium sera également étudié. La première série d'expérimentations présente la comparaison entre une synthèse de précurseurs en proportions stœchiométriques et une synthèse utilisant les mêmes précurseurs mais avec 1.5 équivalent molaire de la quantité de sulfure d'ammonium utilisée dans le protocole standard. Les compositions chimiques de ces poudres sont mesurées en EDX et affichées à la table 4.15.

TABLE 4.15: Compositions chimiques mesurées par EDX sur des poudres synthétisées selon le protocole thiourée avec différentes compositions de précurseurs

Éléments (raie d'émission)	Échantillon A			Échantillon B		
	Prec.	Moy. atom.	Écart-type	Prec.	Moy. atom.	Écart-type
<b>Soufre(K)</b>	4	3.15	0.20	6	3.29	0.04
<b>Cuivre(K)</b>	2	2.05	0.03	2	1.91	0.04
<b>Zinc(K)</b>	1	0.99	0.01	1	1.05	0.04
<b>Étain(L)</b>	1	1.00	0.01	1	1.00	0.02
$\frac{Cu}{Zn + Sn}$	1		1.03	1		0.94
$\frac{Zn}{Sn}$	1		1.00	1		1.05
$\frac{S}{(0.5Cu + Zn + 2Sn)}$	1		0.79	1.5		0.82

La composition de la synthèse en conditions stœchiométriques (tableau 4.15) est similaire à celle obtenue dans des conditions identiques lors des expériences précédentes (tableau 4.14), ce qui prouve au passage la reproductibilité de celle-ci. Lorsque l'on compare cette composition chimique à celle de l'échantillon synthétisé en présence d'un excès de sulfure d'ammonium, aucune différence majeure n'est observée. L'échantillon synthétisé en présence d'excès de soufre est légèrement moins concentré en cuivre (passage du ratio  $\frac{Cu}{Zn + Sn}$  de 1.04 à 0.93) et plus concentré en zinc ( $\frac{Zn}{Sn}$  passant de 1.00 à 1.05). Mais surtout il n'y a pas de différence marquante sur le taux de soufre présent dans les particules; celui-ci reste toujours environ égal à 0.8 pour les deux échantillons. Augmenter

la quantité de précurseurs de soufre n'augmente donc pas la proportion finale de soufre dans les particules après synthèse, dans le cas d'une composition stœchiométrique.

Regardons à présent les résultats obtenus dans le cadre d'une composition sous stœchiométrique en cuivre et sur-stœchiométrique en zinc.

TABLE 4.16: Composition chimique mesurée par EDX pour des nanoparticules synthétisées avec différentes compositions de précurseurs

Éléments (raie d'émission)	Échantillon C			Échantillon D		
	Prec.	Moy. atom.	Écart-type	Prec.	Moy. atom.	Écart-type
<b>Soufre(K)</b>	4	3.71	0.27	6	4.72	0.28
<b>Cuivre(K)</b>	1.8	1.71	0.19	1.8	1.69	0.08
<b>Zinc(K)</b>	1.2	1.36	0.08	1.2	1.28	0.08
<b>Étain(L)</b>	1	0.93	0.08	1	0.94	0.05
$\frac{Cu}{Zn+Sn}$	1	0.77		1	0.76	
$\frac{Zn}{Sn}$	1.2	1.36		1.2	1.37	
$\frac{S}{0.5Cu+Zn+2Sn}$	4	0.93		6	1.18	

Les compositions chimiques mesurées en EDX pour des nanoparticules synthétisées à l'aide de précurseurs de ratios  $\frac{Cu}{Zn+Sn} = 0.9$  et  $\frac{Zn}{Sn} = 1.2$  sont présentées en tableau 4.16. De la même manière que pour l'étude résumée au tableau 4.15, le taux de soufre

présent dans les précurseurs n'influe pas sur la composition finale de ceux-ci en termes d'éléments métalliques dans les particules. De plus, on retrouve le même comportement que lors de la synthèse acétate-MAA à savoir que lorsque les précurseurs présentent un écart à la stœchiométrie, cet écart se retrouve amplifié une fois les particules synthétisées. Dans le cas des deux compositions (soufre stœchiométrique et soufre en excès), les ratios  $\frac{Cu}{Zn + Sn}$  et  $\frac{Zn}{Sn}$  passent respectivement de 0.9 à 0.77 et de 1.2 à 1.36. Cependant, un changement de comportement important est à observer pour l'échantillon synthétisé avec le sulfure d'ammonium en excès. Cette fois-ci l'échantillon n'est pas déficitaire en soufre mais excédentaire.

On conclut donc de cette étude qu'il est possible de moduler les concentrations des différents éléments composant les nanoparticules en changeant simplement les quantités de précurseurs utilisés.

Ce type de synthèse utilisant la thiourée comme complexant est donc pertinent pour la suite de l'étude puisqu'elle permet l'obtention de nanoparticules de composition contrôlable et ne contenant que 15 % de matière décomposable, essentiellement constituée d'éléments soufre, chlore et azote. Ce pourcentage de matière décomposable reste important et il est nécessaire d'évaluer l'impact d'une limitation de cette quantité avant dépôt.

#### 4.2.4 Procédé de purification

Ce paragraphe décrit un procédé de purification qui a fait l'objet d'un brevet au cours de ce travail de thèse [174].

Le premier objectif est de diminuer la quantité d'éléments organiques présents avec les nanoparticules synthétisées par le protocole précédent. Sachant que la thiourée se décompose thermiquement en solution ([172]), il est normalement possible de dégrader un maximum de matière organique en solution à l'aide d'un solvant à haut point d'ébullition. Les solvants testés ainsi que leurs températures d'ébullition sont présentés en figure 4.36. Ces solvants présentent une polarité suffisante pour être portés à ébullition par un traitement micro-ondes de 1500 W pendant 60 secondes.

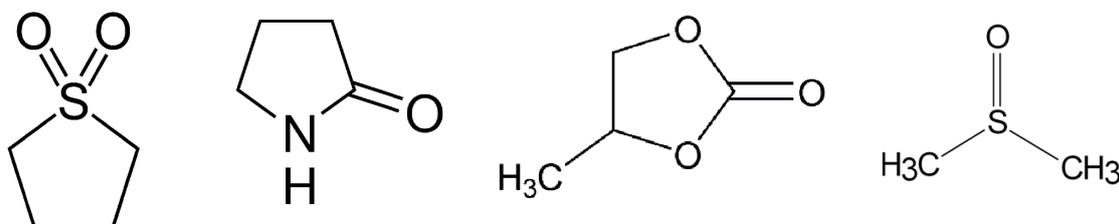


FIGURE 4.36: Solvants utilisés pour la purification : (A) Sulfolane  $T_{eb}=285$  °C, (B) Pyrrolidone  $T_{eb}=245$  °C, (C) Propylène carbonate  $T_{eb}=242$  °C, (D) DMSO  $T_{eb}=190$  °C

Le second objectif est de diminuer la quantité d'éléments décomposables tout en maintenant la composition chimique en cuivre, zinc, étain et soufre stable. La première étape de cette étude est donc de contrôler si la composition chimique mesurée en EDX avant et après traitement thermique est similaire, puis les caractérisations ATG permettront d'évaluer si une purification des particules a eu lieu. Enfin, si toutes ces conditions sont remplies, l'aspect des nanoparticules sera contrôlé par microscopie électronique à transmission.

TABLE 4.17: Composition chimique de nanoparticules mesurée par EDX après purification par les solvants Sulfolane et Pyrrolidone

Éléments (raie d'émission)	Nanoparticules initiales		Sulfolane		Pyrrolidone	
	Moy. atom.	Écart-type	Moy. atom.	Écart-type	Moy. atom.	Écart-type
<b>Soufre(K)</b>	3.48	0.07	4.83	0.15	4.06	0.23
<b>Cuivre(K)</b>	1.98	0.05	2.99	0.11	1.95	0.08
<b>Zinc(K)</b>	0.92	0.03	1.16	0.04	1.02	0.07
<b>Étain(L)</b>	1.05	0.02	0.67	0.04	1.01	0.05
$\frac{Cu}{Zn + Sn}$	1.01		1.63		0.96	
$\frac{Zn}{Sn}$	0.88		1.71		1.02	
$\frac{S}{0.5Cu + Zn + 2Sn}$	0.87		1.21		1.02	

Les nanoparticules de départ synthétisées à l'aide de précurseurs en proportions stœchiométriques et leur composition (tableau 4.17), sont de compositions similaire à celles présentées au paragraphe 4.2.3 bien que légèrement déficitaires en zinc ( $\frac{Zn}{Sn}=0.88$ ). Le premier traitement par le solvant sulfolane dégrade les nanoparticules, en effet le matériau devient plus riche en cuivre et en soufre, cela implique une élimination d'une partie des éléments zinc et étain présents dans le matériau initial. Le ratio zinc étain est également modifié en passant de 0.88 à 1.71. L'élément étain est donc encore plus éliminé du matériau que l'élément zinc.

TABLE 4.18: Composition chimique de nanoparticules mesurée par EDX après purification par les solvants Propylène carbonate et DMSO

Éléments (raie d'émission)	Nanoparticules initiales		Propylène Carbonate		DMSO	
	Moy. atom.	Écart-type	Moy. atom.	Écart-type	Moy. atom.	Écart-type
<b>Soufre(K)</b>	2.64	0.06	2.70	0.12	2.22	0.15
<b>Cuivre(K)</b>	1.83	0.06	1.69	0.14	2.32	0.40
<b>Zinc(K)</b>	0.93	0.03	0.78	0.03	1.01	0.06
<b>Étain(L)</b>	1.08	0.01	1.19	0.04	0.92	0.13
$\frac{Cu}{Zn + Sn}$	0.90		0.86		1.20	
$\frac{Zn}{Sn}$	0.86		0.66		1.08	
$\frac{0.5Cu + Zn + 2Sn}{S}$	0.66		0.68		0.56	

A l'inverse, la purification en traitement pyrrolidone est beaucoup plus prometteuse. Les ratios de cations métalliques sont maintenus peu modifiés et le matériau est légèrement enrichi en zinc. On remarque de surcroît que ce traitement ré-équilibre le ratio soufre sur cations métalliques, c'est-à-dire diminue la présence d'oxyde dans le matériau.

Le solvant suivant est le propylène carbonate. Après traitement thermique, le matériau présente une ratio soufre cations métalliques et  $\frac{Cu}{Zn + Sn}$  quasi inchangé (table 4.18). Néanmoins ce traitement diminue la composition en zinc du matériau ( $\frac{Zn}{Sn}$  passant de 0.86 à 0.66). Cette diminution de la quantité de zinc va à l'encontre du développement de nanoparticules CZTS pour le photovoltaïque où une sur-stœchiométrie en zinc est requise pour obtenir les meilleurs rendements de conversion.

Enfin, le traitement par le solvant DMSO n'est pas satisfaisant. Les analyses chimiques EDX du tableau 4.18 démontrent qu'après traitement, les quantités de soufre et d'étain présentes dans le matériau ont diminué. Cette réduction de la quantité d'étain explique l'élévation des ratios  $\frac{Cu}{Zn + Sn}$  et  $\frac{Zn}{Sn}$ . On peut donc conclure que le traitement dégrade les phases de SnS en priorité.

Selon les analyses chimiques, seul le traitement pyrrolidone et dans une moindre mesure le traitement DMSO permettent de maintenir la composition chimique des nanoparticules.

Au niveau des analyses ATG, les traitements sulfolane et propylène carbonate n'apportent aucune diminution d'éléments organiques décomposables puisque la perte totale de masse finale est dans les deux cas de 25 %. En revanche la purification est notable pour les traitements DMSO et pyrrolidone. Dans le cas du DMSO, la perte de masse s'élève à 10 %, ce qui est un progrès comparé aux 15 % présentés au paragraphe 4.2.3. En termes de température de décomposition, on observe un comportement similaire à celui du matériau avant traitement, à savoir une perte de masse centrée sur 300 °C et l'ensemble des éléments organiques décomposés avant 400 °C. Ce comportement correspond à une dégradation seulement partielle de la thiourée utilisée lors de la synthèse des nanoparticules. Une solution envisageable serait d'augmenter le temps de traitement de purification, mais ce traitement aggraverait encore le déficit d'étain du matériau final si l'on se base sur les observations du tableau 4.18. Le traitement pyrrolidone est encore une fois le plus satisfaisant puisque la perte de masse observée après caractérisation ATG s'élève à 7 % soit une réduction de moitié de la quantité d'éléments volatils dans le matériau. L'élimination de composés se fait de manière régulière avec l'élévation de température, ce qui signifie que l'ensemble de la thiourée a été dégradé.

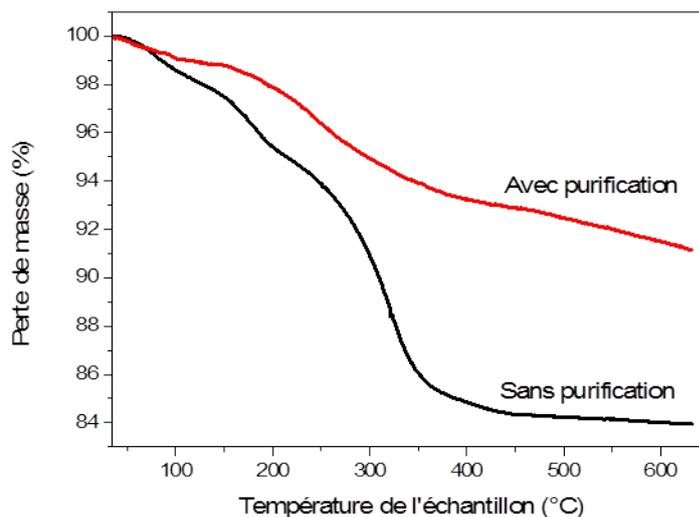


FIGURE 4.37: Analyse thermogravimétrique avant et après purification pyrrolidone

Le comportement en ATG des nanoparticules traitées et non-traitées est récapitulé en figure 4.37. Le traitement pyrrolidone permet donc de purifier les nanoparticules sans altérer leur composition chimique. Regardons à présent si ce traitement affecte la morphologie des particules.

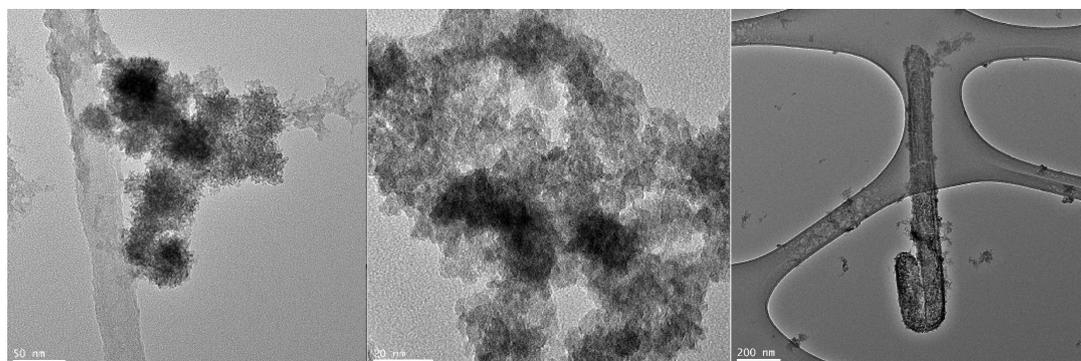


FIGURE 4.38: Cliché MET haute résolution de nanoparticules après purification

Comme on peut l'observer en figure 4.38, la pseudo-morphologie nanoparticules plus bâtonnets est conservée après traitement. Les nanoparticules sont toujours des agglomérats de petits domaines cristallins de quelques nanomètres. En conclusion, ce procédé permet de purifier les nanoparticules sans affecter leur composition chimique ou modifier la morphologie de celles-ci.

## Conclusion du chapitre 4

Dans ce chapitre, la synthèse de nanoparticules a été abordée dans son ensemble. Plusieurs paramètres sont à prendre en compte comme la stabilité et la réactivité des trois espèces

métalliques qui génèrent des difficultés pour la maîtrise de la composition chimique des particules. L'ajout de complexants organiques est indispensable mais représente une source de contamination des nanoparticules. Le développement d'une synthèse implique l'obtention de compromis entre les temps et températures de réaction ainsi que la pureté et la cristallinité des particules.

Le concept de synthèse de nanoparticules en réacteur continu et en voie aqueuse par traitement micro-ondes a été développé. La composition chimique des particules est alors très proche de la composition de la solution de précurseurs, ce qui est un avantage indéniable pour un développement à grande échelle car cela diminue la quantité de précurseurs requis par synthèse.

A l'aide d'un second complexant, l'éthylène diamine, la complexation à la fois par le complexant et les contre-ions des sels métalliques a été mise en évidence. Les particules formulées dans cette section ne sont pas d'une pureté suffisante pour continuer l'étude.

Enfin, une synthèse limitant l'usage de composés organiques, à base de sels chlorés et de thiourée permettant de fabriquer des particules plus pures a été développée. Encore une fois, la composition est modifiable et reste très proche des concentrations de précurseurs. Un procédé de purification breveté [174] permet de réduire encore la quantité d'éléments décomposables dans les particules.

Au terme de ce chapitre, plusieurs synthèses rapides et ayant lieu à basse température sont mises au point pour fabriquer des nanoparticules. Bien qu'étant de nature amorphe ou peu cristallisée, elles permettent l'obtention du matériau CZTS après traitement thermique. La prochaine étape est l'utilisation de ces particules pour formuler des encres.

# Chapitre 5

## Formulation et dépôt d'encre

### Introduction

Des nanoparticules de composition et de pureté maîtrisées peuvent être synthétisées. La prochaine étape dans le développement de couches minces CZTS à partir de nanoparticules est la mise au point du procédé de dépôt. Ce dépôt doit permettre la mise en forme des nanoparticules en couches continues de quelques microns d'épaisseur sur un substrat en molybdène. Ce chapitre décrit donc les étapes successives qui permettent de passer d'une dispersion colloïdale à une encre puis à une couche mince. Dans un premier temps, l'étude du substrat molybdène est réalisée pour identifier d'éventuelles contraintes de formulation. Ensuite, différentes stratégies de stabilisation colloïdale sont développées en fonction de leur incidence sur la pureté des particules. Puis, des formulations sont établies pour le procédé jet d'encre. Enfin, ces formulations développées pour le jet d'encre sont déposées par le procédé spray et le séchage des couches est étudié.

### 5.1 Contraintes liées au support

Le support utilisé pour l'ensemble de ce travail est le verre sodocalcique recouvert d'une couche continue de molybdène déposée par pulvérisation cathodique. Le molybdène est le contact arrière de la future cellule déposée par impression. Ce type de substrat doit être pris en compte avant tout travail de formulation d'encre. En effet, il est à la fois incompressible et rigide. Les procédés de dépôt sans contact comme le spray et le jet d'encre lui sont particulièrement adaptés .

Le molybdène est bien cristallisé et identifiable par diffraction des rayons X (figure 5.1) en phase cubique. Le diffractogramme de ce substrat présente en plus du motif du molybdène cubique certains pics non attribuables au molybdène à  $33.46^\circ$  et  $32.41^\circ$  provenant certainement de pollutions liées à son dépôt mais encore non identifiées. Le faible pic observé à  $36.41^\circ$  est lié à la contribution  $K_\beta$  du pic principal du molybdène.

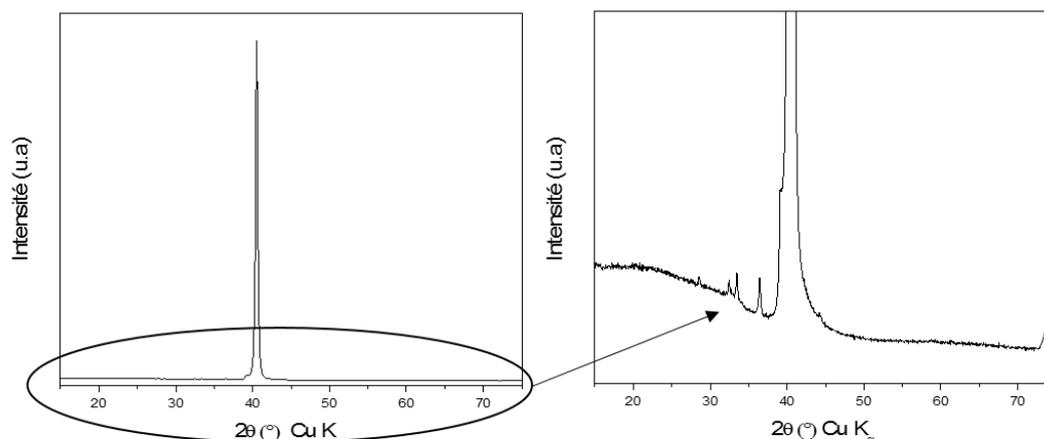


FIGURE 5.1: Diffractogramme du support verre/Molybdène

Toute encre formulée pour déposer une couche de CZTS sur ce substrat doit s'étaler correctement sur celui-ci lors du dépôt. Pour prédire le comportement d'étalement de ces encres sur le molybdène, il est nécessaire de déterminer son énergie de surface. Cette mesure est effectuée selon le protocole décrit au paragraphe 3.2.3.

Il est habituel dans la littérature relative au dépôt de CIGS et CZTS de supprimer l'oxydation de surface de celui-ci par un traitement en solution molaire d'ammoniaque pendant une minute [175].

Les mesures d'angle de contact ont donc été effectuées sur ce substrat de molybdène avant et après traitement (figure 5.2). Les angles pris en compte sont la moyenne de trois mesures.

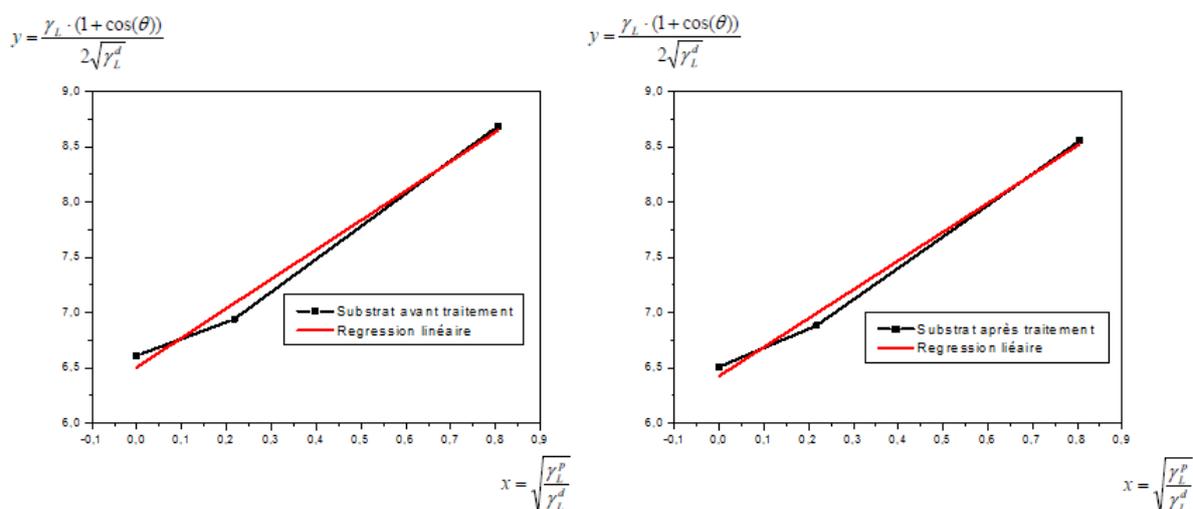


FIGURE 5.2: Analyse d'énergie de surface avant (gauche) et après (droite) traitement ammoniaque

Le traitement par solution ammoniacale ne modifie pas l'énergie de surface du Molybdène comme on peut l'observer en figure 5.2 et table 5.1. L'énergie de surface calculée est d'environ 49 mJ/m<sup>2</sup>. Cette valeur est très largement inférieure à la valeur d'énergie de surface du molybdène cubique obtenue par simulation [176][177] qui est elle de l'ordre de 2.9 J/m<sup>2</sup>. Cet écart de valeur s'explique par le fait que les mesures ne sont pas faites sous atmosphère inerte. Des espèces sont adsorbées à la surface du molybdène après le traitement ammoniacal.

TABLE 5.1: Valeurs d'énergie de surface obtenues par modèle d'Owens-Wendt

	Pente (a)	Ordonnée à l'origine (b)	Facteur de corrélation (R <sup>2</sup> )	Énergie de surface ( mJ/m <sup>2</sup> )
Substrat Mo sans traitement	2.66	6.51	0.973	49.42
Substrat Mo après traitement	2.60	6.43	0.983	48.11

Pourtant, l'intérêt de cette mesure est de déterminer le comportement du substrat lors du dépôt, ce qui est une information primordiale. On peut conclure de cette étude que l'encre formulée devra avoir une tension de surface inférieure à 38 mN/m pour présenter un étalement suffisant lors du dépôt.

De ce fait, une dispersion aqueuse de nanoparticules ne présentera qu'un mouillage partiel du molybdène sachant que la tension de surface de l'eau est de 72.8 mN/m à 25 °C et ne sera donc pas adaptée. En effet, si l'ajout de tensio-actifs dans l'eau permet de diminuer la tension de surface, ce procédé n'est pas envisageable dans le cas présent car il induirait une diminution de la pureté des particules déposées.

## 5.2 Dispersion de nanoparticules et stabilité colloïdale

La première propriété à vérifier dans le but de formuler une encre adaptée au dépôt de nanoparticules est la stabilité colloïdale de la dispersion dans les solvants adéquats. Ce paragraphe décrit le comportement des nanoparticules dans différents solvants après synthèse et les différentes voies de stabilisation utilisées dans ce travail.

### 5.2.1 Étude préliminaire : stabilité colloïdale des nanoparticules après synthèse

Pour discriminer les solvants susceptibles de satisfaire les conditions de stabilité colloïdale, il est nécessaire de classer leurs caractéristiques physico-chimiques. Ce type de problématique est bien connu dans le domaine des polymères et nanoparticules [178][179]. Développée dans les années 1960, la théorie HSP (Hansen Solubility Parameters) permet de classer les solvants selon le type de liaisons intermoléculaires qu'ils possèdent. Selon cette théorie, il est possible de caractériser les solvants selon leurs interactions intermoléculaires de type dispersive ( $\delta_d$ ), de type polaire ( $\delta_p$ ) et de liaisons hydrogènes ( $\delta_h$ ) [180].

Ce type d'approche permet de distinguer plus précisément les solvants entre eux que par la simple classification polaire-apolaire et protique-aprotique, puisque des valeurs chiffrées sont utilisées.

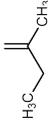
L'ensemble des solvants utilisés au cours des études suivantes est présenté à la table 5.2.

Les solvants indiqués dans la table 5.2 permettent de couvrir l'ensemble des propriétés physico-chimiques nécessaires à la formulation des encres. En effet dans ce groupe de solvants, il est possible de trouver à la fois des solvants volatils ainsi que des solvants à haut point d'ébullition tout en variant les propriétés de polarité et d'interactions hydrogène.

Une première expérimentation consiste à évaluer la stabilité colloïdale des nanoparticules synthétisées selon le protocole de synthèse en réacteur continu décrite au paragraphe 3.1.1.1. En redispersant les nanoparticules dans chacun de ces solvants, on obtient une première évaluation des conditions de stabilité.

La méthode de mesures par DLS est un moyen simple pour discriminer les dispersions selon leur stabilité. Si la dispersion est déstabilisée par un phénomène d'agrégation rapide, la polydispersité provoquée par cette agrégation rendra la mesure impossible. Si cette cinétique d'agrégation est plus lente, de larges agrégats seront tout de même observés lors de la mesure. Enfin, si la dispersion est stable, la mesure s'effectue sans problème et indique une polydispersité (PDI) inférieure à 0.2. La mesure de taille est effectuée juste après redispersion dans le solvant.

TABLE 5.2: Paramètres de solubilité (HSP) des solvants utilisés dans ce travail

	H <sub>2</sub> O	Éthylène glycol	Méthyle éthyle cétone	Éthanol	Butanol	Dodecanethiol	Hexane
$\delta_d$ (cal/cm <sup>3</sup> )	7.63	7.8	7.8	7.7	7.8	7.8	7.3
$\delta_p$ (cal/cm <sup>3</sup> )	7.82	5.4	4.3	4.3	2.8	1.3	0
$\delta_h$ (cal/cm <sup>3</sup> )	20.68	13	2.5	9.5	7.7	1.7	0
T <sub>eb</sub>	100 °C	197 °C	80 °C	78 °C	117 °C	275 °C	68 °C
Formule chimique							

Les résultats résumés en table 5.3 informent que les nanoparticules sont de nature hydrophile. Elles sont dispersables dans l'eau ainsi que dans les solvants de polarité et proticité intermédiaires tels que l'éthanol, l'éthylène glycol et l'acétone. En revanche, celles-ci ne

sont pas stables dans les solvants apolaires tel que l'hexane ou de faible polarité comme le butanol et le dodécaneéthiol.

TABLE 5.3: Essai de dispersions de nanoparticules dans différents solvants

	H <sub>2</sub> O	Éthylène glycol	Méthyle éthyle cétone	Éthanol	Butanol	Dodécaneéthiol	Hexane
Taille moyenne (nm)	97.11	256.5	467.9	164.5	échec	2325	échec
PDI	0.225	0.180	0.337	0.285	échec	0.261	échec
Observations	bonne dispersion	bonne dispersion	bonne dispersion	bonne dispersion	décantation rapide	décantation rapide	décantation rapide

Ces observations sont cohérentes puisque les nanoparticules sont synthétisées en voie aqueuse. Pour approfondir le comportement en dispersion aqueuse de nanoparticules, le potentiel Zêta a été mesuré en fonction du pH des nanoparticules.

Ce potentiel Zêta varie entre  $-3.49$  et  $-37.4$  mV. Cela signifie que les ions adsorbés en surface de particules sont des anions et donc que les nanoparticules sont chargées positivement en surface. Il y a donc des cations métalliques apparents ou des fonctions organiques chargées positivement en surface de nanoparticules. Une hypothèse serait la présence de fonctions aminées dont le pKa est de l'ordre de 9, ce qui expliquerait l'augmentation en valeur absolue de potentiel Zêta à ce pH.

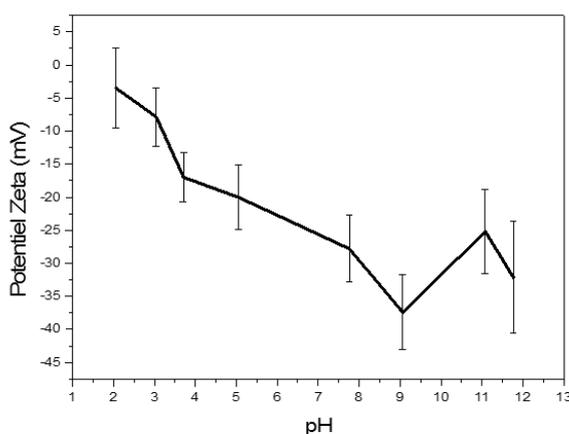


FIGURE 5.3: Potentiel Zêta de nanoparticules en fonction du pH

Ce potentiel restant inférieur à 50 mV en valeur absolue, il est probable que la dispersion soit instable sur de longues durées. C'est le comportement observé pour l'ensemble des solvants affichant une bonne dispersion en table 5.3.

Lorsque les dispersions sont laissées à vieillir à température ambiante (figure 5.4), on observe en quelques heures une décantation qui reflète une agrégation des nanoparticules.



FIGURE 5.4: Décantation des nanoparticules dans l'eau au cours du temps

On peut donc conclure de cette étude préliminaire que les nanoparticules sont de nature hydrophile et redispersables dans les solvants de nature polaire et protique. Cependant, ces dispersions sont toutes instables et les phénomènes d'agrégation et de décantation

sont inévitables peu importe le type de solvant. Les nanoparticules doivent donc être stabilisées.

Les différentes voies de stabilisation sont décrites dans les paragraphes suivants.

## 5.2.2 Recherche de stabilisants : transferts de phases

La première voie de stabilisation envisageable pour stabiliser à long terme la dispersion colloïdale des nanoparticules est l'utilisation d'une monocouche de ligands organiques via une fonction d'accroche comme les fonctions thiol, amine, phosphine ou acide carboxylique [181][182]. Ce type de ligand organique est largement utilisé dans des technologies voisines comme celle des "quantum dots" ou même des nanocristaux de CIS pour le photovoltaïque [76].

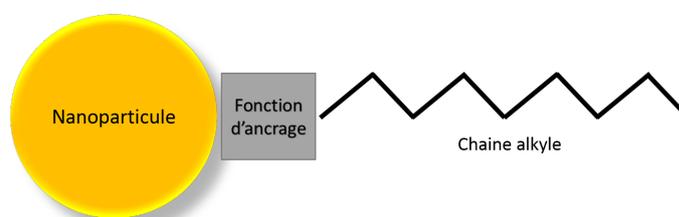


FIGURE 5.5: Schéma d'un ligand alkyle fixé sur une nanoparticule

La première difficulté pour développer une stabilisation stérique par adsorption de ligand est de déterminer quel type de fonction d'ancrage permet d'adsorber des molécules sur les nanoparticules utilisées dans ce travail. Une méthode simple pour discriminer les fonctions chimiques pertinentes est d'utiliser le principe du transfert de phase. Comme les particules sont hydrophiles, lorsque celles-ci sont placées dans un mélange biphasique eau-hexane, elles ne sont présentes que dans la phase aqueuse. Si la fonction d'ancrage du tensioactif réagit avec la surface des particules, il se forme une monocouche de chaîne alkyle qui rend les nanoparticules hydrophobes et provoque leur migration dans la phase apolaire, ici l'hexane (5.6).

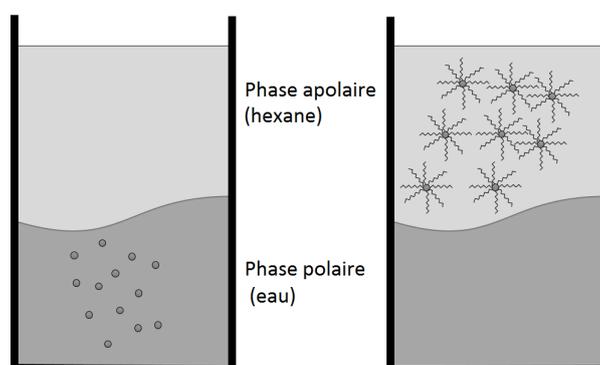
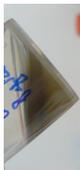


FIGURE 5.6: Principe du transfert de phase

Cette démarche a été effectuée avec des fonctions d'ancrage de type carboxylique, xanthate, pyrrolidone, amine, oxyde de phosphine et thiol. L'ensemble des résultats est récapitulé en figure 5.4.

TABLE 5.4: Transferts de phases réalisés avec les nanoparticules synthétisées

Phase initiale (inférieure)	Phase de transfert (supérieure)	Tensioactifs	Formule	Résultats-commentaires	Photo
Eau	Hexane	Acide stéarique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_2\text{COOH}$	Pas de transfert	
Eau	Hexane	Diéthyle xanthate de sodium	$\text{NaS}-\text{C}(=\text{S})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Pas de transfert	
Eau	Hexane	Dodecyl pyrrolidone	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}$	Transfert de phase réussi	
Eau	Hexane	Oleylamine	$\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	Pas de transfert et réaction avec les particules	
Eau	Hexane	Oxide de trioctyl phosphine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	Transfert de phase réussi	
Eau	Hexane	Dodecanethiol	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{SH}$	Transfert de phase réussi	

Selon ces résultats, les fonctions d'ancrage pertinentes sont les fonctions thiol et pyrrolidone, puisque seules ces deux fonctions permettent un transfert vers la phase hexane sans modification de couleur, qui indiquerait une décomposition des nanoparticules.

Des stabilisants possédant ces deux fonctions d'ancrage sont donc utilisés dans la suite.

### 5.2.3 Stabilisation au dodecanethiol

La fonction thiol comme fonction d'ancrage est adsorbée à la surface des particules selon le protocole décrit au paragraphe 3.1.3.1. Même si l'expérience en transfert de phase prouve que la fonction thiol permet d'adsorber les ligands en surface de particule, une analyse par spectroscopie infrarouge est nécessaire pour analyser plus précisément le changement d'état de surface des nanoparticules. Cette analyse, présentée en figure 5.7, indique que la fonctionnalisation par DDT a bien lieu.

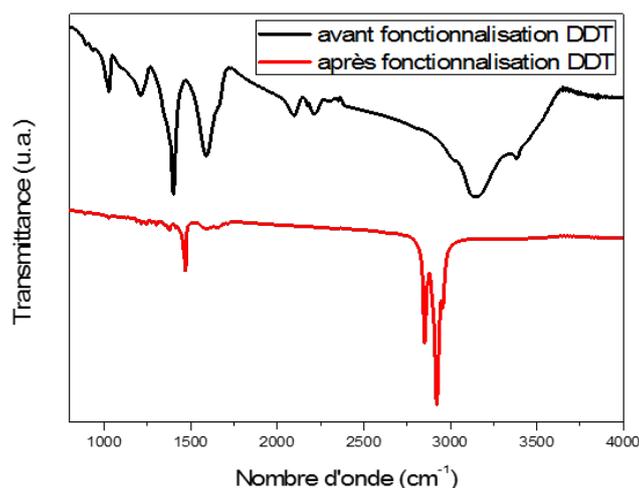


FIGURE 5.7: Analyses FT-IR effectuées avant et après stabilisation au dodecanethiol

Les fonctions organiques identifiées sur les particules en sortie de synthèse au paragraphe 4.2.1.5 ne sont plus visibles après stabilisation. Les seules vibrations observées en FT-IR après fonctionnalisation sont les vibrations symétrique et asymétrique des groupements méthylène à  $2920\text{ cm}^{-1}$  et  $2950\text{ cm}^{-1}$ . De plus la signature des groupements méthylène est aussi observable par leur vibration de cisaillement à  $1450\text{ cm}^{-1}$ . L'analyse infrarouge ne permet pas de conclure sur la nature de la liaison chimique entre les ligands dodecanethiol et la surface des particules car la signature des fonctions thiol (observable à  $2560\text{ cm}^{-1}$ ) est connue pour être de faible intensité [183]. L'absence de pic à ce nombre d'onde n'est donc pas un argument suffisant pour prouver une éventuelle liaison covalente entre les particules et les ligands DDT.

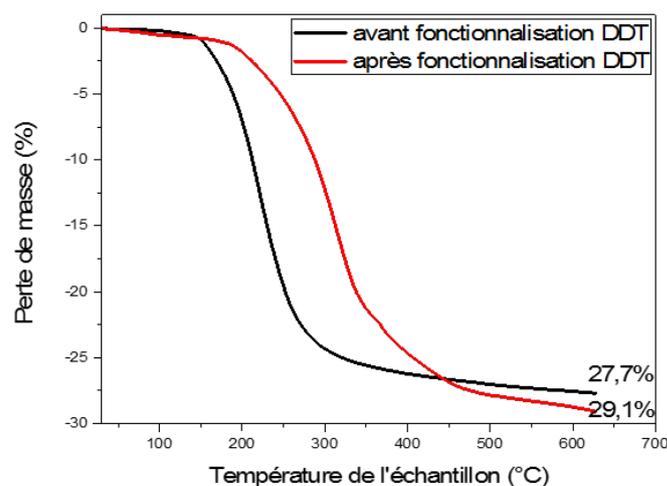


FIGURE 5.8: Analyses thermogravimétriques effectuées avant et après stabilisation au dodecanethiol

L'analyse thermogravimétrique des nanoparticules stabilisées (figure 5.8) permet d'observer que le taux d'éléments volatils varie peu lors du procédé de stabilisation au dodecanethiol, celui-ci passe de 27.1 à 29.1 %. En revanche, la température de décomposition de ces composés augmente. Elle est centrée sur 240 °C alors qu'elle est d'environ 330 °C après fonctionnalisation. Ce résultat conforte l'hypothèse de la substitution de résidus de synthèse par le dodecanethiol. Du fait de sa température d'ébullition plus élevée (figure 5.2), une température supérieure est nécessaire pour désorber ces ligands.

Maintenant que la modification de surface est validée et quantifiée, il reste à valider l'impact de cette fonctionnalisation sur la stabilité colloïdale.

Les tests de redispersion affichés à la table 5.5 démontrent que le comportement en dispersion de nanoparticules est influencé par la modification de surface induite par le traitement au dodecanethiol. De manière logique, le traitement au dodecanethiol rend les nanoparticules difficilement dispersables en phase aqueuse. Ce comportement s'explique aisément par la présence de chaînes alkyles apolaires en surface de particules ayant peu d'affinités avec un solvant polaire et protique tel que l'eau.

La table 5.5 informe que les nanoparticules sont stables dans des solvants de polarité et proticité intermédiaires comme l'éthylène glycol, l'éthanol ou la méthyle éthyle cétone. En affinant cette analyse, on observe que le diamètre des nanoparticules mesuré dans l'éthylène glycol est plus faible que celui des nanoparticules en sortie de synthèse. Cela s'explique par une faible stabilité de celles-ci dans l'éthylène glycol. En réalité, les nanoparticules s'agrègent suffisamment lentement dans l'éthylène glycol pour permettre une mesure par DLS. Comme les agrégats de tailles supérieures ont décanté avant la mesure, seules les particules de diamètre inférieur sont encore dispersées de manière stable et sont

mesurées. L'éthylène glycol présente donc un caractère protique trop affirmé ( $\delta_p = 13 \text{ cal/cm}^3$ ) pour permettre la dispersion des particules.

TABLE 5.5: Analyse de la dispersion des nanoparticules dans les solvants avant et après stabilisation par dodécane-thiol

Sans stabilisation	H <sub>2</sub> O	Éthylène glycol	Méthyle éthyle cétone	Éthanol	Butanol	Dodécane-thiol	Hexane
Taille moyenne (nm)	97.11	256.5	467.9	164.5	échec	2325	échec
PDI	0.225	0.180	0.337	0.285	échec	0.261	échec
Observations	bonne dispersion	bonne dispersion	bonne dispersion	bonne dispersion	décantation rapide	décantation rapide	décantation rapide
Avec stabilisation	H <sub>2</sub> O	Éthylène glycol	Méthyle éthyle cétone	Éthanol	Butanol	Dodécane-thiol	Hexane
Taille moyenne (nm)	échec	34.21	148.3	164.0	527.9	858.5	échec
PDI	échec	0.126	0.120	0.447	0.233	0.382	échec
Observations	décantation rapide	bonne dispersion	bonne dispersion	bonne dispersion	dispersion moyenne	dispersion moyenne	mauvaise dispersion

Dans le cas des solvants de polarité et de proticité intermédiaire comme l'éthanol et la méthyle éthyle cétone (MEK), la mesure de taille de particules est cohérente avec celle mesurée en sortie de synthèse. La répartition granulométrique des nanoparticules est cependant plus monodisperse dans la MEK (PDI=0.120) que dans l'éthanol (PDI=0.447). Les distributions granulométriques sont disponibles en Annexe C, et indiquent bien une formation d'agrégats micrométriques dans le solvant éthanol, ce qui n'est pas le cas dans la MEK.

Lorsque la polarité et la proticité sont encore réduites, c'est-à-dire pour les solvants butanol, dodecanethiol et hexane, les mesures de DLS montrent une instabilité de la dispersion colloïdale. Dans le cas des solvants butanol et dodecanethiol, les analyses suggèrent un phénomène d'agrégation lent comme l'indique la présence de larges agglomérats de plusieurs centaines de nanomètres dans ces solvants.

Dans un solvant apolaire et aprotique tel que l'hexane, les particules ne se redispersent pas. À première vue, ce comportement n'est pas logique : puisque les nanoparticules sont fonctionnalisées avec des chaînes alkyles, celles-ci devraient être stables dans un solvant comme l'hexane qui est une chaîne alkyle.

Une hypothèse qui expliquerait ce comportement non trivial est la présence de charges résiduelles en surface de particules en plus des chaînes alkyles de dodecanethiol, et donc une couverture partielle de la surface des particules par les ligands dodecanethiol. Cette présence de charges et de chaînes alkyles expliquerait pourquoi les nanoparticules sont stables dans un solvant de polarité intermédiaire comme la MEK. Pour valider cette hypothèse, une mesure de potentiel Zêta est nécessaire (5.3).

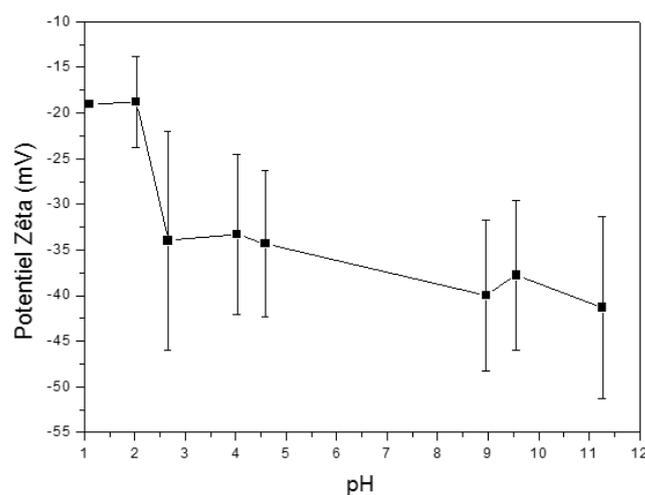


FIGURE 5.9: Potentiel Zêta des nanoparticules stabilisées au dodecanethiol en fonction du pH

En comparant le potentiel Zêta des particules stabilisées (figure 5.9) à celui des particules non stabilisées (figure 5.3), on peut remarquer que celui-ci reste négatif, preuve que la surface des particules reste chargée positivement après stabilisation. De plus, ce potentiel reste relativement constant entre les pH 3 et 11 à une valeur d'environ  $-37$  mV. Cette valeur est supérieure en valeur absolue à celle du potentiel Zêta observé sur des particules sans stabilisation. L'adsorption de dodecanethiol suscite donc la génération de charges à la surface des particules. A ce jour ces charges n'ont pas été identifiées.

On peut conclure de cette étude que la stabilisation au dodecanethiol fonctionne selon deux mécanismes : l'adsorption de chaînes alkyles qui induisent une gêne stérique en surface de particules ainsi qu'une accentuation des charges en surface de particules. Ce double mécanisme apporte une stabilisation efficace dans un solvant de polarité moyenne comme la MEK ainsi qu'un ralentissement du phénomène d'agrégation dans les solvants faiblement polaires comme le dodecanethiol et le butanol.

#### 5.2.4 Stabilisation au dodécyle pyrrolidone

Les expériences de transfert de phase de la table 5.4 ont mis en évidence que la fonction pyrrolidone permet également la fixation de ligands en surface de particules, ce paragraphe décrit donc l'étude de la stabilisation par adsorption de dodécyle pyrrolidone.

L'utilisation de ce ligand est intéressante car il est composé de la même chaîne alkyle que le dodecanethiol et d'une fonction d'accroche différente. Ainsi, en utilisant les nanoparticules stabilisées par les deux ligands, il sera possible de discriminer si un effet observé sur les couches minces est dû à la chaîne alkyle ou à la fonction d'accroche du ligand.

Pour valider la fonctionnalisation par le dodécyle pyrrolidone, une analyse FT-IR est effectuée sur des particules fonctionnalisées selon le protocole décrit au paragraphe 3.1.3.2. Cette analyse (figure 5.10) démontre d'une manière similaire que les fonctions organiques présentes en surface de particules avant fonctionnalisation sont remplacées par des ligands. En effet, d'une manière similaire à l'étude au dodecanethiol du paragraphe précédent, on observe après stabilisation les vibrations symétrique et asymétrique des groupements méthylène à  $2920$   $\text{cm}^{-1}$  et  $2950$   $\text{cm}^{-1}$ , ainsi que la signature de cisaillement des groupements méthylènes à  $1450$   $\text{cm}^{-1}$ .

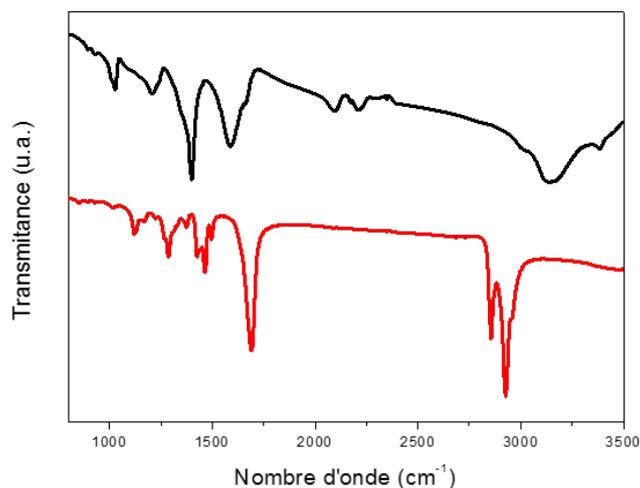


FIGURE 5.10: Analyses FT-IR avant et après fonctionnalisation au dodécyle pyrrolidone

L'adsorption de ligands est vérifiée par ATG (figure 5.11). Comme lors de la stabilisation par dodecanethiol, les ligands pyrrolidone augmentent la température de décomposition des éléments carbonés présents sur les particules. Cependant l'élévation de température de décomposition est moins importante dans le cas de la stabilisation pyrrolidone : environ 280 °C pour désorber les ligands pyrrolidone, contre 330 °C pour désorber les ligands dodecanethiol. Le pourcentage d'éléments volatils est augmenté par le traitement pyrrolidone à hauteur de 40 % environ.

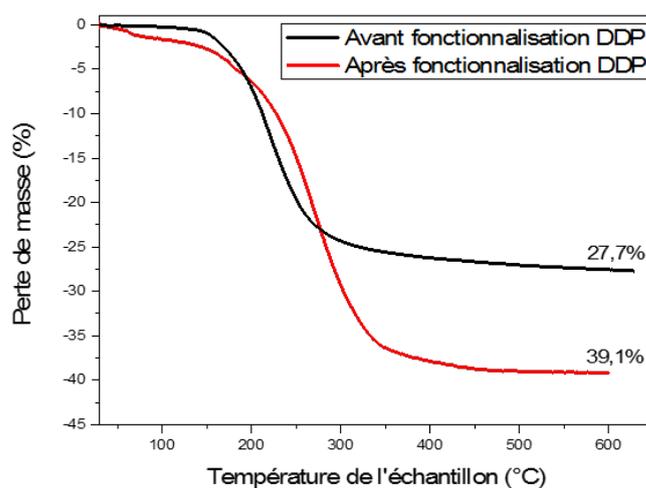


FIGURE 5.11: Analyses thermogravimétriques des nanoparticules avant et après fonctionnalisation au dodécyle pyrrolidone

A présent que l'adsorption de dodécyle pyrrolidone est confirmée par les analyses ATG et FT-IR, il est nécessaire de vérifier si ces ligands ont également un effet sur la stabilité colloïdale des particules.

TABLE 5.6: Essais de dispersion de particules avec et sans stabilisation au dodécyle pyrrolidone

Sans Stabilité	H <sub>2</sub> O	Éthylène glycol	Méthyle éthyle cétone	Éthanol	Butanol	Dodecanethiol	Hexane
Taille moyenne (nm)	97.11	256.5	467.9	164.5	échec	2325	échec
PDI	0.225	0.180	0.337	0.285	échec	0.261	échec
Observations	bonne dispersion	bonne dispersion	bonne dispersion	bonne dispersion	décantation rapide	décantation rapide	décantation rapide
Avec Stabilité	H <sub>2</sub> O	Éthylène glycol	Méthyle éthyle cétone	Éthanol	Butanol	Dodecanethiol	Hexane
Taille moyenne (nm)	échec	595.3	129.28	433.6	202.4	597.4	échec
PDI	échec	0.164	0.253	0.457	0.275	0.373	échec
Observations	décantation rapide	bonne dispersion	dispersion moyenne	bonne dispersion	dispersion moyenne	décantation rapide	décantation rapide

La table 5.6 indique une évolution de stabilisation différente de celle observée dans le cas de la stabilisation au dodécane-thiol. Si le comportement est similaire quant à l'instabilité des nanoparticules stabilisées dans les solvants comme l'eau ou l'hexane, la MEK n'est pas un solvant convenable pour les nanoparticules stabilisées par le dodécyle pyrrolidone. Dans le cas présent, c'est l'éthanol qui semble présenter les meilleures caractéristiques physico-chimiques et permettre d'obtenir une dispersion stable.

Les mesures DLS utilisées dans la table 5.6 sont présentés en Annexe C. Les particules pourtant fonctionnalisées à l'aide de chaînes alkyles ne sont pas stables dans les solvants apolaires comme l'hexane. Pour approfondir ce point, une étude de potentiel Zêta a été réalisée (figure 5.12).

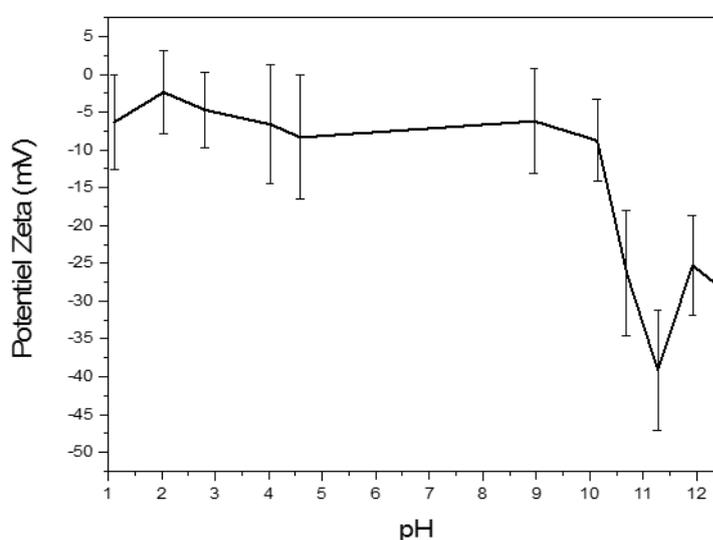


FIGURE 5.12: Potentiel Zêta des nanoparticules stabilisées au dodécyle pyrrolidone en fonction du pH

La présence de charges négatives est identifiable en surface de particules via le potentiel Zêta. Mais dans le cas présent, ces charges génèrent un potentiel plus faible dans les pH acides, neutres et faiblement basiques. Un potentiel Zêta important en valeur absolue n'est observé que lorsque le pH est supérieur à 11. Jusqu'à présent, l'origine de l'élévation du potentiel Zêta à ce pH n'a pas été expliquée.

D'une manière similaire à la stabilisation dodécane-thiol, cette stabilisation permet à la fois la présence des charges négatives en surface de particules et des chaînes alkyles. Les densités de charges et de chaînes alkyles en surface étant différentes selon le type de stabilisation, les particules stabilisées DDT et DDP sont stables dans des solvants différents.

Les résultats de la figure 5.13 confirment la stabilité à long terme des nanoparticules stabilisées par le DDP. Comme la taille mesurée des particules varie de quelques dizaines

de nanomètres sur 10 jours, on peut conclure que la dispersion colloïdale de nanoparticules stabilisées DDP dans l'éthanol est stable à long terme.

Une seconde voie de stabilisation est donc validée dans ce paragraphe, mais c'est également la voie qui génère l'élévation la plus importante de la quantité d'éléments organiques présents avec les nanoparticules. Pour limiter cette quantité d'éléments décomposables, une autre voie de stabilisation a été développée et est décrite au paragraphe suivant.

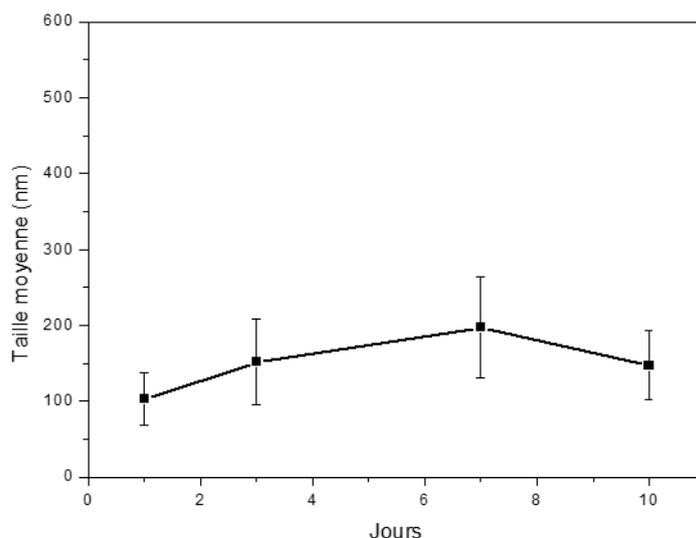


FIGURE 5.13: Evolution de la taille des nanoparticules stabilisées au dodécyle pyrrolidone dans l'éthanol en fonction du temps

### 5.2.5 Adsorption d'anions sulfures

Alors que les voies de stabilisation présentées précédemment ont recours majoritairement au phénomène de stabilisation par encombrement stérique, le procédé décrit dans ce paragraphe fait appel à la répulsion électrostatique expliquée au chapitre 2.

Pour assurer la stabilité colloïdale de nanoparticules de CZTS tout en diminuant la proportion en éléments organiques, plusieurs auteurs ont eu recours à l'adsorption d'ions inorganiques en surface de particules [58]. Ces ions sont en majorité négatifs et peuvent être  $S^{2-}$ ,  $Sn_2S_6^{4-}$  mais certains auteurs ont également recours aux cations métalliques [184].

Ce type de stabilisation a l'avantage de n'apporter aucune contamination organique au cours de la stabilisation.

Dans le cas présent, des anions sulfures  $S^{2-}$  sont adsorbés selon le protocole 3.1.3.3 à la surface des nanoparticules synthétisées par le protocole “thiourée” 3.1.1.4 et purifiées selon le protocole 3.1.3.3.

Le protocole d'ajout d'anions  $S^{2-}$  se fait par lavages successifs dans des solutions de  $(NH_4)_2S$  (paragraphe 3.1.3.3). La présence d'anions sulfures est validée par l'élévation de potentiel Zêta en valeur absolue dans différents solvants. Dans tous les solvants, ces potentiels Zêta, récapitulés en table 5.7, sont négatifs, ce qui corrobore l'adsorption des charges négatives  $S^{2-}$ .

Dans l'eau notamment, ces anions  $S^{2-}$  permettent d'atteindre un potentiel Zêta proche de -50 mV, valeur barrière à partir de laquelle une dispersion est considérée comme stable à long terme.

TABLE 5.7: Potentiels Zêta des particules stabilisées par les anions sulfures dans différents solvants

	Potentiel Zêta (mV)	Écart-type
Eau	-48.5	13.8
Ethylene glycol	-38.8	83.1
DMSO	-33.2	31.2
Ethanol	-28.3	8.46
Methyl Cétone	Ethyl -30.6	7.87

Les nanoparticules obtenues par le protocole “thiourée” présentent deux populations : des agrégats sphériques et des bâtonnets de tailles nanométriques différentes. De ce fait, la mesure par DLS ne permet pas de connaître la stabilité à long terme de la dispersion. Il est en effet impossible de savoir si les objets de plusieurs centaines de nanomètres observés sont des bâtonnets ou des particules sphériques en train de s'agréger.

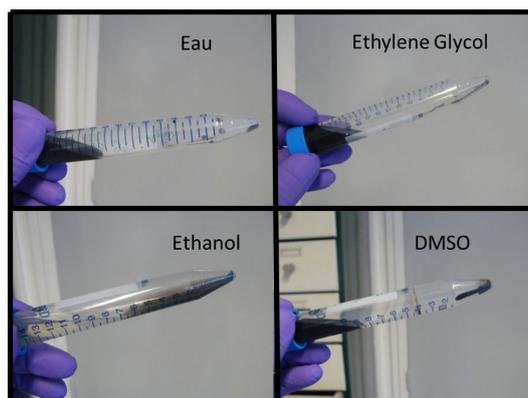


FIGURE 5.14: États de dispersions des nanoparticules après centrifugation

Pour valider la stabilité colloïdale de ces dispersions, un vieillissement accéléré a été simulé par centrifugation. Dans le cas présent, les dispersions subissent une centrifugation à 5000 tours par minute pendant 5 minutes. L'observation de ces dispersions après centrifugation (figure 5.14) a permis d'évaluer le type de solvant dans lequel la stabilisation par adsorption d'anions sulfures est pertinente. Il s'agit des solvants les plus polaires testés tels que l'eau et le DMSO.

TABLE 5.8: Paramètres de solubilité (HSP) de différents solvants

	$\delta_d$ (cal/cm <sup>3</sup> )	$\delta_p$ (cal/cm <sup>3</sup> )	$\delta_h$ (cal/cm <sup>3</sup> )
Eau	6	15.3	16.7
Ethylene glycol	8.25	5.4	12.7
DMSO	9.0	8.02	4.99
Ethanol	7.72	4.30	9.48

## Conclusion sur les procédés de stabilisation

Ainsi, pour assurer la stabilité sur plusieurs jours d'une dispersion colloïdale de nanoparticules synthétisées dans le paragraphe précédent, une modification de leur surface est inévitable.

Trois composés ont été identifiés comme permettant de fonctionnaliser cette surface, il s'agit du dodecanethiol, du dodécyle pyrrolidone et des anions sulfures. Les nanoparticules sont de nature hydrophile après synthèse mais après modification de leur surface par les ligands organiques, celles-ci sont stables en dispersion dans des solvants de polarité intermédiaire comme l'éthanol et la MEK. La stabilité dans ces solvants s'explique par la présence de chaînes alkyles en surface de particules mais également par la présence de charges de surface. Ces ligands maintiennent, voire augmentent la quantité d'éléments

organiques présents dans les particules. Pour éviter cela, il est possible d'utiliser une stabilisation par anions sulfures qui permet d'accroître la répulsion entre particules et donc de stabiliser la dispersion sans augmenter la quantité d'éléments organiques. A présent, il est envisageable d'utiliser ces dispersions stables pour obtenir des encres et des dépôts.

## 5.3 Impression jet d'encre

### Introduction

Une fois la stabilité colloïdale assurée, il est possible d'étudier la formulation d'encres basées sur ces dispersions. Trois encres pour impression jet d'encre seront formulées avec des nanoparticules stabilisées par le DDT, DDP et  $S^{2-}$ .

Selon l'étude bibliographique du chapitre 2, le procédé jet d'encre est le plus restrictif au niveau des propriétés physico-chimiques des encres. C'est pourquoi les encres seront développées dans un premier temps pour l'impression jet d'encre puis appliquées sans modification de formulation au procédé spray.

Toutes les formulations sont basées sur des mélanges de solvants : l'un à point d'ébullition supérieur à 150 °C et l'autre à faible point d'ébullition, inférieur à 100 °C, pour assurer un séchage rapide de l'encre une fois déposée sur le substrat.

#### 5.3.1 Encre 1 : MEK-DDT

Les nanoparticules stabilisées par dodecanethiol, décrites au paragraphe 5.2.3, sont stables dans la MEK et partiellement stables dans le dodecanethiol. Ces deux solvants sont miscibles et de températures d'ébullition très différentes (de l'ordre de 80 °C pour la MEK et 280 °C pour le DDT). De plus, leurs tensions superficielles sont inférieures à 30 mN/m ce qui fait de ce couple de solvants un excellent candidat pour la formulation d'une encre jet d'encre à base de nanoparticules stabilisées par DDT.

Pour évaluer la pertinence d'une formulation à base de MEK et DDT, plusieurs encres sont formulées avec un taux de charge de particules de 5% massique. Selon les proportions de MEK et DDT dans l'encre, l'éjection de gouttes est réalisée ou non. Ces résultats sont résumés à la figure 5.15.

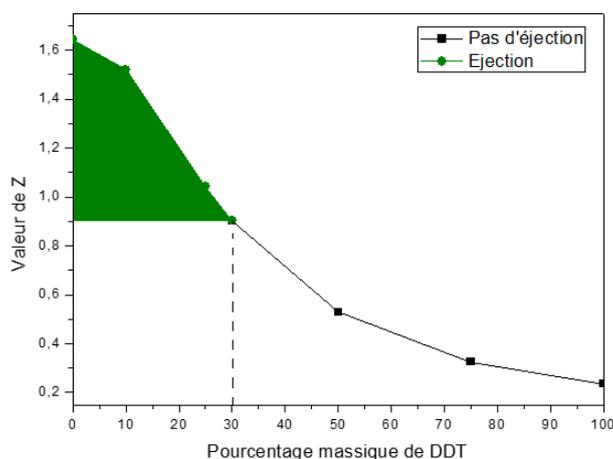


FIGURE 5.15: Ejectabilité de l'encre en fonction du taux massique de dodecanethiol

Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux de la littérature [97][94]. L'éjection est satisfaisante pour les encres dont le nombre  $Z$  est supérieur à 1. En dessous de cette valeur, c'est-à-dire pour les encres contenant plus de 30 % massique de DDT, l'éjection de gouttes n'a pas lieu. Dans la littérature, il est commun d'attribuer l'échec d'éjection de gouttes pour des valeurs de  $Z$  inférieures à 1 à une viscosité de l'encre trop importante. Cette explication est ici cohérente avec une augmentation de la proportion de dodecanethiol dans l'encre puisque le dodecanethiol est un solvant plus visqueux que la MEK (respectivement  $2.98 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  et  $0.43 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Un taux massique de DDT supérieur à 30 % entraîne donc une élévation de viscosité qui amortit l'excitation piézoélectrique des buses. Pour garantir à la fois la présence d'un co-solvant de faible volatilité et une éjection satisfaisante, toute la suite de ces travaux sera effectuée à l'aide d'une encre contenant 10 % de DDT et 5 % massique de nanoparticules.

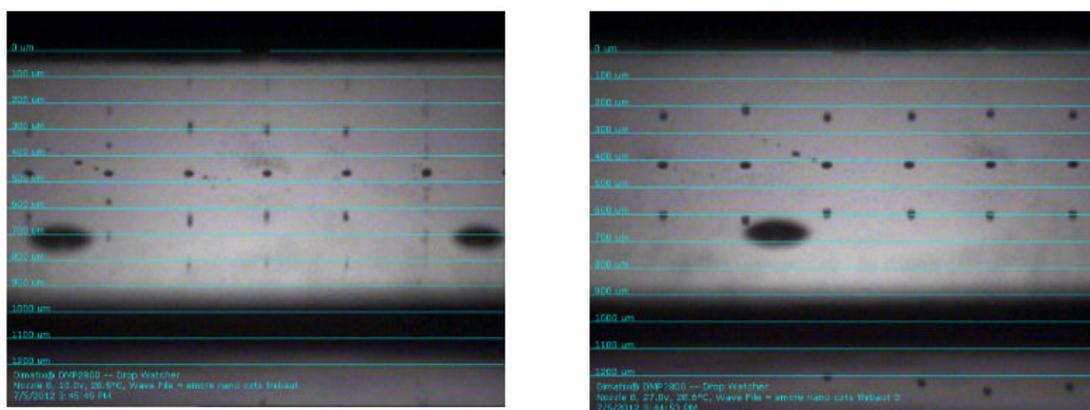


FIGURE 5.16: Ejection d'une encre à 10% de DDT avant (gauche) et après (droite) modification de la forme d'onde

Les gouttes éjectées présentent de nombreux satellites (voir figure 5.16). Comme l'ajustement des propriétés physico-chimiques se limite à varier la quantité de solvant et de co-solvant, il est nécessaire d'ajuster la forme d'onde du signal électrique envoyé aux buses pour modifier la qualité de l'éjection des gouttes.

Comme le décrit la figure 5.16, une fois les paliers et durées d'impulsion modifiés, les gouttes d'encre éjectées sont uniques et de vitesse régulière.

Maintenant que l'éjection des gouttes est optimisée, il est possible d'évaluer la qualité de l'impression. La figure 5.17 présente l'impression effectuée sur substrat molybdène avec une résolution de 150  $\mu\text{m}$ .

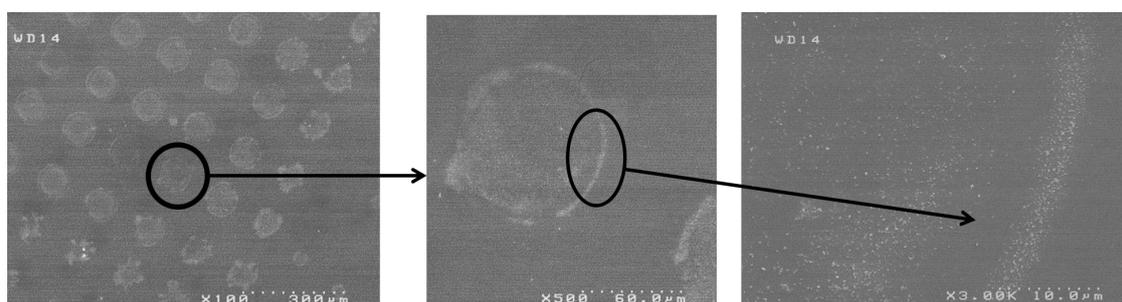


FIGURE 5.17: Impression jet d'encre à 150  $\mu\text{m}$  de résolution

On conclut qu'une résolution de 150  $\mu\text{m}$  n'est pas suffisante pour couvrir le support. La taille des points imprimés est d'environ 70  $\mu\text{m}$ . De ce fait, un espacement des points de 150  $\mu\text{m}$  ne permet pas de former une couche continue. En revanche on remarque l'excellente régularité de placement des points. A plus fort grossissement, toujours en figure 5.17, il est possible d'observer que l'intérieur des points ne recouvre que partiellement le molybdène. Une fois l'impression séchée, les nanoparticules sont présentes en majorité au cœur et à l'extrême périphérie des points. Ce phénomène est bien connu dans le jet d'encre et s'appelle l'effet "coffee-ring" [185]. Il est dû à l'effet Marangoni [186], il provient d'un gradient de tension de surface induit par le séchage. Ce gradient génère un flux de particules vers la périphérie pendant le séchage. Comme la technologie développée dans ce travail utilise une superposition d'un nombre important de points, ce problème de "coffee ring" est secondaire.

Sachant que le diamètre des points imprimés est de 70  $\mu\text{m}$  et que l'intérieur de ces points ne couvre pas totalement le molybdène, il est nécessaire d'augmenter le nombre de points par unité de surface pour assurer le recouvrement complet du substrat. Le nombre de points par unité de surface est la résolution de l'impression. L'étude suivante présente des impressions dont la résolution varie de 80  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$ , la résolution maximale de l'imprimante Dimatix.

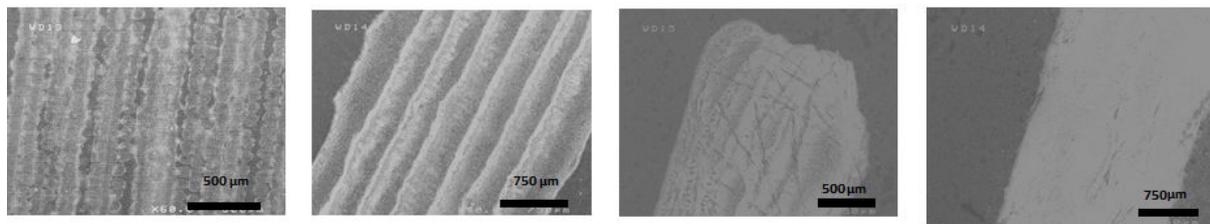


FIGURE 5.18: Impression jet d'encre à 80, 20, 10 et 5  $\mu\text{m}$  de résolution

Présentés en figure 5.18, ces quatre impressions de résolutions 80  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$  prouvent qu'il est possible d'optimiser la continuité du dépôt d'encre en modifiant la résolution d'impression. Pour une résolution de 80  $\mu\text{m}$ , les points d'impression sont encore visibles bien que des lignes d'impression commencent à se former. Le substrat molybdène est aussi visible à plusieurs endroits.

Dans le cas de l'impression à 20  $\mu\text{m}$  de résolution, les points d'encrage ne sont plus différenciables entre eux et des lignes se forment dans le sens de déplacement de la tête d'impression jet d'encre. Certaines de ces lignes se chevauchent partiellement ce qui rend l'impression irrégulière. Une augmentation de résolution est encore nécessaire.

Dans le cas de l'impression à 10  $\mu\text{m}$  de résolution, le recouvrement des lignes est complet mais l'impression présente encore des défauts comme des zones faiblement encrées (ce sont les zones sombres du cliché MEB).

Pour finir, l'impression à 5  $\mu\text{m}$  de résolution est satisfaisante, à la fois en homogénéité de dépôt et en continuité. Il reste maintenant à vérifier que l'épaisseur déposée correspond à celle d'une couche mince pour le photovoltaïque. Cette épaisseur est obtenue par microscopie électronique sur une coupe de l'imprimé (figure 5.19).

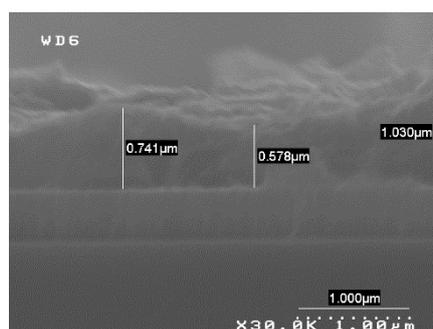


FIGURE 5.19: Observation en coupe tranche d'une impression à 5  $\mu\text{m}$  de résolution

L'épaisseur moyenne est de 800 nm, ce qui est parfaitement compatible avec la fabrication de couches minces CZTS.

La formulation et les paramètres d'impression ayant été optimisés, il reste à vérifier que le procédé d'impression permet la réalisation de motifs sur des surfaces plus importantes.

Dix carrés de 1 cm<sup>2</sup> ont été imprimés sur un substrat de verre/molybdène. Une photo de cet imprimé (figure 5.20), démontre la régularité et la précision de l'impression sur plusieurs motifs successifs ainsi que le positionnement de ces motifs.



FIGURE 5.20: Motifs imprimés

En conclusion, une encre à base de MEK, de 10 % massique de DDT et de 5% massique de particules présente des propriétés physico-chimiques convenables pour l'impression jet d'encre par Dimatix après une optimisation de la forme d'onde du signal électrique des buses. Une résolution de 5  $\mu\text{m}$  est optimale à la fois pour l'épaisseur et la continuité de l'impression.

Après impression, tous les échantillons sont séchés une heure à 300 °C sous une pression de 20 mbar. Ce séchage provoque des fissures dans la couche et laisse à nouveau apparaître le molybdène. Il résulte de cette observation que malgré la présence d'un co-solvant à haut point d'ébullition, à savoir le dodécane-thiol, une étude sur le séchage des encres doit être effectuée. Cette étude sera présentée au paragraphe 5.4.1 sur des dépôts de la même encre effectués par spray.

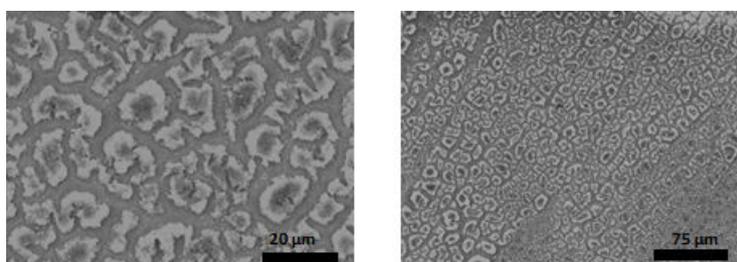


FIGURE 5.21: Fissures apparentes sur les motifs imprimés

### 5.3.2 Encre 2 : Éthanol-Éthylène glycol

Dans cette section, les nanoparticules stabilisées par le dodécyle pyrrolidone décrites au paragraphe 5.2.4 sont utilisées. Les études sur la stabilité colloïdale ont montré que ces particules sont stables dans l'éthanol et partiellement dans l'éthylène glycol. En se basant sur les points d'ébullition de l'éthanol (80 °C) et de l'éthylène glycol (197 °C), on constate que ce couple de solvants serait compatible pour la formulation d'une encre utilisant, comme dans le paragraphe précédent, un solvant de forte volatilité et un solvant de plus faible volatilité. Le mélange de ces deux solvants pourrait permettre d'ajuster les

propriétés physico-chimiques de l'encre, si ces propriétés conviennent à la formulation d'une encre jet d'encre.

La viscosité de l'éthanol ( $1.2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et celle de l'éthylène glycol de ( $16.06 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ne devraient pas générer de contraintes pour la formulation de l'encre. Pour la tension de surface, quelques difficultés apparaissent. Celle de l'éthanol ( $22.3 \text{ mNm}^{-1}$ ) ne pose pas de problème pour l'étalement de l'encre sur le molybdène, en revanche celle de l'éthylène glycol ( $47.3 \text{ mNm}^{-1}$ ) est élevée et risque de générer un étalement partiel de l'encre imprimée et donc des défauts d'impression. Par conséquent, il faudra minimiser le taux d'éthylène glycol dans l'encre.

La première étape de formulation est d'identifier les quantités d'éthanol et d'éthylène glycol permettant l'éjection de gouttes. Comme dans le paragraphe précédent, différentes formulations sont testées en éjection sur l'imprimante Dimatix avec une concentration massique de particules de 5 %. La figure 5.22 montre les variations du nombre Z en fonction du taux d'éthylène glycol.

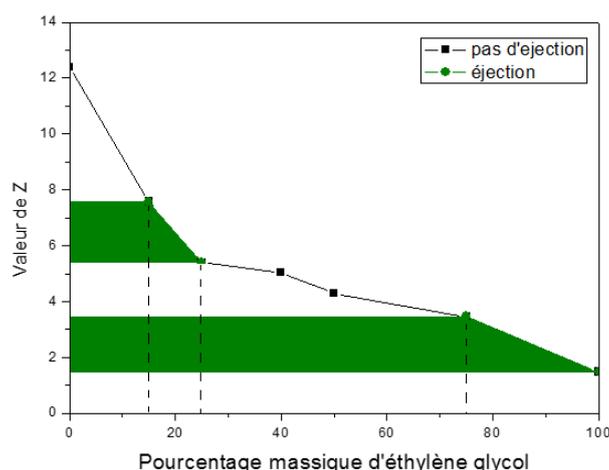


FIGURE 5.22: Ejectabilité de l'encre en fonction du taux massique d'éthylène glycol, les zones vertes indiquent une éjection satisfaisante et les zones rouges une éjection défailante

L'éjection de gouttes d'encre est observée pour deux plages de composition. Une plage allant de l'éthylène glycol pur à un mélange de 85 % d'éthylène glycol et d'éthanol. La seconde plage de composition est entre 15 et 25 % d'éthylène glycol dans l'éthanol.

Comme une encre composée uniquement d'éthylène glycol présente un mouillage partiel du molybdène, il est préférable de se baser sur une formulation contenant 15% d'éthylène glycol dans l'éthanol.

Les impressions sont ici effectuées directement avec une résolution de  $5 \mu\text{m}$  dans le but de comparer l'aspect des couches minces obtenues. L'observation en coupe (figure 5.23)

démontre que les épaisseurs obtenues sont comparables d'une encre à l'autre. Comme les concentrations massiques en particules sont identiques dans les deux encres, ce résultat apparaît logique.

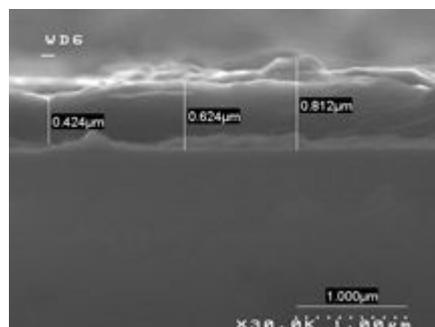


FIGURE 5.23: Observation en coupe d'une impression à 5 µm de résolution

L'imprimé est séché une heure à 300 °C sous une pression de 20 mbar et des fissures sont visibles sur l'imprimé (figure 5.24). Comme pour l'encre précédente, l'optimisation de ce phénomène de fissuration sera discutée dans le prochain paragraphe (5.4.2).

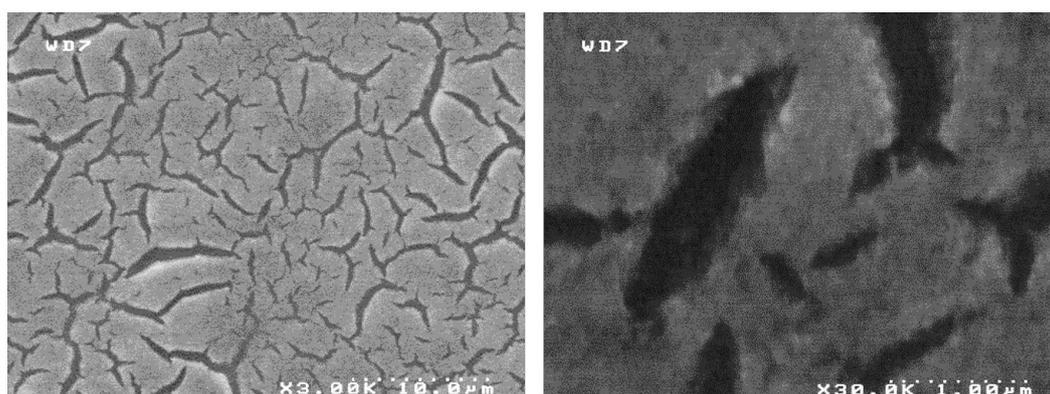


FIGURE 5.24: Fissures apparentes sur une impression à 5 µm de résolution

Avant toute poursuite d'étude, il est important de préciser que les deux encres formulées précédemment ont un inconvénient majeur : la rapidité d'évaporation de leur solvant principal. Cette évaporation rapide tend à boucher les buses lorsque celles-ci ne sont pas en activité. Aussi, est-il inenvisageable d'imprimer plusieurs couches successives avec un séchage intermédiaire d'une heure puisque les buses seront bouchées dans cet intervalle de temps.

En prenant cet inconvénient en compte, l'encre suivante sera formulée avec des solvants à point d'ébullition supérieur à 100 °C.

### 5.3.3 Encre 3 : Cyclohexanol DMSO

Dans ce paragraphe, les nanoparticules utilisées sont les particules stabilisées par adsorption d'anions sulfures, décrites en partie 5.2.5. Ces nanoparticules apparaissent stables dans les solvants : eau, DMSO et éthylène glycol. Tous ces solvants possèdent une tension de surface trop élevée pour assurer un étalement complet de l'encre sur le molybdène, un co-solvant est donc requis pour assurer l'étalement de l'encre. Cependant, l'étude présentée en paragraphe 5.2.5 montre que les solvants MEK et éthanol, dégradent la stabilité colloïdale de ces particules.

Dans cette étude, le solvant DMSO a été choisi comme solvant principal de l'encre. Ce choix est motivé par plusieurs raisons : le DMSO est un solvant soufré, il possède un point d'ébullition élevé ( $T_{eb} = 197\text{ °C}$ ) et il a déjà été employé dans plusieurs travaux sur le dépôt humide de couches minces CZTS menant à des rendements photovoltaïques supérieurs à 7.5 % [44]. La tension superficielle du DMSO est de  $43.4\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , et sa viscosité est de  $1.90\text{ mPa}\cdot\text{s}$ . Pour ajuster la formulation, un co-solvant est nécessaire, miscible avec le DMSO, de viscosité plus importante (idéalement supérieure à  $20\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ), de tension de surface plus faible (et au minimum inférieure à  $35\text{ mNm}^{-1}$ ) et de température d'ébullition supérieure à  $100\text{ °C}$ .

Le cyclohexanol (figure 5.25) est un solvant qui remplit l'ensemble de ces caractéristiques : il est miscible avec le DMSO, possède une température d'ébullition de  $161\text{ °C}$ , sa tension de surface est  $34.4\text{ mNm}^{-1}$  et une viscosité de  $41\text{ mPa}\cdot\text{s}$  à  $25\text{ °C}$ . La masse volumique du cyclohexanol est de  $962\text{ kgm}^{-3}$ .

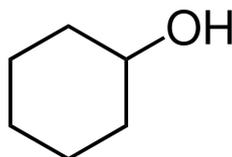


FIGURE 5.25: Cyclohexanol

De manière empirique, il a été observé que le cyclohexanol et le DMSO forment un mélange azéotropique. Il existe une composition pour laquelle le mélange cyclohexanol-DMSO se comporte comme un corps pur. Pour s'en persuader, il suffit d'observer le séchage de deux encres à base d'un mélange Cyclohexanol-DMSO en proportions différentes sur un substrat molybdène à  $80\text{ °C}$ . Une encre A contenant 5% massique de nanoparticules dans un mélange de 80/20 vol/vol de DMSO-Cyclohexanol a une tension de surface de  $39.1\text{ mN/m}$ . Cette même encre préparée à partir d'un mélange 60/40 vol/vol de DMSO-Cyclohexanol (appelée encre B) présente une tension de surface de  $37.7\text{ mN/m}$ . Initialement, ces deux encres s'étaient sur le substrat molybdène. Mais après quelques secondes de séchage, on observe que l'encre contenant plus de DMSO se rétracte alors que ce n'est pas le cas de la seconde encre (figure 5.26).

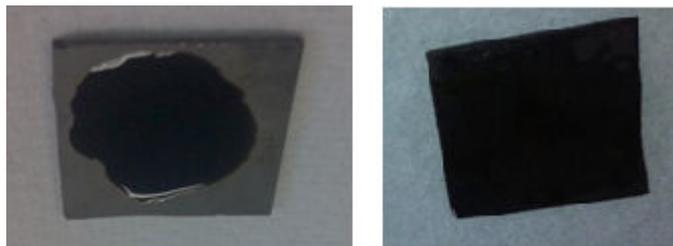


FIGURE 5.26: Séchage de l'encre A (80 % DMSO 20 % cyclohexanol) (gauche), encre B (60 % DMSO 40 % cyclohexanol) (droite)

Dans le cas de l'encre A, le retrait de l'encre déposée sur le molybdène s'explique naturellement par l'évaporation dans un premier temps du cyclohexanol. Comme le point d'ébullition du cyclohexanol (161 °C) est inférieur à celui du DMSO (197 °C), la quantité de DMSO dans l'encre augmente au cours du séchage pour aboutir à une encre constituée uniquement de DMSO. La tension superficielle du DMSO étant plus élevée, l'encre ne s'étale plus sur le support.

Le cas de l'encre B semble plus complexe car au cours du séchage, l'étalement de l'encre reste inchangé. L'hypothèse émise pour décrire l'évaporation de l'encre A ne convient pas pour décrire le comportement de l'encre B. Si le mouillage du substrat reste total pendant l'intégralité du temps de séchage, cela signifie qu'une fraction de cyclohexanol est toujours présente dans l'encre.

Ce phénomène pourrait s'expliquer en prenant en compte les pressions de vapeur saturante des deux solvants. Pour le DMSO, la pression de vapeur saturante est de 59.4 Pa à 20 °C alors que pour le cyclohexanol celle-ci est de 130 Pa. Loin de la température d'ébullition, le ratio de ces pressions de vapeur saturante permet d'évaluer les vitesses d'évaporation relatives des composants l'un par rapport à l'autre. Ce ratio indique que le cyclohexanol s'évapore deux fois plus vite que le DMSO, ce qui tendrait à valider l'approche utilisée pour l'encre A et qui ne permet pas d'expliquer ce qui est observé en pratique.

Une hypothèse permettant de décrire le comportement de l'encre B est la présence d'un mélange azéotropique entre le DMSO et le cyclohexanol. Selon cette hypothèse, il existerait une composition de mélange DMSO-cyclohexanol se comportant comme un corps pur. Si la composition de ce mélange azéotropique comprend plus de DMSO que de cyclohexanol, alors il est possible de formuler des mélanges dont la fraction de cyclohexanol augmente au cours du séchage et garantit l'étalement de l'encre. Cette hypothèse est cohérente avec le comportement observé lors de l'expérience (figure 5.26), néanmoins aucune donnée permettant de valider ou d'infirmer cette hypothèse n'a été trouvée dans la littérature.

Comme les propriétés physico-chimiques du cyclohexanol selon les paramètres de Hansen sont assez proches de celles de l'éthanol (table 5.9), et que l'éthanol n'est pas un bon solvant pour les particules stabilisées par anions sulfures (paragraphe 5.2.5), on en conclut

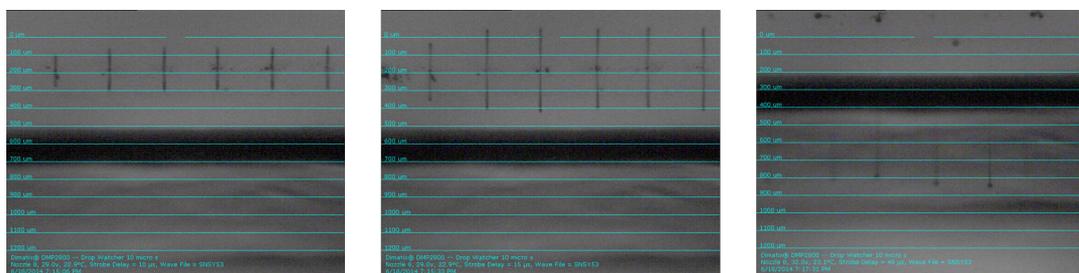
qu'il faut minimiser le taux de cyclohexanol pour assurer la stabilité colloïdale de l'encre. La composition de l'encre qui contient le moins de cyclohexanol et qui assure une bonne mouillabilité du substrat pendant l'intégralité du séchage a été obtenue empiriquement.

TABLE 5.9: Paramètres de solubilité (HSP) de différents solvants

	$\delta_d$ (cal/cm <sup>3</sup> )	$\delta_p$ (cal/cm <sup>3</sup> )	$\delta_h$ (cal/cm <sup>3</sup> )
Eau	6	15.3	16.7
Cyclohexanol	8.51	2.00	6.60
DMSO	9.0	8.02	4.99
Ethanol	7.72	4.30	9.48

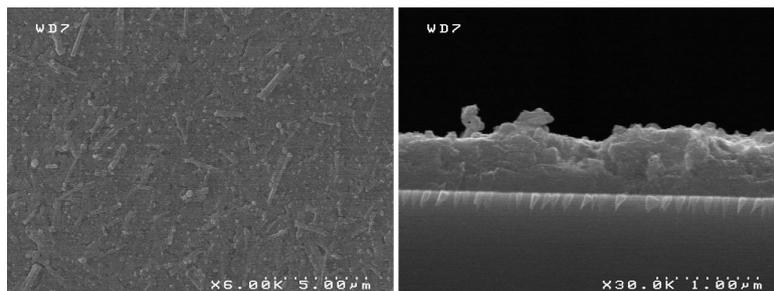
Cette composition est de 60/40 DMSO-Cyclohexanol, chargée à 5 % de nanoparticules et présente toutes les caractéristiques requises pour une encre jet d'encre dont une tension de surface de 37.7 mN/m.

Cette conclusion est vérifiée par les essais sur imprimante Dimatix. Aucune optimisation de forme d'onde n'a été nécessaire, les gouttes d'encre éjectées sont sans satellite et de vitesse régulière (figure 5.27).

FIGURE 5.27: Observation des gouttes éjectées en jet d'encre, 10  $\mu$ s (gauche) 15  $\mu$ s (milieu) et 50  $\mu$ s (droite) après éjection

Les solvants utilisés dans cette encre étant moins volatils que les solvants utilisés dans les encres précédentes, il donc est possible d'effectuer des séchages intermédiaires des dépôts sans observer de bouchage des buses de la tête jet d'encre. Pour limiter le phénomène de fissuration, ces encres sont imprimées sur un substrat à 40 °C.

Les clichés MEB des dépôts obtenus par impression jet d'encre sont présentés en figure 5.28. L'aspect général est homogène, peu de fissures sont observées et les bâtonnets typiques de la synthèse "thiourée" sont facilement identifiables. Sur l'observation en coupe (figure 5.28), l'épaisseur de la couche peut être estimée à 800 nm. Cette épaisseur est similaire à celle des précédentes impressions.

FIGURE 5.28: Cliché MEB d'une impression à 5  $\mu\text{m}$  de résolution

Pour valider ce système d'impression, deux motifs et trois carrés de  $0.25\text{ cm}^2$  ont été imprimés en une seule fois sur un substrat verre/molybdène (figure 5.29).

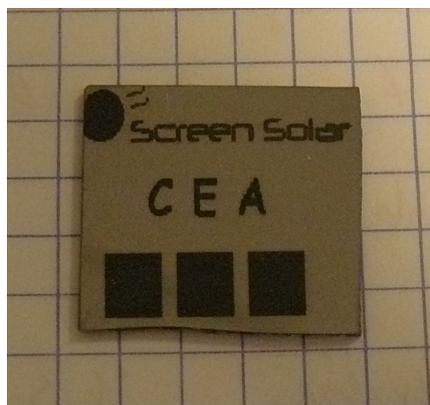


FIGURE 5.29: Motifs de CZTS imprimés par jet d'encre

## Conclusion intermédiaire

Il est possible de formuler des encres jet d'encre et d'ajuster leurs propriétés physico-chimiques en utilisant un mélange de deux solvants pour chacune d'entre elles. Les encres contenant des solvants volatils ne permettent pas plusieurs impressions successives puisque des buses se bouchent pendant le temps de latence. En revanche, l'encre la moins volatile à base de cyclohexanol et de DMSO permet plusieurs impressions successives.

Comme certaines encres ne peuvent pas être déposées en plusieurs passages et forment des fissures lors de leur dépôt, il est important d'évaluer la pertinence d'un autre procédé de dépôt et d'étudier le procédé de séchage.

## 5.4 Dépôt par spray et optimisation du procédé de séchage

Dans cette section, les encres formulées pour le jet d'encre sont déposées par le procédé spray. Les résultats sont immédiatement satisfaisants en termes d'épaisseur, en revanche de nombreuses fissures apparaissent lors du séchage, comme pour le procédé jet d'encre. Cette section regroupe donc l'étude du procédé de séchage sur les dépôts obtenus par spray.

### 5.4.1 Encre 1 : MEK-DDT

Une encre composée d'un mélange MEK/DDT 90/10 et de 5 % massique de nanoparticules déposées par spray selon la procédure du paragraphe 3.3.2 permet d'obtenir des dépôts d'une épaisseur d'environ un micron, cette épaisseur est déterminée par observation de coupe en microscopie électronique (figure 5.30). La caractérisation par ATG de la figure 5.8 (au paragraphe 5.2.3) indique qu'à pression atmosphérique d'argon, les ligands dodecanethiol adsorbés se dégradent à environ 300 °C. C'est pourquoi le séchage est effectué à 300 °C sous un vide de 20 mbar. Au terme de ce séchage, des fissures sont apparentes en microscopie électronique. Ces fissures traversent toute la couche déposée et laissent apparaître le support en molybdène.

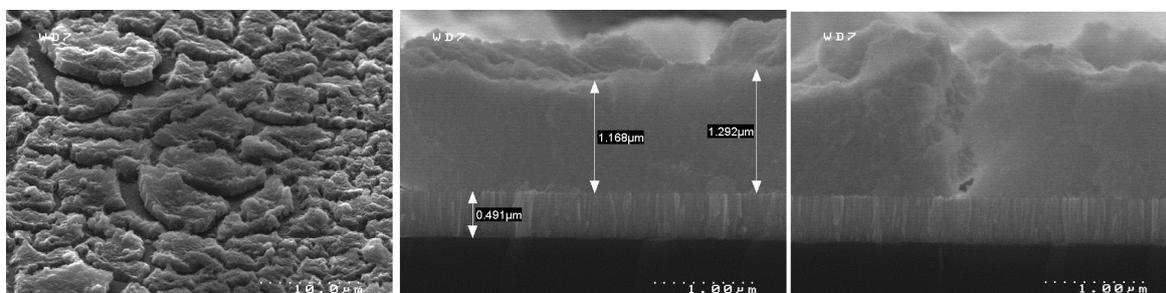


FIGURE 5.30: Encre 1 déposée par spray et séchée à 300 °C

Les causes potentielles de la présence de ces fissures sont multiples. Il peut s'agir de contraintes provoquées par l'évaporation des solvants [186] [105] [187] mais aussi de porosité générée par le départ des ligands adsorbés en surface. Dans le cas de l'encre MEK/DDT, les ligands adsorbés et le co-solvant sont de la même famille chimique ; il sera donc difficile d'identifier si la cause de la fissuration est la vitesse d'évaporation des solvants ou la désorption de ligands. Cette différenciation sera abordée plus en détail dans le paragraphe suivant.

Pour identifier les conditions optimales de séchage, celui-ci est séparé en 3 paliers de température. Le premier palier est à température ambiante pour permettre l'évaporation

du solvant principal (la MEK), le second à une température variable entre 150 et 250 °C et le troisième à 300 °C (figure 5.31). La pression lors des deux premiers paliers est de 800 mbar pour ralentir au maximum la cinétique d'évaporation de solvant alors qu'elle est de 20 mbar lors du troisième palier pour limiter les risques d'oxydation.

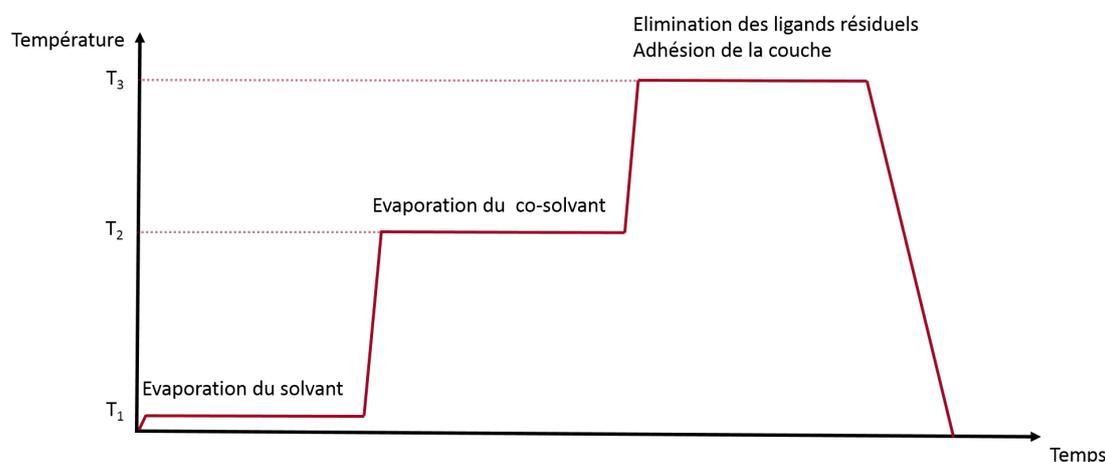


FIGURE 5.31: Protocole de séchage optimisé

Lorsque la température du palier 2 est de 250 °C, des fissures de taille similaire à celles observées précédemment sont présentes. Cela laisse supposer que le palier à 250 °C n'est pas utile, mais ne permet pas de conclure si l'origine des fissures est l'évaporation ou la désorption de dodecanethiol. Pour un palier intermédiaire de 200 °C, la dimension des fissures se réduit bien que certaines soient encore présentes. Cette évolution ne se poursuit pas pour un palier à 150 °C. En effet, la dimension des fissures augmente de nouveau (figure 5.32).

Ces résultats sont cohérents si on émet l'hypothèse que l'évaporation du dodecanethiol est responsable des fissures et que ce solvant est évaporé en totalité uniquement lors des paliers de 200 et 250 °C. Lors du séchage comprenant un palier à 150 °C, l'intégralité du dodecanethiol n'est pas évaporée pendant le second palier et cet excès de dodecanethiol est évacué lors du troisième palier à plus haute température, ce qui provoque l'apparition de fissures plus importantes.

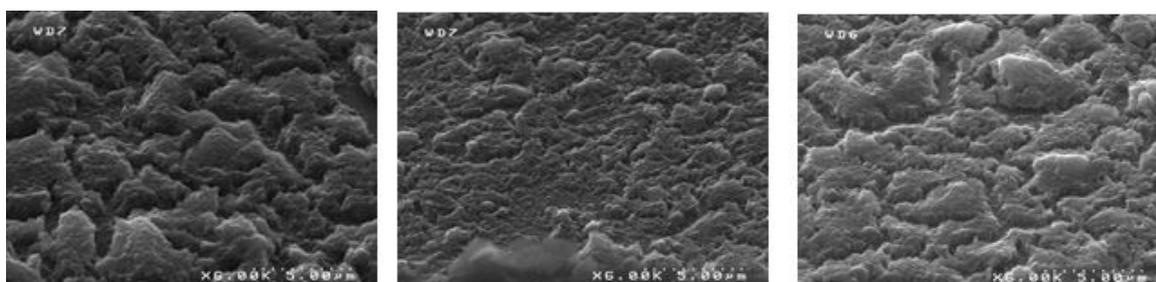


FIGURE 5.32: Couches minces déposées par spray et séchées avec un deuxième palier à 150 °C (gauche), 200 °C (milieu), 250 °C (droite)

Cette étude a permis d'identifier des conditions de séchage qui limitent le phénomène de fissuration mais ne le suppriment pas. Pour obtenir une couche continue, il faut répéter les opérations de dépôt et séchage plusieurs fois. A la suite de ces 3 dépôts et séchages (avec un palier à 200 °C) successifs, on obtient une couche continue avec peu de fissures, aucune fissure n'atteint le molybdène( figure 5.33).

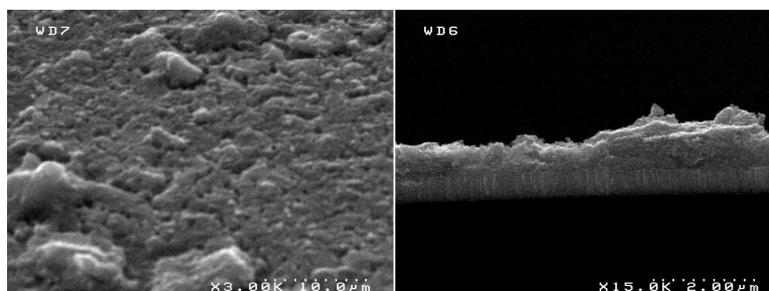


FIGURE 5.33: Triple dépôt par spray avec séchage optimisé

En conclusion il est possible de déposer des couches continues à partir des encres formulées à base de MEK et DDT. Les conditions nécessaires sont d'effectuer au moins trois dépôts successifs et d'utiliser le protocole de séchage décrit précédemment.

Ces résultats doivent maintenant être répétés pour l'encre formulée avec un mélange éthanol/éthylène glycol et des nanoparticules stabilisées par dodécyle pyrrolidone.

#### 5.4.2 Encre 2 : Éthanol-éthylène glycol

L'analyse thermogravimétrique des nanoparticules stabilisées par dodécyl pyrrolidone effectuée en figure 5.11 montre que ces nanoparticules contiennent près de 40 % de composés se dégradant en majorité à 300 °C. Contrairement au dodecanethiol dont la température d'ébullition est d'environ 250 °C, la température d'ébullition de l'éthylène glycol est de 180 °C. Dans le cas présent, il sera donc plus facile de différencier si les fissures observées résultent de l'évaporation des solvants ou de la décomposition des ligands à 300 °C.

Ces encres déposées par spray selon le protocole décrit au paragraphe 3.3.2, et séchées à 300 °C présentent des fissures similaires à celles observées dans le cadre de dépôt jet d'encre. Ces observations sont basées sur la morphologie des dépôts observés en microscopie électronique (5.34).

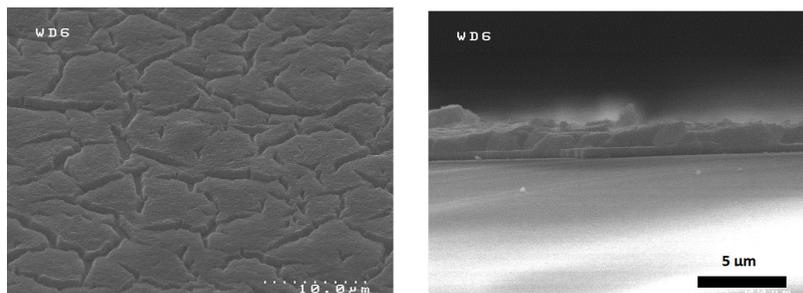


FIGURE 5.34: Dépôt d'encre 2 par spray

Pour optimiser le séchage de ces couches, la même méthodologie que celle du paragraphe précédent, utilisant trois paliers de séchage, a été utilisée.

De manière empirique, les paramètres optimaux ont été déterminés pour les trois paliers de séchage comme étant : 25 °C et 800 mbar pour évacuer l'éthanol, 60 °C et 800 mbar pour évaporer lentement l'éthylène glycol et 300 °C et 20 mbar pour dégrader les ligands et promouvoir l'adhésion de la couche.

De manière à identifier à quel palier de séchage les fissures sont générées, les échantillons sont analysés visuellement et par microscopie électronique à chaque palier.

Au terme du premier palier, le dépôt n'est pas sec, signe que l'éthylène glycol est encore présent. En revanche, à la suite du deuxième et du troisième palier, l'échantillon est sec et peut donc être analysé en microscopie électronique à balayage. Ces analyses MEB sont représentées en figure 5.35. La morphologie de la couche n'évolue pas entre le deuxième palier et le troisième.

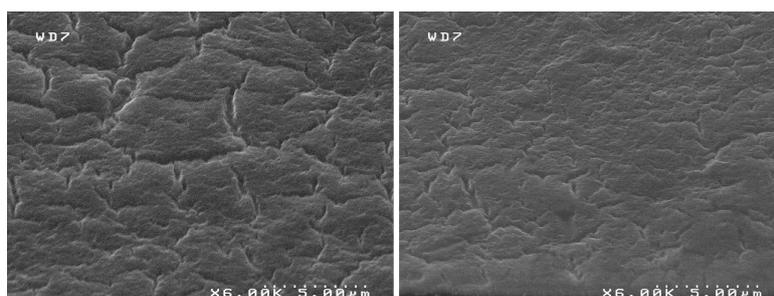


FIGURE 5.35: Dépôt d'encre 2 par spray après un palier de séchage à 60 °C

Bien que les nanoparticules fonctionnalisées par DDP contiennent 40 % de composés se dégradant sous l'effet de la température, il apparaît que la génération de fissures ne vient pas de cette décomposition.

Il n'est pas possible de déposer une couche mince à base de cette encre sans fissure en une seule fois. De ce fait plusieurs dépôts successifs sont réalisés avec un séchage intermédiaire selon le protocole qui vient d'être utilisé. En effectuant 2 dépôts successifs, il est possible

d'obtenir une couche ne présentant pas de fissure atteignant le molybdène comme présenté en figure 5.36.

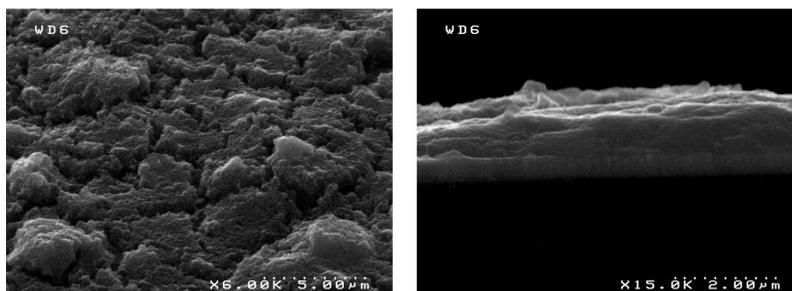


FIGURE 5.36: Dépôt d'encre 2 par spray après un palier de séchage à 60 °C et 300 °C

Compte tenu des épaisseurs et de la morphologie de ce dépôt, on conclut que cette deuxième encre est également un bon candidat pour l'obtention de couches minces CZTS.

### 5.4.3 Encre 3 : DMSO-cyclohexanol

L'encre à base de cyclohexanol et DMSO formulée au paragraphe 5.3.3 ne contient pas de solvant dont la température d'ébullition est inférieure à 100 °C. De plus, les deux solvants s'évaporent simultanément selon l'hypothèse du mélange azéotropique formulée en paragraphe 5.3.3. De ce fait, la méthodologie de séchage en trois paliers n'est pas pertinente dans ce travail. Le protocole de séchage est donc uniquement composé de deux paliers : l'un pour évacuer les solvants et l'autre pour dégrader les ligands organiques résiduels. Le premier palier s'effectue à 80 °C comme dans le cas du dépôt jet d'encre, puis le second palier est effectué à 400 °C sous atmosphère d'argon. En effet, l'analyse thermogravimétrique effectuée au paragraphe 4.2.4 démontre que la majorité des éléments décomposables thermiquement sont intacts à 300 °C, un séchage à plus haute température est donc requis.

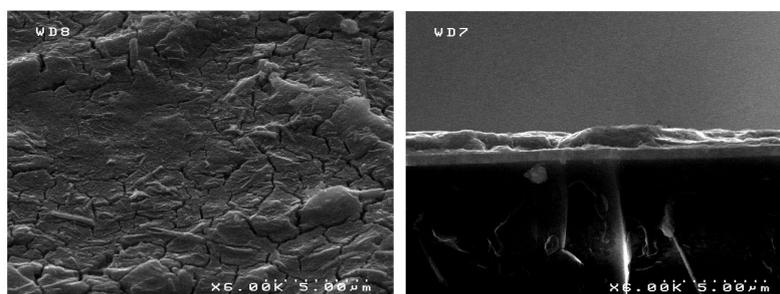


FIGURE 5.37: Dépôt d'encre 3 par spray

L'état de surface de ces dépôts est présenté en figure 5.37. L'absence de fissure ainsi que l'épaisseur du dépôt valident cette troisième encre pour l'obtention de couches minces CZTS.

## Conclusion du chapitre 5

La stabilité colloïdale des dispersions de particules a été obtenue par l'utilisation de plusieurs voies. Une première voie consiste à adsorber des ligands alkyles pour augmenter le phénomène de stabilisation stérique bien que des charges surfaciques soient encore présentes après stabilisation. Une seconde voie a consisté à rajouter des charges en surface de particules via l'adsorption d'anions sulfures que ne dégradent pas la pureté des particules.

A l'aide de ces nanoparticules stabilisées, différentes encres ont été formulées pour le jet d'encre. A chaque fois, deux solvants sont utilisés pour moduler les propriétés physico-chimiques de l'encre et permettre l'éjection de gouttes sans satellites et homogènes en taille. Ces encres permettent d'imprimer des motifs sur un substrat molybdène mais certains dépôts présentent des fissures.

Appliquées au procédé spray, ces même encres donnent des résultats similaires, plusieurs paliers sont donc ajoutés aux procédés de séchage pour limiter les fissures. Malgré la présence importante de matière organique décomposable sur les particules, il s'avère que c'est l'évaporation des solvants qui génère la présence de fissures.

Au terme de ce travail, trois encres sont formulées pour les procédés spray et jet d'encre et permettent le dépôt de couches minces continues et donc de poursuivre l'étude sur le procédé de cristallisation de ces couches.

# Chapitre 6

## Optimisation des conditions de recuit en relation avec la formulation

### Introduction

Grâce aux travaux décrits dans les deux chapitres précédents, les points clés permettant de synthétiser et d'imprimer des dispersions de particules de composition maîtrisée ont été identifiés. En l'état, ces couches minces ne possèdent pas la qualité cristalline requise pour présenter un effet photovoltaïque. Une dernière étape dans le processus doit donc être développée pour atteindre cette qualité. Il s'agit du recuit de cristallisation. Pour obtenir cette qualité, l'étape de recuit doit permettre la croissance cristalline de la phase kèsterite, sans modifier la composition chimique, et se dérouler dans des conditions compatibles avec une future industrialisation du procédé. Il en découle des contraintes en termes de temps, température et d'atmosphère utilisées lors de ce recuit.

Les études présentées dans ce chapitre font intervenir plusieurs facteurs. En effet, la cristallisation du matériel fait appel à des notions de chimie du solide ainsi que de science des matériaux, mais les points clés des chapitres précédents tels que la pureté des particules ou les formulations utilisées auront également un impact sur le développement du recuit.

Deux questions se posent alors :

- Quelles sont les conditions optimales de recuit et quels sont les paramètres déterminants dans le développement de cette étape ?
- La formulation et le dépôt d'encre ont-ils une influence sur l'étape de recuit ?

Pour répondre à ces questions, ce chapitre commence par une étude paramétrique sur un type d'encre et de particules. Une fois les contraintes majeures et les paramètres idéaux de recuit identifi es, plusieurs formulations et synthèses de nanoparticules sont comparées pour comprendre l'influence de la formulation d'encre sur les propriétés finales du matériel après recuit.

## 6.1 Objectifs et démarche de l'étude

Une des premières interrogations est l'atmosphère de recuit. Le développement du procédé de recuit implique en premier lieu d'identifier quels paramètres sont pertinents ainsi que la plage de valeurs sur laquelle mener les études.

L'état de l'art décrit au chapitre 1 apporte quelques éléments de réponse. Dans le cas du recuit de couches minces CIGS et CZTS, différentes atmosphères sont envisageables. Dans de rares cas, une atmosphère inerte comme l'azote ou l'argon est utilisée. Mais dans la majeure partie des travaux, une atmosphère réactive à base de soufre ou de sélénium est utilisée. Les atmosphères les plus réactives sont le sulfure d'hydrogène et le sélénure d'hydrogène. Cependant ces gaz sont hautement toxiques : une exposition à 1000ppm de  $H_2S$  pendant 10 minutes est mortelle, de même qu'une exposition d'une heure à 7.4 ppm de  $H_2Se$ . De ce fait, ces atmosphères sont parfois utilisées mais diluées dans un gaz neutre tel que l'argon à hauteur de quelques % [188]. Des atmosphères de sélénium et de soufre élémentaires sont aussi couramment utilisées. Elles sont moins toxiques que leurs équivalents sulfurés mais également moins réactives. De toutes ces atmosphères réactives, celle à base de soufre élémentaire est la moins toxique. De plus, le sélénium est un élément plus onéreux que le soufre [28]. C'est donc l'atmosphère à base de soufre qui sera retenue pour la suite de ce travail.

La seconde interrogation porte sur les conditions de ce recuit : quelle température ? quelle durée ? Il n'existe aucun profil de recuit universel. Les temps, températures et atmosphères de recuit varient à chaque étude. Cette large plage de valeurs s'explique notamment par les différentes géométries de four utilisées mais également par les différences entre les matériaux déposés : précurseurs organiques, nanoparticules, dépôt de métaux. La table 6.1 atteste de cette diversité de protocoles de recuits. Le développement d'un protocole de recuit propre à ce travail est donc indispensable et ne peut pas être substitué par une simple utilisation des paramètres les plus courants dans l'état de l'art.

La démarche du travail effectué dans ce chapitre sera donc la suivante : un premier paragraphe utilise des couches minces déposées par spray selon le protocole développé au chapitre 5 à base de l'encre MEK-DDT. Dans ce paragraphe, l'objectif est de déterminer les paramètres de recuit optimaux. La température variera de 450 °C à 540 °C et le temps de recuit de 40 minutes à 3 heures. Cette première étude faite, il sera possible de comparer les types de nanoparticules et d'encre sur les protocoles de recuit établis.

TABLE 6.1: Liste non exhaustive des conditions de recuit utilisées dans la littérature en fonction des procédés de dépôt

Température de recuit en °C	Durée (en minutes)	Atmosphère	Références
Pulvérisation cathodique			
560	60	S	[189]
560	30	S	[190]
525	45	Ar + Se	[191]
450 à 520	5 à 30	H <sub>2</sub> Se	[34]
510	10 30 75 120	Ar + H <sub>2</sub> (4 %)	[192]
510	60	Ar + H <sub>2</sub> S (5 %)	[193]
560	10	Ar	[194]
580	30	S	[195]
Synthèse en oleylamine			
600 à 800	30 à 120	S	[196]
480 à 570	45	S	[197]
500	20	Se	[198]
350 à 500	30	N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S	[159]
500	20	Se	[59]
Synthèse polyol			
350	60	air	[199]
500	50	Se	[69]
450	30	N <sub>2</sub>	[200]
Synthèse par électrodépôt			
200-300-350-400-450-500- 550-600	60	N <sub>2</sub> + S	[201]
470 à 500	5 à 15	N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S (5 %)	[202]
450 à 550	10	Ar + H <sub>2</sub> S (5 %)	[203]
500	60	Ar + H <sub>2</sub> S (5 %)	[204]
Spray pyrolyse			
520-580	30	Ar+ S +Sn	[205]
560	60	S +Sn	[50]
450	30	Sn+S	[206]

## 6.2 Étude des paramètres de recuit sur l'encre 1 (MEK-DDT)

Les nanoparticules utilisées dans cette étude, une fois traitées à 300 °C comme lors du procédé de séchage, présentent une phase kèsterite peu cristallisée avec une présence résiduelle de sulfure de cuivre identifiée par les analyses DRX et Raman de la figure 6.1.

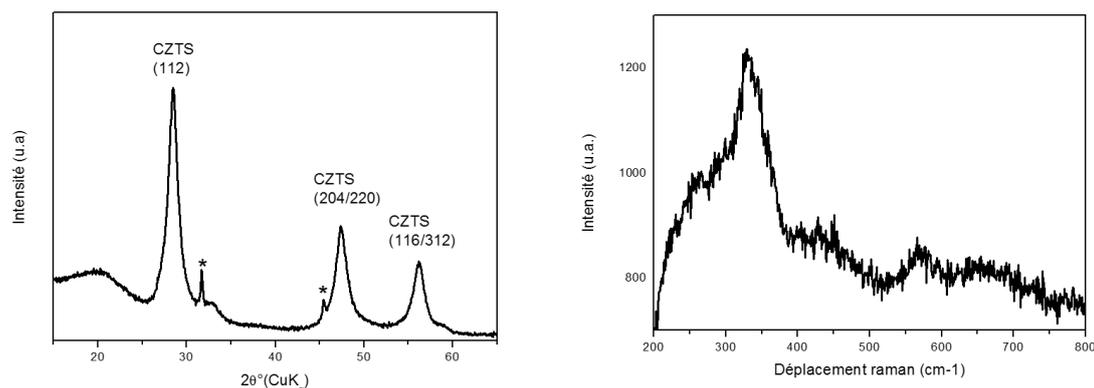


FIGURE 6.1: Diffractogrammes DRX (gauche) (présence de sulfures de cuivre \*) et spectre Raman sous excitation 365 nm (droite) des nanoparticules séchées à 300 °C

La composition chimique de ces nanoparticules est mesurée par ICP-MS et indique des ratios métalliques  $\frac{Cu}{Zn + Sn}$  de 0.89 et  $\frac{Zn}{Sn}$  de 1.34.

### 6.2.1 Analyses des phases cristallisées

- Une première série de couches minces est recuite de 40 à 180 minutes à 450 °C. La diffraction des rayons X appliquée à ces échantillons (figure 6.2) démontre une faible croissance cristalline. Seuls deux motifs sont observés : celui de la kèsterite et celui du molybdène. Les analyses EDX effectuées sur l'ensemble de ces échantillons n'indiquent pas de modification de la composition chimique lors des recuits. Ces résultats seront corrélés un peu plus tard avec un analyse MEB. Pour conclure, cette température semble insuffisante pour permettre la croissance cristalline de la phase kèsterite lors du recuit.
- Lorsque la température de recuit est élevée à 500 °C, l'analyse DRX (figure 6.3) démontre la présence d'une phase kèsterite mieux cristallisée que précédemment. Dans le cas présent, la phase semble cristallisée dès 40 minutes de recuit. La mesure des largeurs à mi-hauteur des pics à 28.5° démontre que la cristallinité augmente avec la durée de recuit. Ces échantillons seront également caractérisés par microscopie électronique.

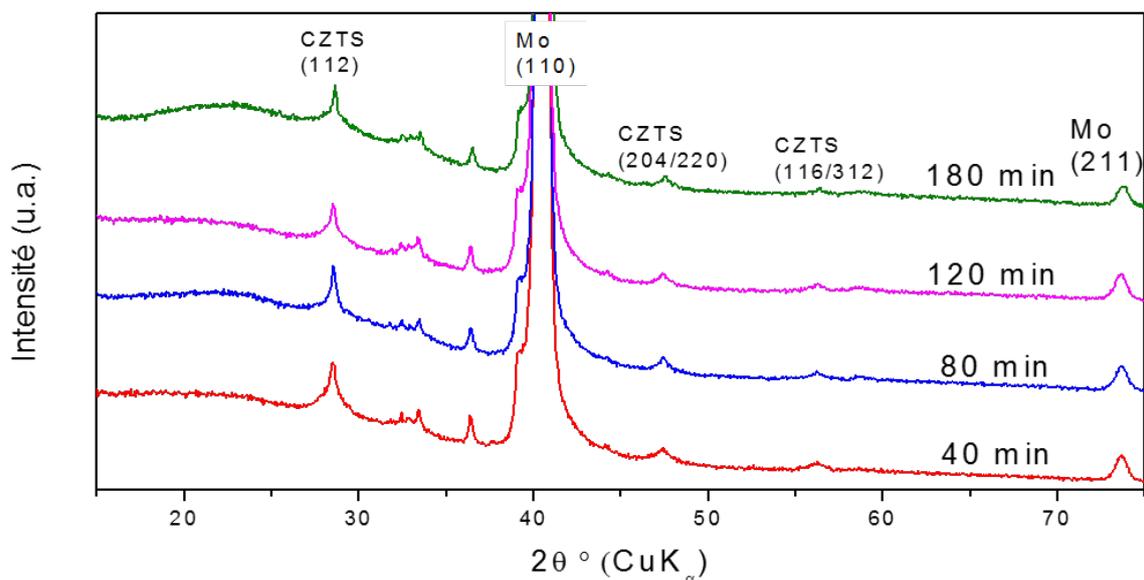


FIGURE 6.2: Diffractogrammes DRX des couches minces recuites de 40 à 180 minutes à 450 °C

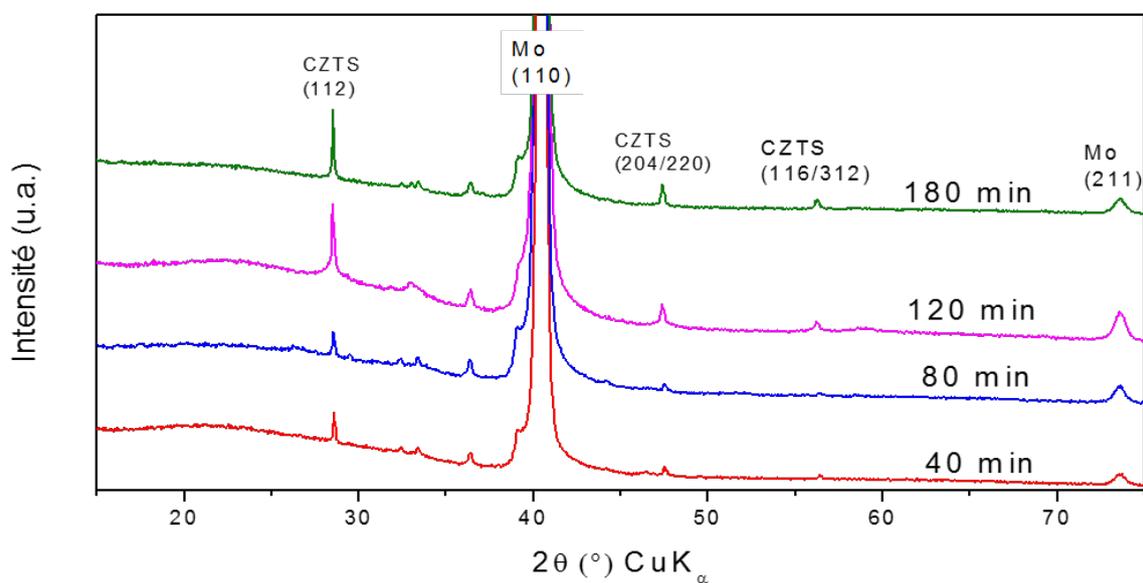


FIGURE 6.3: Diffractogrammes DRX des couches minces recuites de 40 à 180 minutes à 500 °C

- Enfin, pour les échantillons recuits à 540 °C, les diffractogrammes sont identiques quel que soit le temps de recuit. Chacun d'eux présente une phase kèsterite cristallisée sans phase secondaire apparente. De plus, la présence de la phase kèsterite est confortée par l'apparition du pic correspondant au plan (101) à 18.5°. Ce

pic n'appartient pas aux potentielles phases secondaires telles que CTS ou ZnS. Cependant, le signal de la phase MoS<sub>2</sub> apparaît également à cette température de recuit. La dégradation du support en molybdène est donc favorisée par cette température. Ces échantillons vont également être caractérisés par microscopie électronique.

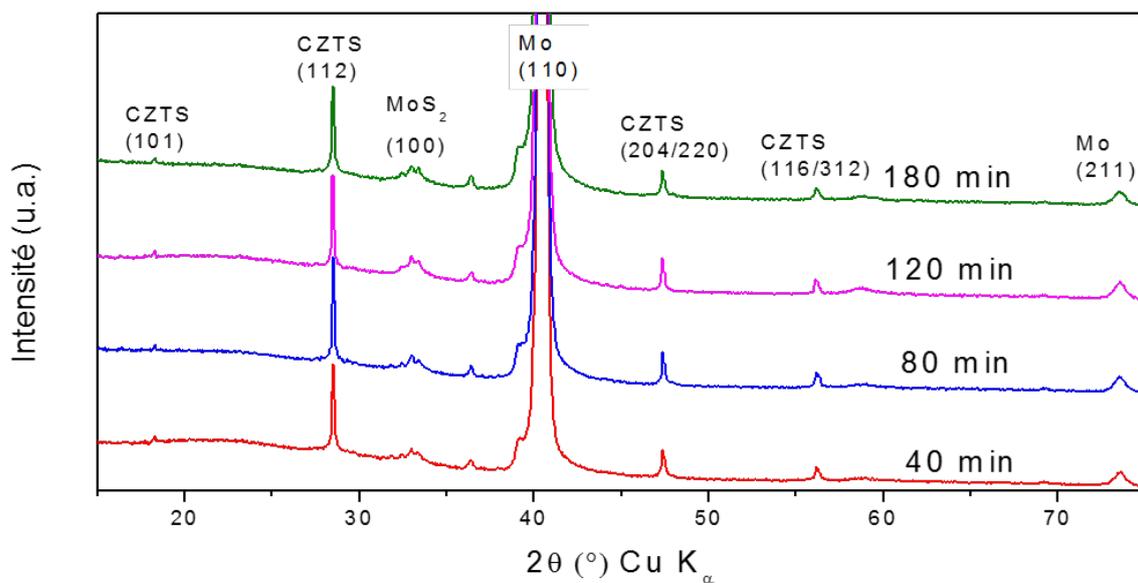


FIGURE 6.4: Diffractogrammes DRX des couches minces recuites de 40 à 180 minutes à 540 °C

### 6.2.2 Analyse morphologique

Les phases principales ainsi que leur évolution en fonction des paramètres de recuit sont maintenant mises en évidence. Il est nécessaire de contrôler la morphologie des couches minces et de la corrélérer aux caractérisations en DRX.

Dans le cas des échantillons recuits à 450 °C, les analyses morphologiques (figure 6.5) indiquent des couches encore amorphes. La porosité de ces couches décroît avec le temps de recuit et quelques cristaux sont observables à partir de 120 minutes de recuit. Ces observations sont en accord avec la faible croissance cristalline observée en DRX.

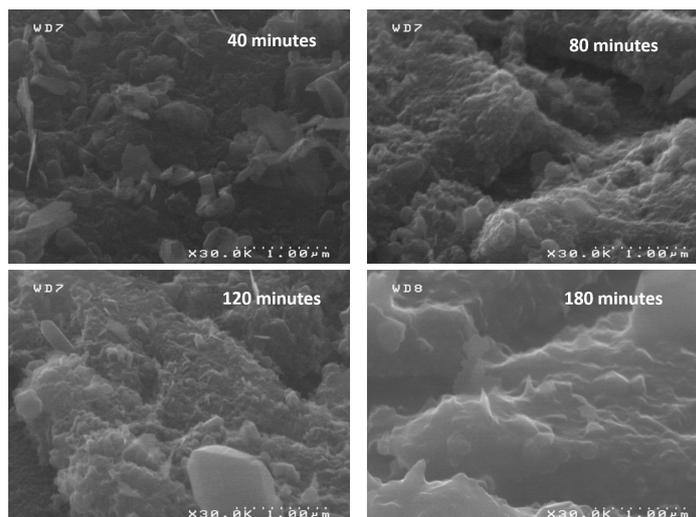


FIGURE 6.5: Clichés MEB des couches minces recuites à 450 °C, de gauche à droite 40, 80, 120, 180 minutes

Pour les échantillons recuits à 500 °C (figure 6.6), la croissance est hétérogène, des cristaux sont apparents dès 40 minutes de recuit et leur taille augmente avec la durée du recuit. Quelques cristaux hexagonaux sont visibles en surface, il peut s'agir de sulfures de cuivre.

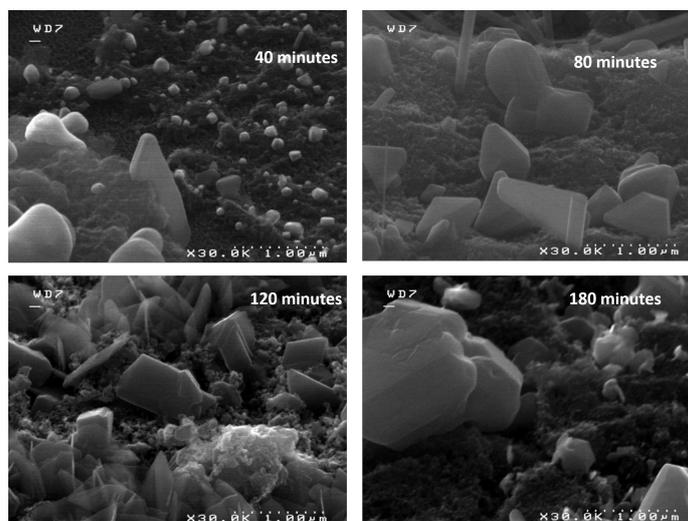


FIGURE 6.6: Clichés MEB des couches minces recuites à 500 °C, de gauche à droite 40, 80, 120, 180 minutes

Dans le cas des échantillons recuits à 540 °C (figure 6.7), la croissance des cristaux est également hétérogène. Si la taille des cristaux à 40 minutes de recuit est plus importante que celle du même échantillon recuit à 500 °C, les autres échantillons présentent une morphologie identique à celle observée lors des recuits à 500 °C.

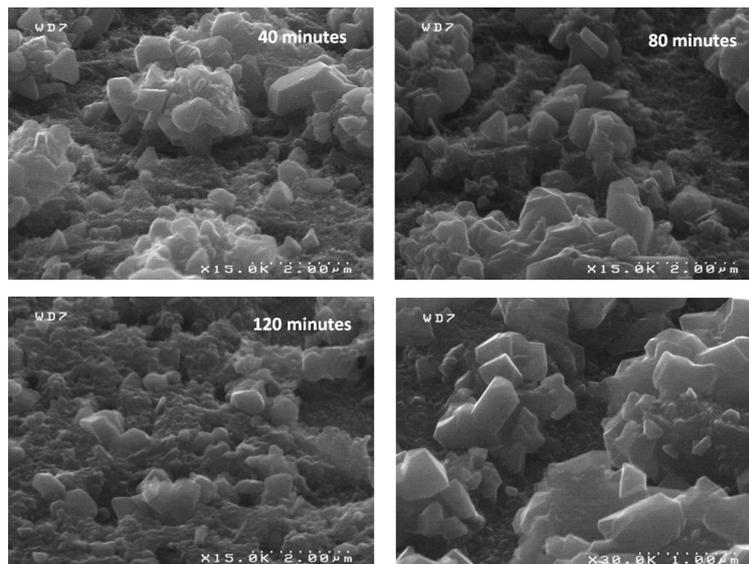


FIGURE 6.7: Clichés MEB des couches minces recuites à 540 °C, de gauche à droite 40, 80, 120, 180 minutes

### 6.2.3 Synthèse des résultats

Les points clés identifiés sont les suivants :

- Une température de recuit de 450 °C est insuffisante pour recristalliser les couches de CZTS. En fin de traitement, les couches ont un aspect amorphe ou faiblement cristallisé, observation confirmée par les analyses DRX.
- Une température de recuit de 500 °C convient pour la cristallisation de la phase kèsterite et ce indépendamment de la composition initiale des couches minces traitées. L'affinement des pics en DRX s'observe à partir de 40 minutes de traitement. Néanmoins cette cristallisation reste inhomogène en morphologie. Des cristaux se forment et leur taille augmente avec la durée de recuit, cependant une importante surface de l'échantillon reste amorphe.
- Lorsque la température de recuit est élevée à 540 °C, la cristallisation des échantillons est améliorée et les cristaux présentent une taille plus importante jusqu'à atteindre une taille micronique. L'aspect hétérogène avec la présence de nombreuses zones amorphes est cependant conserv e.

Cet ensemble d'expérimentations indique que les conditions optimales de recuit sont de 180 minutes de traitement à 500 °C. Cependant, une autre information importante obtenue via les expériences précédentes est que la cristallisation du matériel pendant le recuit est hétérogène et ce, quel que soit le temps du traitement thermique. Ce comportement est illustr e sur la figure 6.8. Pour obtenir un matériel de qualité photovoltaïque, l'origine de cette croissance inhomogène doit être identifiée.

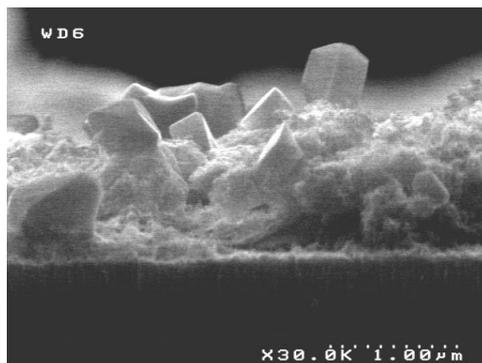


FIGURE 6.8: Coupe MEB d'une couche mince recuite 180 minutes à 540 °C

Une hypothèse est la présence d'éléments carbonés dans la couche même après recuit. En effet, la présence de carbone dans les semi-conducteurs est connue pour inhiber la croissance de ceux-ci [207]. Une première mise en évidence d'élément carbone est l'apparition sur tous les spectres Raman d'une bosse large entre 1250 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Pour l'échantillon ayant subi un recuit de 180 minutes à 540 °C dont le spectre Raman (sous excitation 532 nm) est en figure 6.9, cet pic large contient en réalité trois pics caractéristiques du graphite [208].

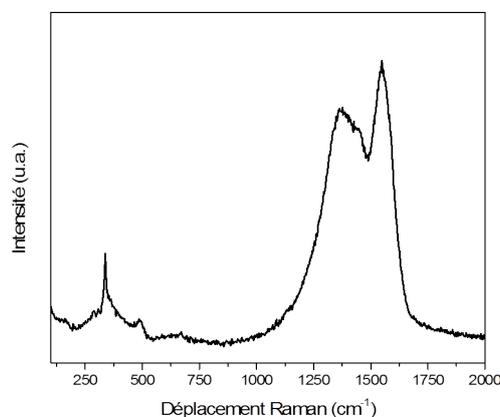


FIGURE 6.9: Spectre Raman sous excitation 532 nm d'une couche mince recuite 180 minutes à 540 °C

Pour accréditer la thèse de l'inhibition de croissance par les éléments carbonés, une cartographie EDX a été effectuée sur l'échantillon caractérisé en spectrométrie Raman dans la figure précédente. Cette cartographie, en figure 6.10, permet de visualiser la répartition des éléments carbone, cuivre, zinc, étain et soufre.

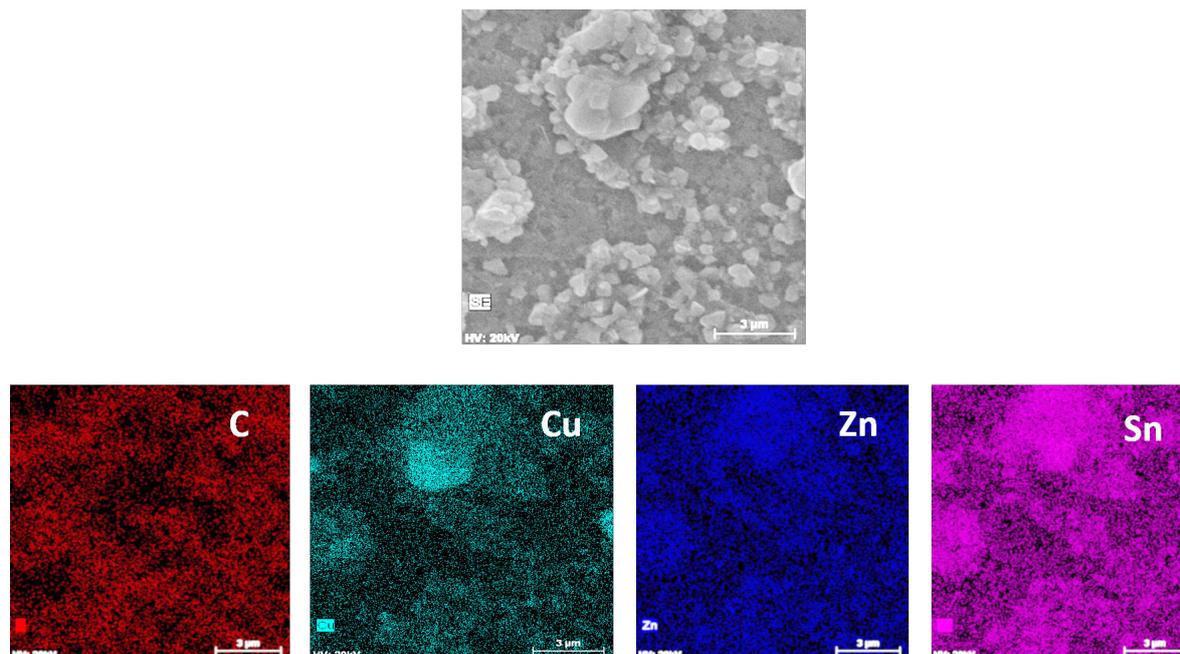


FIGURE 6.10: Cartographie EDX d'une couche mince recuite 180 minutes à 540 °C

Cette cartographie permet de mettre en évidence que l'élément carbone est concentré dans les zones amorphes, alors que les parties cristallines contiennent davantage d'éléments minéraux. Cette analyse démontre le lien entre éléments organiques et croissance cristalline non-homogène.

Il est donc primordial de maîtriser la teneur en éléments organiques des couches minces après recuit.

### 6.3 Influence de la formulation sur les propriétés physiques après recuit

La section précédente a permis de mettre en évidence l'influence de la contamination des couches minces CZTS par les espèces organiques. La présence de ces composés a déjà été mise en évidence lors des étapes de synthèse et de stabilisation de nanoparticules en dispersion colloïdale. Il est maintenant avéré que l'intégralité de ces éléments n'est pas évacuée lors du recuit de cristallisation. De ce fait, l'impact d'une modification de formulation des encres sur la croissance cristalline lors du recuit doit être étudié.

Dans un premier paragraphe, la synthèse de nanoparticules est identique à celle utilisée pour les études précédentes. Cependant, le ligand de stabilisation dodécane-thiol est remplacé par le ligand dodécyle pyrrolidone. Les solvants de l'encre, à savoir MEK et dodécane-thiol, sont également remplacés par le couple éthanol/éthylène glycol.

Dans un second temps, des couches minces obtenues à partir des nanoparticules de pureté supérieure (de l'ordre de 7 % de perte de masse en ATG), stabilisées par adsorption d'anions sulfures et formulées dans une encre à base de cyclohexanol et DMSO sont étudiées.

### 6.3.1 Influence d'un changement de ligands de stabilisation

Il a été démontré précédemment que la présence d'éléments organiques inhibe la croissance cristalline lors du recuit sous atmosphère de soufre. Deux questions dès lors se posent : cette inhibition varie-t-elle avec la quantité d'éléments organiques utilisés pour la stabilisation ? La nature chimique du stabilisant utilisé a-t-elle un rôle dans l'inhibition de la croissance cristalline ?

Pour répondre à ces deux questions, l'étude suivante se base sur une même synthèse de nanoparticules stabilisées différemment. La composition chimique des particules est la suivante :  $\frac{Cu}{Zn + Sn} = 1.00$  et  $\frac{Zn}{Sn} = 0.82$ . Il est important de relever le fait que cette composition chimique est éloignée de la composition idéale. Néanmoins, l'étude présente cherche à démontrer l'impact d'une variation de formulation en vue d'un éventuel développement pour le photovoltaïque en couches minces.

Le travail présenté en section précédente indique que les phases cristallines obtenues après recuit à 500 °C ne diffèrent pas entre deux compositions différentes. En utilisant un recuit à 500 °C, il est donc envisageable d'utiliser ces nanoparticules pour évaluer l'influence des stabilisants sur la croissance cristalline lors du recuit.

Les formules chimiques des deux stabilisants comparés dans cette étude sont rappelées à la figure 6.11. Leurs masses molaires sont respectivement de 202.40 kg/mol et de 253.42 kg/mol pour le dodécane-thiol et le dodécyle pyrrolidone. Dans le chapitre 4, il a été démontré que l'adsorption de ces ligands en surface de nanoparticules implique une proportion d'éléments décomposables de 29.1 % dans le cas du dodécane-thiol et de 39.1 % dans le cas du dodécyle pyrrolidone.

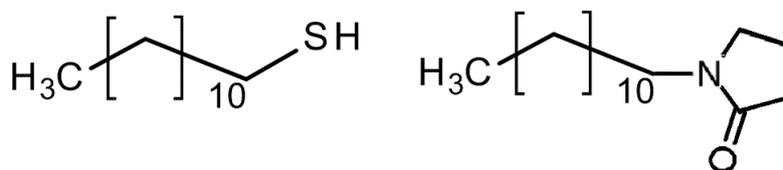


FIGURE 6.11: Formules chimiques des stabilisants dodécane-thiol (gauche) et dodécyle pyrrolidone (droite)

En premier lieu, il est nécessaire de vérifier que la phase cristalline obtenue après recuit est bien la phase kèsterite. Pour cela, les paramètres de recuit sont limit es ici   500 °C

pendant 120 et 180 minutes. Tous les échantillons sont également caractérisés par DRX, spectroscopie Raman, EDX et microscopie électronique.

Dans le cas des nanoparticules stabilisées par dodécane-thiol et formulées en encre 1 (MEK-DDT), les analyses DRX, en figure 6.12 sont cohérentes avec les analyses précédentes. Pour les deux recuits de 120 et 180 minutes, les diffractogrammes ne contiennent que le motif principal du CZTS et du molybdène. La largeur à mi-hauteur des pics est comparable à celles observées lors des recuits à 500 °C pour les deux autres compositions chimiques testées à la section précédente. Cela traduit une cristallinité similaire à celle observée lors des études précédentes.

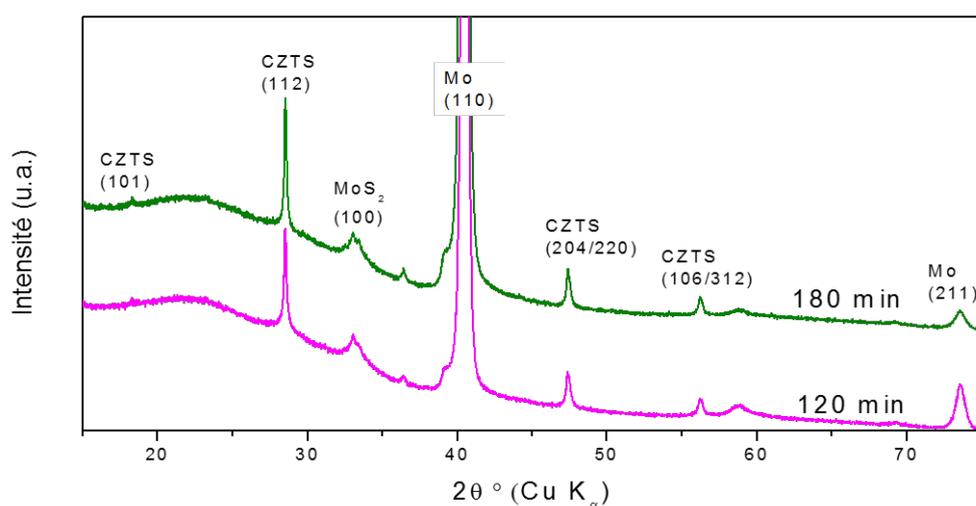


FIGURE 6.12: Diffractogrammes DRX des couches minces de nanoparticules avec stabilisation DDT recuites de 120 à 180 minutes à 500 °C

D'une manière identique aux études précédentes, l'étude des phases cristallines est complétée par une analyse par spectroscopie Raman. Les spectres des deux échantillons sont présentés en figure 6.13. Ils apportent la confirmation de la cristallisation de la phase CZTS (par le pic principal à 335  $\text{cm}^{-1}$ ). La présence de sulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ) est également identifiée par la présence de pics caractéristiques à 385  $\text{cm}^{-1}$  et 410  $\text{cm}^{-1}$ . Enfin, la présence de composés carbonés est identifiable par leur contribution entre 1300 et 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

L'analyse EDX démontre que la composition chimique des échantillons reste inchangée au cours du recuit. Le comportement que traduisent les analyses DRX, EDX et Raman est donc identique à celui observé dans la section précédente. Ceci prouve une fois de plus la répétabilité du procédé de recuit à 500 °C malgré des échantillons de compositions chimiques différentes. L'aspect morphologique des couches minces reste lui aussi inchangé (figure 6.16) mais sera discuté en fin de paragraphe, afin de comparer les différentes encres utilisées.

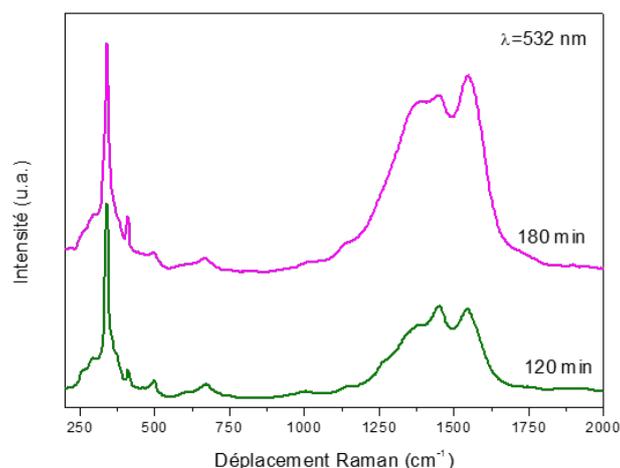


FIGURE 6.13: Spectres Raman des couches minces de nanoparticules avec stabilisation DDT, recuites de 120 à 180 minutes à 500 °C

Les caractéristiques physiques des couches obtenues à partir d'une formulation dodécane-thiol étant établies, il est à présent possible d'étudier l'influence d'un changement de formulation. Pour rappel, les couches suivantes sont obtenues à partir de nanoparticules de composition identique mais stabilisées par le dodécyle pyrrolidone et formulées dans une encre éthanol-éthylène glycol appelée Encre 2 dans le chapitre 5.

Tout d'abord, en ce qui concerne l'analyse DRX, les nouveaux échantillons (figure 6.14) sont similaires aux échantillons étudiés précédemment. Le motif du CZTS est observable sur les deux diffractogrammes, de même que le motif du molybdène. Le motif correspondant au CZTS est mieux défini dans le cas du recuit de 180 minutes. En effet, le pic correspondant au plan (101) et observé à 18.03° apparaît uniquement sur le diffractogramme du recuit de 180 minutes.

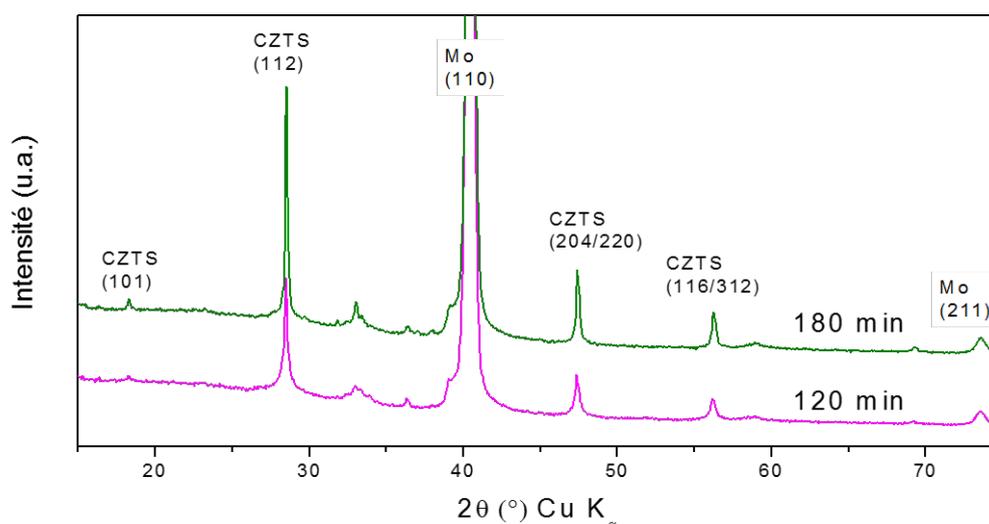


FIGURE 6.14: Diffractogrammes DRX des couches minces de nanoparticules avec stabilisation DDP, recuites de 120 à 180 minutes à 500 °C

Ensuite, au niveau des analyses effectuées par spectroscopie Raman (figure 6.15), les résultats sont encore une fois similaires à ceux des études précédentes. En effet, la présence de la phase kèsterite est une nouvelle fois confirmée par la présence du pic du mode A1 du CZTS à  $335\text{ cm}^{-1}$ . Il est à noter que l'intensité relative des pics correspondant à la contribution des éléments organiques est plus faible que lors de la stabilisation par le dodécane-thiol. Cette observation indiquerait une meilleure élimination des composés organiques lors du recuit de cristallisation effectué sur l'encre 2. Avant d'observer si cette potentielle réduction de la quantité d'éléments organiques présents après recuit modifie la morphologie des couches, il est important de vérifier la composition chimique des couches minces.

Encore une fois, l'analyse par EDX n'indique pas de modification de la composition chimique.

En termes de composition chimique ainsi que d'analyses DRX et Raman, les couches minces obtenues à partir des encres 1 et 2 conduisent aux mêmes résultats excepté un signal Raman d'éléments organiques a priori moins important. Il reste à évaluer si le changement des paramètres de formulation affecte la morphologie des couches après recuit.

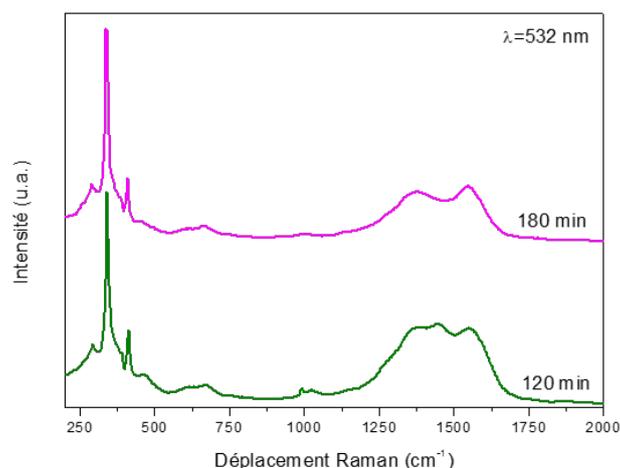


FIGURE 6.15: Spectres Raman des couches minces de nanoparticules avec stabilisation DDP, recuites de 120 à 180 minutes à 500 °C

Ceci se vérifie à l'aide de la microscopie électronique à balayage. Les clichés des échantillons obtenus à l'aide des deux types d'encre sont exposés en figure 6.16.

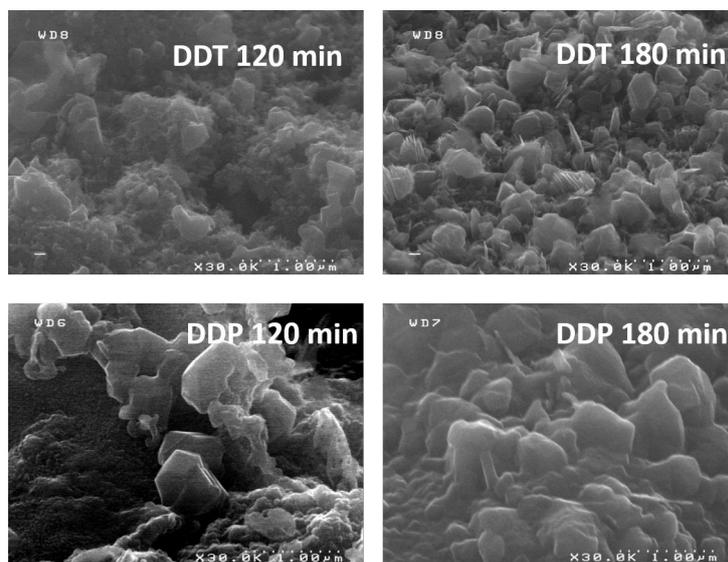


FIGURE 6.16: Clichés MEB des couches minces obtenues avec stabilisation DDT et DDP, de gauche à droite : DDT 120 minutes, DDT 180 minutes, DDP 120 minutes, DDP 180 minutes

L'évolution de morphologie entre 120 et 180 minutes de recuit pour l'encre 1 corrobore les observations de la section 6.2, à savoir que la croissance cristalline est peu présente à 120 minutes de recuit mais s'intensifie à 180 minutes. Dans le cas de l'encre 2 les cristaux observés sur l'échantillon recuit 120 minutes sont de taille plus importante que ceux de l'encre 1 pour le même recuit. Lors d'un recuit de 180 minutes, la taille de ces cristaux

n'augmente pas, en revanche, ceux-ci sont plus nombreux que lors d'un recuit de 120 minutes.

Il est donc envisageable que la diminution de signal d'espèces carbonées observées en spectroscopie Raman soit reliée à la meilleure recristallisation des échantillons stabilisés par DDP. Le phénomène de pollution organique dépend donc à la fois de la chaîne organique utilisée pour stabiliser la dispersion colloïdale, mais plus encore de la nature chimique de la fonction d'accroche utilisée. En effet, même si le pourcentage d'éléments décomposables est plus important dans des nanoparticules stabilisées par DDP que par DDT, la décomposition du DDP semble s'effectuer de manière plus complète lors d'un recuit à 500 °C.

Ainsi, l'utilisation de stabilisants organiques ne convient pas au développement de couches minces CZTS. En comparant les deux stabilisants utilisés dans cette étude, il est clair que la chaîne aliphatique commune aux deux molécules est responsable de l'inhibition de la croissance cristalline. La fonction d'ancrage quant à elle modifie le comportement de décomposition thermique mais cette décomposition ne suffit pas à favoriser la croissance cristalline. L'utilisation de stabilisants qui n'apportent aucun élément organique dans le matériau est donc irrémédiable.

### 6.3.2 Remplacement de ligands organiques par des ligands inorganiques

Dans ce paragraphe, le recuit de couches minces obtenues en minimisant la quantité de composés susceptibles de contaminer le matériau est étudié. L'encre utilisée dans cette étude est l'encre 3 présentée au chapitre 5. Pour rappel, cette encre est à base de nanoparticules purifiées stabilisées par adsorption d'anions  $S^{2-}$  et d'un mélange des solvants DMSO et cyclohexanol. Le séchage de ces dépôts se fait à 400 °C.

Ce séchage permet d'obtenir une couche non poreuse, comme en témoigne l'analyse MEB de la figure 6.17. En revanche aucune zone cristallisée n'est apparente.

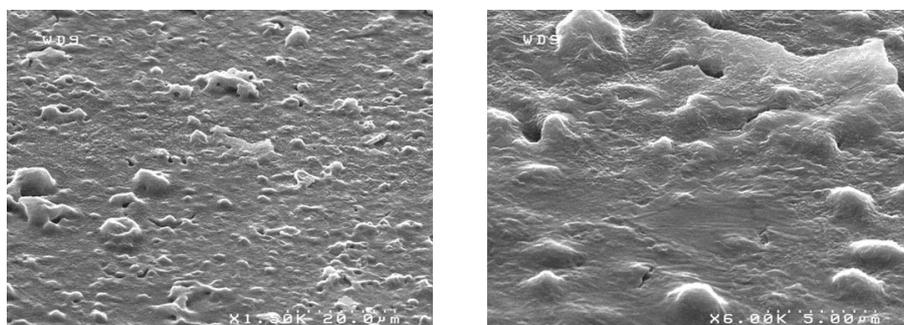


FIGURE 6.17: Dépôt d'encre 3 par spray après séchage à 400 °C

On s'interroge en premier lieu sur la pureté du matériau déposé. Pour évaluer cette pureté, une analyse Raman est effectuée. Celle-ci, présentée en figure 6.18, permet de confirmer la présence de la phase kèsterite grâce au pic à  $335\text{ cm}^{-1}$ . Le pic correspondant aux phases de sulfure de cuivre est également présent (à  $470\text{ cm}^{-1}$ ) mais son intensité est nettement plus faible que celle du signal CZTS. L'analyse Raman démontre également que le séchage ne suffit pas à éliminer l'intégralité des contaminations organiques. En effet le signal relatif aux éléments carbonés situé vers  $1500\text{ cm}^{-1}$  reste plus intense que le signal du CZTS.

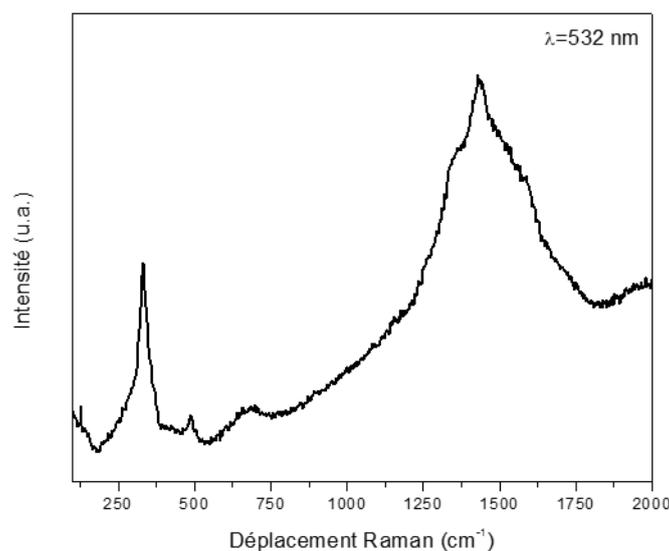


FIGURE 6.18: Spectre Raman d'une couche mince séchée à  $400\text{ °C}$

La composition chimique de cet échantillon a été évaluée en ICP-MS par la société Nexcis dans le cadre de la collaboration sur le projet Novacez. La composition de cet échantillon a été déterminée à  $\frac{Cu}{Zn + Sn} = 0.83$  et  $\frac{Zn}{Sn} = 1.45$ .

De manière à être comparées avec les essais précédents, les couches minces sont dans le cas présent traitées à  $500\text{ °C}$  pendant trois heures sous atmosphère de soufre. Comme pour les couches minces étudiées dans les paragraphes précédents, ce recuit favorise la cristallisation de la phase kèsterite. En effet, l'analyse DRX en figure 6.19, valide la présence de cette phase sans la présence de phase secondaire.

Encore une fois, les analyses Raman sont effectuées pour détecter d'éventuelles phases secondaires. Dans le cas présent, les analyses (figure 6.20) sont satisfaisantes. Tout d'abord, quelle que soit la longueur d'onde d'excitation, le mode A1 du CZTS est clairement présent à  $335\text{ cm}^{-1}$ . Le second mode A, le plus intense du CZTS à  $285\text{ cm}^{-1}$ , est lui aussi bien défini pour une excitation à  $532\text{ nm}$ .

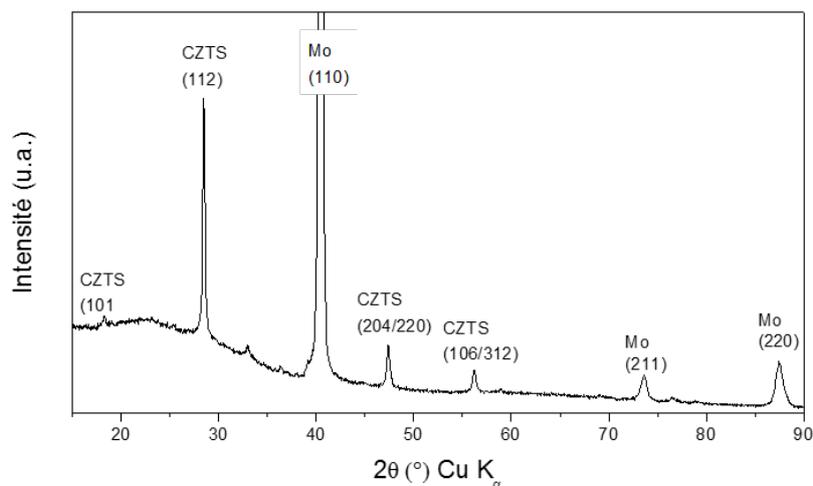


FIGURE 6.19: Diffractogrammes DRX de couches minces recuites 180 minutes à 500 °C

L'analyse à 532 nm indique une faible présence de sulfures de cuivre (pic à 470  $\text{cm}^{-1}$ ) alors que l'analyse à 365 nm indique la présence de sulfure de molybdène. Il est d'autant plus intéressant de noter que la contribution des éléments carbonés à 1500  $\text{cm}^{-1}$  a diminué pendant le recuit.

Il reste maintenant à vérifier que ces meilleurs résultats en DRX et Raman sont synonymes d'une meilleure morphologie de couches minces, par microscopie électronique à balayage.

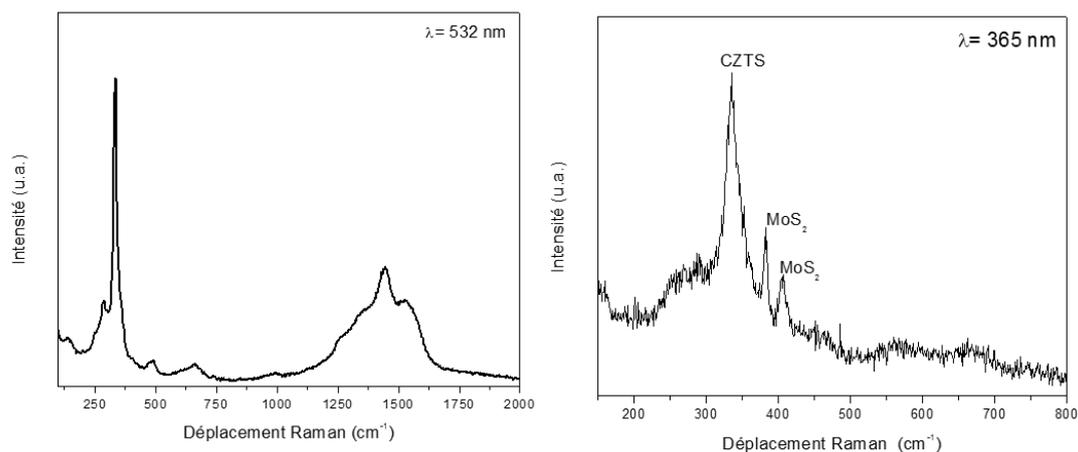


FIGURE 6.20: Spectre Raman sous excitation 532 nm (gauche) et 365 nm (droite) de couches minces recuites 180 minutes à 500 °C

Les clichés MEB présentés à la figure 6.21, valident l'élévation de qualité des couches minces. Comparées aux précédentes, celles-ci sont plus cristallisées et plus homogènes.

Aucune zone amorphe n'est observable. Ces résultats confirment donc les observations précédentes.

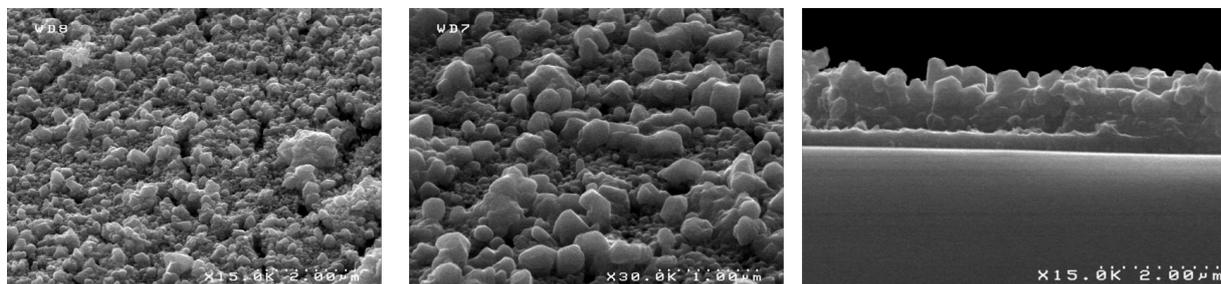


FIGURE 6.21: Clichés MEB de couches minces recuites 180 minutes à 500 °C

L'étape suivante est de vérifier le comportement optique de ces couches minces. Pour cela, le spectre d'absorption d'une couche mince déposée sur verre est mesuré. A partir de ce spectre d'absorption, il est possible d'estimer la largeur de bande interdite du matériau.

Cette largeur de bande est estimée à 1.4 eV (figure 6.22), ce qui est légèrement inférieur à la valeur théorique de 1.5 eV. Deux hypothèses peuvent expliquer ce décalage. La première est la présence de sulfure de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) dont le gap de l'ordre de 1 eV décalerait la mesure. La seconde est simplement une imprécision de la mesure liée potentiellement à des phénomènes de diffusion optique.

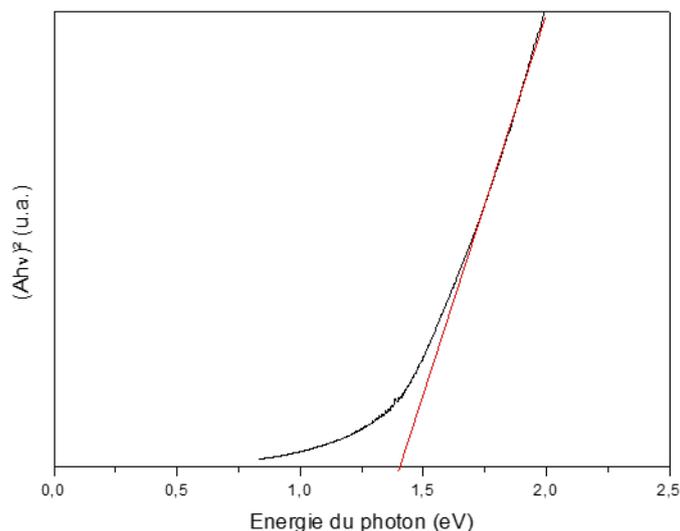


FIGURE 6.22: Mesure optique de la largeur de bande interdite d'une couche mince CZTS

## Conclusion du chapitre 6

Les conditions optimales de recuit ont été déterminées. De nombreux paramètres sont à prendre en compte lors de cette phase. La température par exemple, si celle-ci est trop basse (450 °C), la croissance cristalline reste faible et la formation de phases secondaires est favorisée. Si au contraire celle-ci est trop élevée (500 °C), la formation de MoS<sub>2</sub> au contact arrière est importante et il y a un risque de décomposition du matériau.

La formulation de l'encre utilisée et plus précisément la pureté des nanoparticules stabilisées ont un rôle primordial. En effet la présence d'espèces organiques aliphatiques nuit à la croissance cristalline pendant le recuit. La présence de résidus organiques s'observe notamment par spectroscopie Raman. Contrairement aux technologies CIGS où des ligands de types dodecanethiol sont utilisés dans la formulation d'encre [175], dans le cas présent le recours à ce type de ligand est à proscrire.

Néanmoins, l'utilisation de nanoparticules purifiées, alliée à une stabilisation inorganique permet d'obtenir une croissance homogène lors du recuit. La phase kèsterite est alors aisément identifiable et le comportement optique satisfaisant. Il est donc envisageable d'utiliser ces procédés pour imprimer des cellules photovoltaïques.

# Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était de développer un nouveau procédé de dépôt à faible coût de CZTS en couches minces. Les enjeux de ce travail étaient triples : comprendre et développer des synthèses aqueuses de nanoparticules pour le CZTS, maîtriser leur formulation et impression sur le contact arrière de la cellule ainsi qu'optimiser le procédé de recristallisation au regard de la formulation. Ce travail présente pour la première fois l'impression de couches minces CZTS par jet d'encre ainsi que l'une des premières études mondiales utilisant des réacteurs continus pour la synthèse de nanoparticules de CZTS.

Le développement des synthèses de nanoparticules en voie aqueuse a permis de mettre en évidence deux points clés qui caractérisent la qualité du procédé de synthèse : le contrôle de la composition chimique, et la pureté des nanoparticules synthétisées. Ces deux objectifs sont antagonistes puisque le contrôle de la composition chimique est obtenu par l'ajout d'espèces organiques en solution. Plusieurs synthèses ont été développées en changeant à la fois les ligands utilisés et les précurseurs inorganiques. Ces synthèses sont toutes réalisées en solution aqueuse, en quelques minutes ce qui ouvre la voie à un développement à plus grande échelle déjà démontré par l'utilisation de réacteur continu permettant de préparer plus de 10 grammes de nanoparticules en moins de 30 minutes. Enfin, pour l'ensemble de ces synthèses, la composition chimique des nanoparticules est proche des concentrations de réactifs introduits, un avantage non négligeable pour le développement industriel de ces procédés.

Une fois les nanoparticules synthétisées, leur dépôt par impression spray ou jet d'encre s'est avéré être un processus difficile à mettre en œuvre. Encore une fois il y a un équilibre à trouver entre deux problématiques. La première est le contrôle des paramètres physico-chimiques de l'encre : stabilité colloïdale, viscosité, tension de surface et densité. La seconde problématique est le maintien de la pureté des nanoparticules. Le maintien de la stabilité colloïdale est la propriété la plus importante car elle influence directement toutes les autres. Cette stabilité est obtenue par modification de la surface des particules. Elle induit une variation de pureté et dirige le choix des types de solvants utilisés pour l'encre. Dans ce travail, deux voies de stabilisation ont été développées à l'aide de ligands aliphatiques ou inorganiques. A la suite de ces stabilisations, des encres ont été développées pour le dépôt par spray et jet d'encre. Pour chaque encre, un couple de solvants est utilisé pour moduler les propriétés physico-chimiques de l'encre. Pour chaque

encre, les cinétiques d'évaporation de solvants ont été optimisées pour éviter le phénomène de fissuration des couches lors du séchage.

Le dernier chapitre de cette thèse détaille l'étape de recuit de cristallisation des couches minces imprimées. Pour en limiter sa toxicité, ce procédé est développé sous l'atmosphère de chalcogène la moins toxique : le soufre élémentaire. L'influence de quatre paramètres a été évaluée : la composition chimique, le temps de recuit, la température de recuit et le type de formulation. Il a été déterminé que la température de 500 °C permet de limiter l'apparition de phases secondaires et de limiter la dégradation du support de molybdène sous forme de MoS<sub>2</sub>. Une durée de recuit de trois heures présente la meilleure croissance cristalline. Cependant cette croissance cristalline reste très hétérogène si les couches recuites contiennent des éléments organiques. En effet, plus les couches minces contiennent d'éléments organiques et plus la formation de zones amorphes est observée après recuit. La cristallisation homogène de couches minces de CZTS est obtenue uniquement pour les encres à base de nanoparticules purifiées selon un procédé breveté au cours de ce travail.

La suite naturelle de ce travail est de corrélérer les caractérisations en couches minces ainsi que les paramètres de l'étude du recuit avec le comportement en cellules photovoltaïques. Ce type d'étude nécessite le développement du reste de l'architecture de la cellule telle qu'elle a été décrite dans le chapitre 1. La couche tampon, ou émetteur, peut être déposée par bain chimique. Bien que la majeure partie des cellules photovoltaïques à base de CZTS utilise une couche tampon de CdS, l'utilisation d'une couche de Zn(O,S) déposée par bain chimique serait plus cohérente avec l'utilisation des composés de faible toxicité. En plus de l'étude en dispositif, une seconde voie d'optimisation des couches ainsi fabriquées est l'incorporation d'éléments supplémentaires comme le sodium ou l'antimoine. A hauteur de quelques pourcents atomiques, ces composés sont connus dans la littérature [184] pour augmenter les rendements de conversions photovoltaïques des couches minces CIGS et CZTS.

L'utilisation du procédé jet d'encre, et plus généralement la possibilité de déposer des motifs ouvrent de larges possibilités en termes d'applications pour les cellules solaires CZTS. En effet, il est déjà possible de déposer par voie liquide les autres couches de la cellule (tampon et fenêtre) et donc d'avoir un procédé complet de fabrication de cellules par impression. Il est alors envisageable de concurrencer les cellules organiques dans leurs applications à faible coût mais également d'envisager d'autres potentialités architecturales comme des panneaux semi-transparents.

L'inconvénient majeur du procédé développé par ce travail de thèse est la durée du recuit. Cette durée de 180 minutes est longue en comparaison avec des recuits d'environ 30 minutes pour d'autres technologies CZTS. Une voie d'étude qui permettrait de réduire le temps de recuit serait l'utilisation de nanoparticules métalliques ou bien d'un mélange de particules métalliques et de sulfure. En effet, la technologie de dépôt d'encres mise en place dans ce travail n'est pas limitée aux seules nanoparticules de CZTS et peut être appliquée à n'importe quelle couche mince à base de sulfures. L'utilisation de nanoparticules

métalliques ou en combinaison avec des nanoparticules de sulfures binaires présenterait plusieurs avantages. En premier, des synthèses plus simples puisque la problématique de composition chimique ne se pose pas. Pour le cuivre, le zinc, l'étain et leurs sulfures associés, la synthèse de particules peut se faire dans l'eau et la stabilisation par anions  $S^{2-}$  est envisageable. Enfin, l'utilisation de nanoparticules métalliques permet un recuit plus rapide ainsi qu'une augmentation du volume lors du recuit, le volume molaire du CZTS étant environ trois fois plus important que celui des différents métaux. Comme le chalcogène (soufre ou sélénium) est apporté pendant la phase de recuit, la phase CZTS ainsi que sa croissance ont lieu toutes les deux pendant le recuit.

Ainsi, ce travail a permis de développer un procédé et ses caractérisations associées dans son ensemble en prenant en compte les contraintes propres au matériau CZTS pour le photovoltaïque. Il peut être optimisé et aisément transférable à d'autres technologies de couches minces.

# Annexe A

## Table des spectres Raman

Table des Spectres Raman, reproduit de [209].

Phases	Principaux pics ( $\text{cm}^{-1}$ )	Références
CZTS	289, 339, 350, 370	[210]
CTS tétragonal	297, 337, 352	[170]
CTS cubique	267, 303, 356	[170]
CTS orthorhombique	318	[170]
ZnS cubique	275, 352	[211]
SnS	160, 190, 219	[211]
SnS <sub>2</sub>	314, 215	[211]
Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	32,60,307	[211]
Cu <sub>2-x</sub> S	264, 475	[211]
MoS <sub>2</sub>	288, 384, 410	[211]

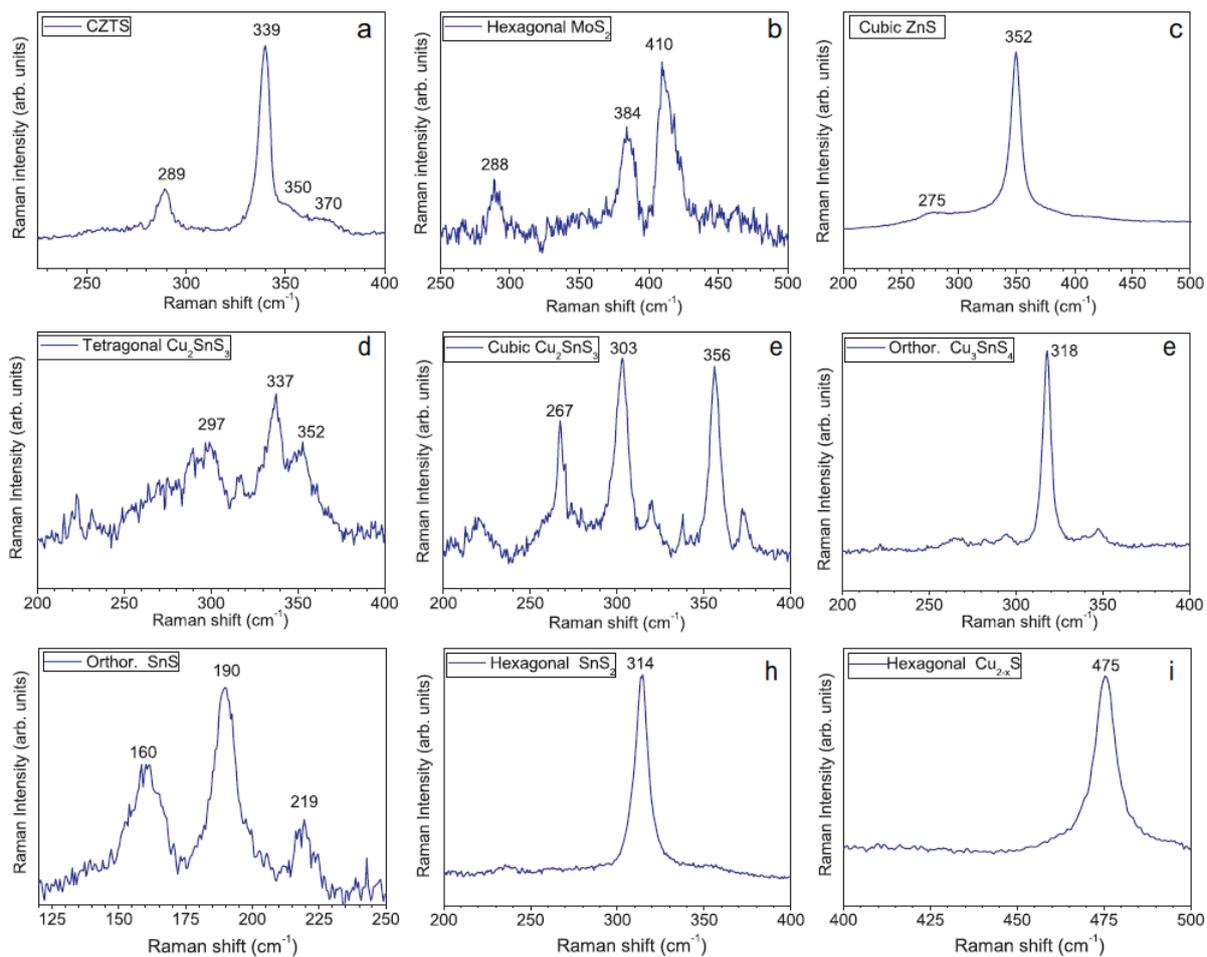


FIGURE A.1: Spectres Raman de principaux sulfures [209]

## Annexe B

### Table des références utilisées pour l'analyse DRX

Composé	Phase, groupe d'espace, paramètre	Référence JCPDS
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	Tetragonal centré , I-42m, a = 5.427 c= 10.648	00-026-0575
Mo	Cubique à face centrée, Fm-3m, a=4.030	01-088-2331
CuS	Hexagonal, P63/mmc, a=3.800 c= 16.400	01-073-6495
$\text{Cu}_2\text{S}$		00-053-0522
$\text{Cu}_{1.8}\text{S}$	Cubique face centre, F-43m , a=5.387	04-003-6369
$\text{MoS}_2$	Hexagonal, P63/mmc, a=3.160 c=12.290	04-001-9285
ZnS (cubique)	Cubique face centrée, F-43m, a=5.412	04-012-7581
ZnS (hexagonale)	Hexagonal, P63mc, a=3.823 c=6.261	04-008-7254
$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$	Anorthic (triclinic) a = 6.64000 b = 11.51000 c = 19.93000 alpha = 90.00 beta = 109.75 gamma = 90.00	00-027-0198
$\text{Cu}_4\text{SnS}_4$	Orthorhombic, Pnma (62) a = 13.57000 b = 7.69000 c = 6.42000	00-027-0196
SnS	Cubique face centrée F-43m a = 5.78300	04-016-6155
$\text{Sn}_2\text{S}_3$	Orthorhombic, Pnam, a = 8.86400 b = 14.02000 c = 3.74700	00-014-0619

# Annexe C

## Analyses DLS

Cette annexe présente les spectre DLS utilisés lors du chapitre 5.

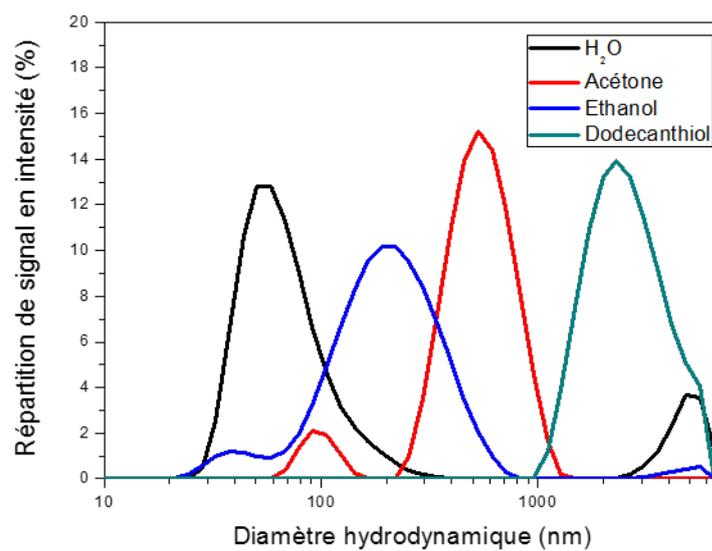


FIGURE C.1: Spectres DLS de nanoparticules après synthèse

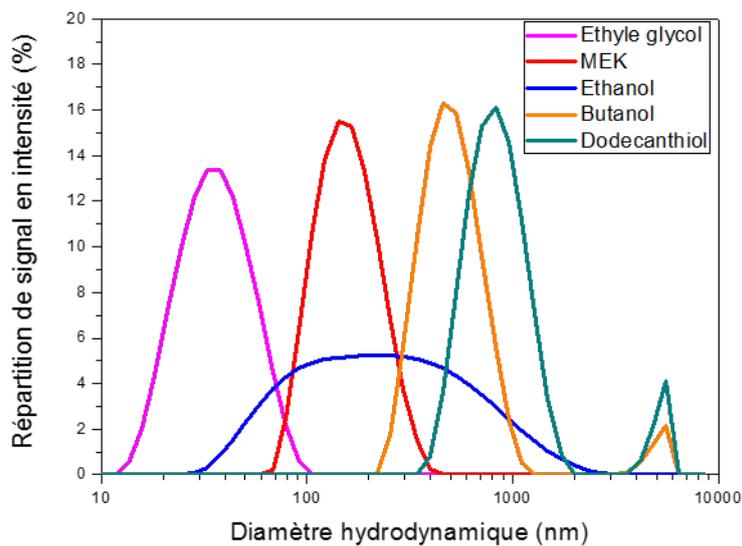


FIGURE C.2: Spectres DLS de nanoparticules stabilisées par dodecanethiol

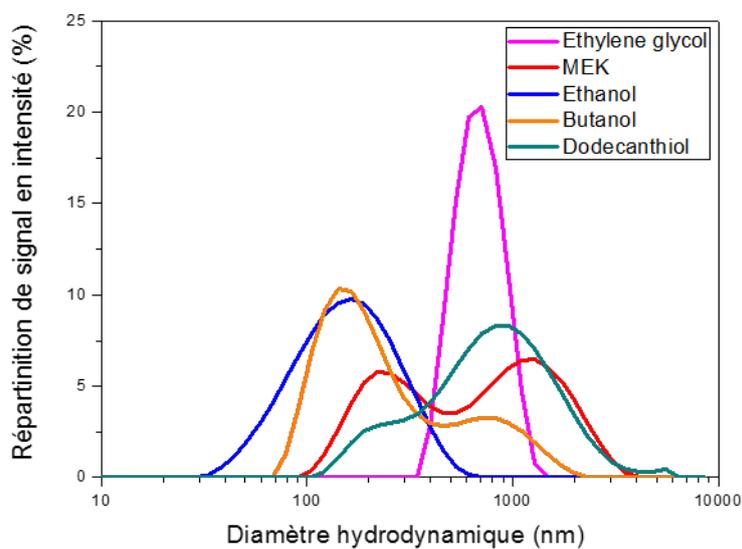


FIGURE C.3: Spectres DLS de nanoparticules stabilisées par dodecyle pyrrolidone

# Bibliographie

- [1] Anna Stamp, Patrick A. Wäger, et Stefanie Hellweg. Linking energy scenarios with metal demand modeling—The case of indium in CIGS solar cells. *Resources, Conservation and Recycling*, 93 :156–167, December 2014.
- [2] D. Aaron R. Barkhouse, Richard Haight, Noriyuki Sakai, Homare Hiroi, Hiroki Sugimoto, et David B. Mitzi. Cd-free buffer layer materials on  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  : Band alignments with ZnO, ZnS, and  $\text{In}_2\text{S}_3$ . *Applied Physics Letters*, 100(19) :193904, 2012.
- [3] M. I. Hossain, P. Chelvanathan, M. M. Alam, M. Akhtaruzzaman, K. Sopian, et N. Amin. Potential buffer layers for  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) solar cells from numerical analysis. pages 450–454. IEEE, November 2013.
- [4] Susanne Siebentritt. Alternative buffers for chalcopyrite solar cells. *Solar Energy*, 77(6) :767–775, December 2004.
- [5] Teodor K. Todorov, Kathleen B. Reuter, et David B. Mitzi. High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber. *Advanced Materials*, 22(20) :E156–E159, May 2010.
- [6] Eric Wesoff. Samsung Now the New CIGS Solar Module Efficiency Record Holder, December 2013.
- [7] Wei Wang, Mark T. Winkler, Oki Gunawan, Tayfun Gokmen, Teodor K. Todorov, Yu Zhu, et David B. Mitzi. Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Advanced Energy Materials*, 4(7), May 2014.
- [8] Philip Jackson, Dimitrios Hariskos, Erwin Lotter, Stefan Paetel, Roland Wuerz, Richard Menner, Wiltraud Wischmann, et Michael Powalla. New world record efficiency for  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin-film solar cells beyond 20%. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 19(7) :894–897, November 2011.
- [9] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta, et Ewan D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 43). *Prog. Photovolt : Res. Appl*, pages 1–9, 2013.

- [10] William Shockley et Hans J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3) :510, 1961.
- [11] S. Schorr. Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides. *Thin Solid Films*, 515(15) :5985–5991, May 2007.
- [12] 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, June 2011.
- [13] Alan R. Denton et Neil W. Ashcroft. Vegard’s law. *Physical Review A*, 43(6) :3161, 1991.
- [14] S. B. Zhang, Su-Huai Wei, Alex Zunger, et H. Katayama-Yoshida. Defect physics of the  $\text{CuInSe}_2$  chalcopyrite semiconductor. *Physical Review B*, 57(16) :9642, 1998.
- [15] Shiyu Chen, Aron Walsh, Xin-Gao Gong, et Su-Huai Wei. Classification of Lattice Defects in the Kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  Earth-Abundant Solar Cell Absorbers. *Advanced Materials*, 25(11) :1522–1539, March 2013.
- [16] David B. Mitzi, Oki Gunawan, Teodor K. Todorov, Kejia Wang, et Supratik Guha. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6) :1421–1436, June 2011.
- [17] Susanne Siebentritt, Malgorzata Igalson, Clas Persson, et Stephan Lany. The electronic structure of chalcopyrites-bands, point defects and grain boundaries. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 18(6) :390–410, September 2010.
- [18] Richard Haight, Xiaoyan Shao, Wei Wang, et David B. Mitzi. Electronic and elemental properties of the  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  surface and grain boundaries. *Applied Physics Letters*, 104(3) :033902, January 2014.
- [19] M. Souilah, A. Lafond, C. Guillot-Deudon, S. Harel, et M. Evain. Structural investigation of the  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-Ga}_2\text{Se}_3$  phase diagram, X-ray photoemission and optical properties of the  $\text{Cu}_{1-z}(\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1+z/3}\text{Se}_2$  compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 183(10) :2274–2280, October 2010.
- [20] I. V. Dudchak et L. V. Piskach. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-SnSe}_2\text{-ZnSe}$  system. *Journal of alloys and compounds*, 351(1) :145–150, 2003.
- [21] Jonathan J. Scragg, Tove Ericson, Tomas Kubart, Marika Edoff, et Charlotte Platzer-Björkman. Chemical insights into the instability of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Films during annealing. *Chemistry of Materials*, 23(20) :4625–4633, October 2011.
- [22] I.D. Olekseyuk, I.V. Dudchak, et L.V. Piskach. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{S-ZnS-SnS}_2$  system. *Journal of Alloys and Compounds*, 368(1-2) :135–143, April 2004.

- [23] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5) :751–767, September 1976.
- [24] Michaël Paris, Léo Choubzac, Alain Lafond, Catherine Guillot-Deudon, et Stéphane Jobic. Solid-State NMR and Raman Spectroscopy To Address the Local Structure of Defects and the Tricky Issue of the Cu/Zn Disorder in Cu-Poor, Zn-Rich CZTS Materials. *Inorganic Chemistry*, 53(16) :8646–8653, August 2014.
- [25] Léo CHOUBRAC. *Cristallochimie de composés dérivés de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  pour des applications photovoltaïques*. PhD thesis, 2014.
- [26] Jonathan J. Scragg, Tove Ericson, Xavier Fontané, Victor Izquierdo-Roca, Alejandro Pérez-Rodríguez, Tomas Kubart, Marika Edoff, et Charlotte Platzer-Björkman. Rapid annealing of reactively sputtered precursors for  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 22(1) :10–17, 2014.
- [27] Aron Walsh, Shiyu Chen, Su-Huai Wei, et 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, April 2012.
- [28] Björn A. Andersson. Materials availability for large-scale thin-film photovoltaics. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 8(1) :61–76, February 2000.
- [29] Stuart Ross Taylor et Scott M. McLennan. *The continental crust, its composition and evolution : an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks*. Blackwell Scientific, Oxford ; Boston, 1985.
- [30] D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, et D. A. R. Barkhouse. Prospects and performance limitations for Cu-Zn-Sn-S-Se photovoltaic technology. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 371(1996) :20110432–20110432, July 2013.
- [31] Alan Goodrich, Ted James, et Michale Woodhouse. *Solar PV Manufacturing Cost Analysis : U.S. Competitiveness in a Global Industry*, 2011.
- [32] Alexandre MORILHAT. *Synthèse de couches minces resistives par pulverisation cathodique magnetron pour l'elaboration de resistances etalons calculables en courant alternatif*. 2011.
- [33] Kazuo Jimbo, Ryoichi Kimura, Tsuyoshi Kamimura, Satoru Yamada, Win Shwe Maw, Hideaki Araki, Koichiro Oishi, et Hironori Katagiri.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -type thin film solar cells using abundant materials. *Thin Solid Films*, 515(15) :5997–5999, May 2007.
- [34] G. Brammertz, M. Buffière, Y. Mevel, Y. Ren, A. E. Zaghi, N. Lenaers, Y. Mols, C. Koeble, J. Vleugels, M. Meuris, et J. Poortmans. Correlation between physical,

- electrical, and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  based solar cells. *Applied Physics Letters*, 102(1) :013902, 2013.
- [35] Hironori Katagiri, Nobuyuki Sasaguchi, Shima Hando, Suguro Hoshino, Jiro Ohashi, et Takaharu Yokota. Preparation and evaluation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurization of E- B evaporated precursors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 49(1) :407–414, 1997.
- [36] Ingrid Repins, Carolyn Beall, Nirav Vora, Clay DeHart, Darius Kuciauskas, Pat Dippo, Bobby To, Jonathan Mann, Wan-Ching Hsu, Alan Goodrich, et Rommel Noufi. Co-evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  films and devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101 :154–159, June 2012.
- [37] Jonathan J. Scragg, Dominik M. Berg, et Phillip J. Dale. A 3.2% efficient Kesterite device from electrodeposited stacked elemental layers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 646(1-2) :52–59, July 2010.
- [38] Hideaki Araki, Yuki Kubo, Kazuo Jimbo, Win Shwe Maw, Hironori Katagiri, Makoto Yamazaki, Koichiro Oishi, et Akiko Takeuchi. Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurization of co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors. *physica status solidi (c)*, 6(5) :1266–1268, May 2009.
- [39] Shafaat Ahmed, Kathleen B. Reuter, Oki Gunawan, Lian Guo, Lubomyr T. Romankiw, et Hariklia Deligianni. A high efficiency electrodeposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_2$  solar cell. *Advanced Energy Materials*, 2(2) :253–259, February 2012.
- [40] Jin Woo Cho, Agus Ismail, Se Jin Park, Woong Kim, Sungho Yoon, et Byoung Koun Min. Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_2$  thin Films by a precursor solution paste for thin film solar cell applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, page 130507134035005, May 2013.
- [41] Kunihiko Tanaka, Masatoshi Oonuki, Noriko Moritake, et Hisao Uchiki.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells prepared by non-vacuum processing. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(5) :583–587, May 2009.
- [42] Gabriele M. Ilari, Carolin M. Fella, Carmen Ziegler, Alexander R. Uhl, Yaroslav E. Romanyuk, et Ayodhya N. Tiwari.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  solar cell absorbers spin-coated from amine-containing ether solutions. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 104 :125–130, September 2012.
- [43] Achim Fischereder, Thomas Rath, Wernfried Haas, Heinz Amenitsch, Jörg Albring, Dorith Meischler, Sonja Larissegger, Michael Edler, Robert Saf, Ferdinand Hofer, et Gregor Trimmel. Investigation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_2$  Formation from Metal Salts and Thioacetamide. *Chemistry of Materials*, 22(11) :3399–3406, June 2010.

- [44] Thomas Schnabel, Manuel Löw, et 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, October 2013.
- [45] Yuxiu Sun, Yongzheng Zhang, Hao Wang, Ming Xie, Kai Zong, Huijuan Zheng, Yingqi Shu, Jingbing Liu, Hui Yan, Mankang Zhu, et WoonMing Lau. Novel non-hydrazine solution processing of earth-abundant  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  absorbers for thin-film solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(23) :6880–6887, 2013.
- [46] Yuxiu Sun, Kai Zong, Huijuan Zheng, Hao Wang, Jingbing Liu, Hui Yan, et Mankang Zhu. Ethylene glycol-based dip coating route for the synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film. *Materials Letters*, 92 :195–197, February 2013.
- [47] Pramod S. Patil. Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and physics*, 59(3) :185–198, 1999.
- [48] N. Kamoun, H. Bouzouita, et B. Rezig. Fabrication and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Thin Solid Films*, 515(15) :5949–5952, May 2007.
- [49] János Madarász, Petra Bombicz, Masayuki Okuya, et Shoji Kaneko. Thermal decomposition of thiourea complexes of Cu(I), Zn(II), and Sn(II) chlorides as precursors for the spray pyrolysis deposition of sulfide thin films. *Solid State Ionics*, 141-142 :439–446, May 2001.
- [50] O. Vigil-Galán, M. Espíndola-Rodríguez, Maykel Courel, X. Fontané, D. Sylla, V. Izquierdo-Roca, A. Fairbrother, E. Saucedo, et A. Pérez-Rodríguez. Secondary phases dependence on composition ratio in sprayed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films and its impact on the high power conversion efficiency. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 117 :246–250, October 2013.
- [51] Dongsu Song, Woohyun Kim, Khalid Mahmood, Hyun Woo Kang, Seung Bin Park, Sunwon Park, et Jong-In Han. Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by using electrospray method : Experimental and modeling approach on film growth. *Journal of Alloys and Compounds*, 567 :89–96, August 2013.
- [52] Sheng Huang, Wenjun Luo, et Zhigang Zou. Band positions and photoelectrochemical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by the ultrasonic spray pyrolysis method. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 46(23) :235108, June 2013.
- [53] Andrew W. Nicholls, Elaine Holmes, John C. Lindon, John P. Shockcor, R. Duncan Farrant, John N. Haselden, Stephen J. P. Damment, Catherine J. Waterfield, et Jeremy K. Nicholson. Metabonomic Investigations into Hydrazine Toxicity in the Rat. *Chemical Research in Toxicology*, 14(8) :975–987, August 2001.

- [54] Wenbing Yang, Hsin-Sheng Duan, Brion Bob, Huanping Zhou, Bao Lei, Choong-Heui Chung, Sheng-Han Li, William W. Hou, et Yang Yang. Novel solution processing of high-efficiency earth-abundant  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  solar cells. *Advanced Materials*, 24(47) :6323–6329, December 2012.
- [55] Santanu Bag, Oki Gunawan, Tayfun Gokmen, Yu Zhu, Teodor K. Todorov, et David B. Mitzi. Low band gap liquid-processed CZTSe solar cell with 10.1% efficiency. *Energy & Environmental Science*, 5(5) :7060, 2012.
- [56] Teodor K. Todorov, Jiang Tang, Santanu Bag, Oki Gunawan, Tayfun Gokmen, Yu Zhu, et 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, January 2013.
- [57] Cori N Bucherl, Karl R Oleson, et Hugh W Hillhouse. Thin film solar cells from sintered nanocrystals. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2(2) :168–177, May 2013.
- [58] Angshuman Nag, Maksym V. Kovalenko, Jong-Soo Lee, Wenyong Liu, Boris Spokoiny, et Dmitri V. Talapin. Metal-free inorganic ligands for colloidal nanocrystals :  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{HSe}^-$ ,  $\text{Te}^{2-}$ ,  $\text{HTe}^-$ ,  $\text{TeS}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ , and  $\text{NH}_2^-$  as surface ligands. *Journal of the American Chemical Society*, 133(27) :10612–10620, July 2011.
- [59] Qijie Guo, Grayson M. Ford, Wei-Chang Yang, Charles J. Hages, Hugh W. Hillhouse, et Rakesh Agrawal. Enhancing the performance of CZTSSe solar cells with Ge alloying. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 105 :132–136, October 2012.
- [60] Hiroaki Matsushita, Takashi Maeda, Akinori Katsui, et Takeo Takizawa. Thermal analysis and synthesis from the melts of Cu-based quaternary compounds  $\text{Cu-III-IV-VI}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$  (II= Zn, Cd ; III= Ga, In ; IV=  $_2$  Ge, Sn ; VI= Se). *Journal of Crystal Growth*, 208(1) :416–422, 2000.
- [61] E. Mellikov, D. Meissner, T. Varema, M. Altosaar, M. Kauk, O. Volobujeva, J. Rau-doja, K. Timmo, et M. Danilson. Monocrystal materials for solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(1) :65–68, January 2009.
- [62] Dumitru Dumcenco et Ying-Sheng Huang. The vibrational properties study of kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  single crystals by using polarization dependent Raman spectroscopy. *Optical Materials*, 35(3) :419–425, January 2013.
- [63] Christopher A. Cattley, Cheng Cheng, Simon M. Fairclough, Laura M. Droessler, Neil P. Young, Jamie H. Warner, Jason M. Smith, Hazel E. Assender, et Andrew A. R. Watt. Low temperature phase selective synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  quantum dots. *Chemical Communications*, 49(36) :3745, 2013.

- [64] Alexey Shavel, Doris Cadavid, Maria Ibáñez, Alex Carrete, et Andreu Cabot. Continuous production of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals in a flow reactor. *Journal of the American Chemical Society*, 134(3) :1438–1441, January 2012.
- [65] Mei Li, Wen-Hui Zhou, Jie Guo, Yan-Li Zhou, Ze-Liang Hou, Jie Jiao, Zheng-Ji Zhou, Zu-Liang Du, et Si-Xin Wu. Synthesis of Pure Metastable Wurtzite CZTS Nanocrystals by Facile One-Pot Method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(50) :26507–26516, December 2012.
- [66] Alison Emslie Lewis. Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy*, 104(2) :222–234, September 2010.
- [67] Yang Zhao, Wen-Hui Zhou, Jie Jiao, Zheng-Ji Zhou, et Si-Xin Wu. Aqueous synthesis and characterization of hydrophilic  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals. *Materials Letters*, 96 :174–176, April 2013.
- [68] O Zaberca, F Oftinger, J Y Chane-Ching, L Datas, A Lafond, P Puech, A Balocchi, D Lagarde, et X Marie. Surfactant-free CZTS nanoparticles as building blocks for low-cost solar cell absorbers. *Nanotechnology*, 23(18) :185402, May 2012.
- [69] Hailong Dong, Thomas Schnabel, Erik Ahlswede, et Claus Feldmann. Polyol-mediated synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  kesterite nanoparticles and their use in thin-film solar cells. *Solid State Sciences*, 29 :52–57, March 2014.
- [70] Anne BLAYO. *Formulation des encres pour l'impression*. Ed. Techniques Ingénieur, 2007.
- [71] K. Eiroma, J. Forsman, E.-L. Hult, A. Auvinen, T. Sipiläinen-Malm, A. Alastalo, U. Tapper, J. Leppäniemi, P. Mattila, J. Lyyränen, et others. Water-based carbon-coated copper nanoparticle fluid—formation of conductive layers at low temperature by spin coating and inkjet deposition. *Journal of Imaging Science and Technology*, 56(4) :40501–1, 2012.
- [72] Huanping Zhou, Wan-Ching Hsu, Hsin-Sheng Duan, Brion Bob, Wenbing Yang, Tze-Bin Song, Chia-Jung Hsu, et Yang Yang. CZTS nanocrystals : a promising approach for next generation thin film photovoltaics. *Energy & Environmental Science*, 6(10) :2822, 2013.
- [73] Frederik C. Krebs. Fabrication and processing of polymer solar cells : A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4) :394–412, April 2009.
- [74] Manoj Kumar, Raghunandan Seelaboyina, Kshitij Taneja, Alekhya Venkata Madiraju, Anup Kumar Keshri, Sarang Mahajan, et Kulvir Singh. Synthesis of CIS Nanoink and Its Absorber Layer without Selenization. *Conference Papers in Engineering*, 2013 :1–3, 2013.

- [75] C. Jeffrey Brinker. *Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, Boston, 1990.
- [76] Antoine de KERGOMMEAUX. Synthèse de nouveaux types de nanocristaux semi-conducteurs pour application en cellules solaires. 2012.
- [77] Slot Die coating.
- [78] K. Xerxes Steirer, Matthew O. Reese, Benjamin L. Rupert, Nikos Kopidakis, Dana C. Olson, Reuben T. Collins, et David S. Ginley. Ultrasonic spray deposition for production of organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4) :447–453, April 2009.
- [79] Marko Pudas, Niina Halonen, Päivi Granat, et Jouko Vähäkangas. Gravure printing of conductive particulate polymer inks on flexible substrates. *Progress in Organic Coatings*, 54(4) :310–316, December 2005.
- [80] Rita Faddoul. *Optimisation des procédés d'impression dédiés à la production de masse de composants microélectroniques à base de céramique*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2012.
- [81] Marko Pudas, Juha Hagberg, et Seppo Leppävuori. Printing parameters and ink components affecting ultra-fine-line gravure-offset printing for electronics applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(10-11) :2943–2950, September 2004.
- [82] Zhihua Zhou, Yanyan Wang, Dong Xu, et Yafei Zhang. Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  screen printed layers for solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(12) :2042–2045, December 2010.
- [83] Glenda Lewin Hufnagel, Debbie Blasiar, University of Oklahoma, Southwest Prevention Center, et Southwest Center for the Application of Prevention Technologies. *Handbook of print media*. Southwest Prevention Center, College of Continuing Education, University of Oklahoma, Norman, Okla., 2001.
- [84] G D Martin, S D Hoath, et I M Hutchings. Inkjet printing - the physics of manipulating liquid jets and drops. *Journal of Physics : Conference Series*, 105 :012001, March 2008.
- [85] Hue P. Le. Progress and Trends in Ink-jet Printing Technology. *Journal of Imaging Science and Technology*, pages 49–62, 1997.
- [86] Herman Wijshoff. The dynamics of the piezo inkjet printhead operation. *Physics Reports*, 491(4-5) :77–177, June 2010.
- [87] Mickaël Barret. *Impression par jet de matière de transistors organiques sur support souple*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007.

- [88] Shlomo Magdassi. *The chemistry of inkjet inks*. World Scientific Publishing, New Jersey ; London, 2010.
- [89] Tjaša Vidmar, Marko Topič, Petr Dzik, et Urša Opara Krašovec. Inkjet printing of sol-gel derived tungsten oxide inks. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 125 :87–95, June 2014.
- [90] Peter D. Angelo, Rosanna Kronfli, et Ramin R. Farnood. Synthesis and inkjet printing of aqueous ZnS :Mn nanoparticles. *Journal of Luminescence*, 136 :100–108, April 2013.
- [91] Emine Tekin, Patrick J. Smith, et Ulrich S. Schubert. Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles. *Soft Matter*, 4(4) :703, 2008.
- [92] By Jolke Perelaer, Antonius W. M. de Laat, Chris E. Hendriks, et Ulrich S. Schubert. Inkjet-printed silver tracks : low temperature curing and thermal stability investigation. *Journal of Materials Chemistry*, 18(27) :3209, 2008.
- [93] A. Chiolerio, M. Cotto, P. Pandolfi, P. Martino, V. Camarchia, M. Pirola, et G. Ghione. Ag nanoparticle-based inkjet printed planar transmission lines for RF and microwave applications : Considerations on ink composition, nanoparticle size distribution and sintering time. *Microelectronic Engineering*, 97 :8–15, September 2012.
- [94] Melis Arin, Petra Lommens, Simon C Hopkins, Glenn Pollefeyt, Johan Van der Eycken, Susagna Ricart, Xavier Granados, Bartek A Glowacki, et Isabel Van Driessche. Deposition of photocatalytically active TiO<sub>2</sub> films by inkjet printing of TiO<sub>2</sub> nanoparticle suspensions obtained from microwave-assisted hydrothermal synthesis. *Nanotechnology*, 23(16) :165603, April 2012.
- [95] F Cyrot-Lackmann. Sur le calcul de la cohésion et de la tension superficielle des métaux de transition par une méthode de liaisons fortes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 29(7) :1235–1243, July 1968.
- [96] Bernard Cabane. *Formulation des dispersions*. Ed. Techniques Ingénieur, 2003.
- [97] Ronald M. Meixner, Dominik Cibis, Klaus Krueger, et Holger Goebel. Characterization of polymer inks for drop-on-demand printing systems. *Microsystem Technologies*, 14(8) :1137–1142, May 2008.
- [98] Thai Son Vu. *Rhéologie des suspensions non newtoniennes*. PhD thesis, Université Paris-Est, 2010.
- [99] A. Einstein. Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. *Annalen der Physik*, 324(2) :289–306, 1906.

- [100] Irvin M. Krieger. A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres. *Journal of Rheology*, 3(1) :137, 1959.
- [101] Christophe Ancey et Hélène Jorrot. Yield stress for particle suspensions within a clay dispersion. *Journal of Rheology*, 45(2) :297, 2001.
- [102] Rd Hooton, Mr Geiker, M Brandl, Ln Thrane, et Lf Nielsen. On the Effect of Coarse Aggregate Fraction and Shape on the Rheological Properties of Self-Compacting Concrete. *Cement, Concrete and Aggregates*, 24(1) :3, 2002.
- [103] H.C. Hamaker. The London—van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4(10) :1058–1072, October 1937.
- [104] Bertrand Faure, German Salazar-Alvarez, Anwar Ahniyaz, Irune Villaluenga, Gemma Berriozabal, Yolanda R De Miguel, et Lennart Bergström. Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticles for transparent photocatalytic and UV-protecting coatings and sunscreens. *Science and Technology of Advanced Materials*, 14(2) :023001, April 2013.
- [105] Wai Peng Lee et Alexander F. Routh. Why Do Drying Films Crack? *Langmuir*, 20(23) :9885–9888, November 2004.
- [106] Rémi Noguera, Martine Lejeune, et Thierry Chartier. 3D fine scale ceramic components formed by ink-jet prototyping process. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(12) :2055–2059, January 2005.
- [107] Jens Eggers. Nonlinear dynamics and breakup of free-surface flows. *Reviews of modern physics*, 69(3) :865, 1997.
- [108] Danjela Kuscer, Gaj Stavber, Gregor Trefalt, et Marija Kosec. Formulation of an Aqueous Titania Suspension and its Patterning with Ink-Jet Printing Technology. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(2) :487–493, February 2012.
- [109] W. I. Goldberg. Dynamic light scattering. *American Journal of Physics*, 67(12) :1152, December 1999.
- [110] Jeffrey D. Clogston et Anil K. Patri. Zeta Potential Measurement. In Scott E. McNeil, editor, *Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery*, volume 697, pages 63–70. Humana Press, Totowa, NJ, 2011.
- [111] Hugues Paucot. *ICP-MS : couplage plasma induit par haute fréquence–spectrométrie de masse*. Techniques de l'Ingénieur, 2010.
- [112] Bernard HUMBERT, Jean-Yves MEVELLEC, Jérôme GRAUSEM, et Manuel DOSSOT. *Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge*. Techniques de l'Ingénieur, 2012.

- [113] Jacky RUSTE. *Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement*. Techniques de l'Ingénieur, 2013.
- [114] E. F. Bertaut. Raies de Debye–Scherrer et repartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines. *Acta Crystallographica*, 3(1) :14–18, January 1950.
- [115] X. Fontané, L. Calvo-Barrio, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, D. M. Berg, P. J. Dale, et S. Siebentritt. In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases : Characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> layers for solar cell applications. *Applied Physics Letters*, 98(18) :181905, 2011.
- [116] M. Dimitrievska, A. Fairbrother, X. Fontané, T. Jawhari, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, et A. Pérez-Rodríguez. Multiwavelength excitation Raman scattering study of polycrystalline kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films. *Applied Physics Letters*, 104(2) :021901, January 2014.
- [117] B. Beverskog et I. Puigdomenech. Revised Pourbaix diagrams for copper at 25 to 300 C. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(10) :3476–3483, 1997.
- [118] Naoto TAKENO. Intercomparison of thermodynamic databases, 2005.
- [119] Robert D. Hancock et Arthur E. Martell. Ligand design for selective complexation of metal ions in aqueous solution. *Chemical Reviews*, 89(8) :1875–1914, December 1989.
- [120] P. Paoletti. Formation of metal complexes with ethylenediamine : a critical survey of equilibrium constants, enthalpy and entropy values. *Pure and Applied Chemistry*, 56(4), January 1984.
- [121] L. S. Prabhumirashi et J. K. Khoje. TGA and DTA studies on en and tmn complexes of Cu (II) chloride, nitrate, sulphate, acetate and oxalate. *Thermochimica acta*, 383(1) :109–118, 2002.
- [122] D. D. Perrin et I. G. Sayce. Stability constants of polynuclear mercaptoacetate complexes of nickel and zinc. *Journal of the Chemical Society A : Inorganic, Physical, Theoretical*, pages 82–89, 1967.
- [123] Luciana S. Guinesi, Clóvis A. Ribeiro, Marisa S. Crespi, et Ana M. Veronezi. Tin(II)-EDTA complex : kinetic of thermal decomposition by non-isothermal procedures. *Thermochimica Acta*, 414(1) :35–42, May 2004.
- [124] Andrew W. Wills, Moon Sung Kang, Ankur Khare, Wayne L. Gladfelter, et David J. Norris. Thermally Degradable Ligands for Nanocrystals. *ACS Nano*, 4(8) :4523–4530, August 2010.

- [125] Hamed Azimi, Yi Hou, et Christoph J. Brabec. Towards low-cost, environmentally friendly printed chalcopyrite and kesterite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 7(6) :1829, 2014.
- [126] Gerardo Larramona, Stéphane Bourdais, Alain Jacob, Christophe Choné, Takuma Muto, Yan Cuccaro, Bruno Delatouche, Camille Moisan, Daniel Péré, et Gilles Dennler. 8.6% Efficient CZTSSe Solar Cells Sprayed from Water–Ethanol CZTS Colloidal Solutions. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(21) :3763–3767, November 2014.
- [127] Prashant K. Sarswat et Michael L. Free. An investigation of rapidly synthesized  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals. *Journal of Crystal Growth*, 372 :87–94, June 2013.
- [128] Hechun Jiang, Pengcheng Dai, Zhenyu Feng, Weiliu Fan, et Jinhua Zhan. Phase selective synthesis of metastable orthorhombic  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . *Journal of Materials Chemistry*, 22(15) :7502, 2012.
- [129] Kuo-Chin Hsu, Jiunn-Der Liao, Li-Min Chao, et Yaw-Shyan Fu. Fabrication and Characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Powders by a Hydrothermal Method. *Japanese Journal of Applied Physics*, 52(6R) :061202, June 2013.
- [130] Wenchao Liu, Binglei Guo, Cheeleung Mak, Aidong Li, Xiaoshan Wu, et Fengming Zhang. Facile synthesis of ultrafine  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals by hydrothermal method for use in solar cells. *Thin Solid Films*, 535 :39–43, May 2013.
- [131] Shih Hsiung Wu, Chuan Feng Shih, Hung Chun Pan, Yu Yun Wang, Ho Min Chen, et Chung Shin Wu. Investigation of vulcanization of non-crystalline  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nano-particles. *Thin Solid Films*, 544 :19–23, October 2013.
- [132] O. Zaberca, A. Gillorin, B. Durand, et J. Y. Chane-Ching. A general route to the synthesis of surfactant-free, solvent-dispersible ternary and quaternary chalcogenide nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry*, 21(18) :6483, 2011.
- [133] Yan-Li Zhou, Wen-Hui Zhou, Mei Li, Yan-Fang Du, et 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, October 2011.
- [134] Z Q Li, J H Shi, Q Q Liu, Y W Chen, Z Sun, Z Yang, et S M Huang. Large-scale growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  core/shell nanowires. *Nanotechnology*, 22(26) :265615, July 2011.
- [135] Liang Shi et Quan Li. Thickness tunable  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2$  nanosheets. *CrystEngComm*, 13(21) :6507, 2011.
- [136] Chunya Li, Enna Ha, Wing-Leung Wong, Cuiling Li, Kam-Piu Ho, et Kwok-Yin Wong. A facile arrested precipitation method for synthesis of pure wurtzite

- Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanocrystals using thiourea as a sulfur source. *Materials Research Bulletin*, 47(11) :3201–3205, November 2012.
- [137] Jun Xu, Xia Yang, Qing-Dan Yang, Tai-Lun Wong, et Chun-Sing Lee. Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> hierarchical microspheres as an effective counter electrode material for quantum dot sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(37) :19718–19723, September 2012.
- [138] Yiwen Zhang, Tomohiro Yoshihara, et Akira Yamada. Synthesis of Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> nanoparticles for application in low-cost solar cells. *Applied Physics Express*, 5(1) :012301, January 2012.
- [139] Xiaojing Lin, Baibiao Huang, Zeyan Wang, Wenjun Wang, Ying Dai, Xiaoyang Zhang, et Xiaoyan Qin. One-pot solvothermal synthesis of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>2</sub>@SnO<sub>2</sub> nanocomposites. *Materials Letters*, 99 :146–149, May 2013.
- [140] Sawanta S. Mali, Hyungjin Kim, Chang Su Shim, Pramod S. Patil, et Chang Kook Hong. Polyvinylpyrrolidone (PVP) assisted single-step synthesis of kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanoparticles by solvothermal process : Polyvinylpyrrolidone (PVP) assisted single-step synthesis of kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanoparticles by solvothermal process. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 7(12) :1050–1054, December 2013.
- [141] Shannon C. Riha, Bruce A. Parkinson, et Amy L. Prieto. Solution-Based Synthesis and Characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 131(34) :12054–12055, September 2009.
- [142] Qijie Guo, Hugh W. Hillhouse, et Rakesh Agrawal. Synthesis of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanocrystal ink and its use for solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(33) :11672–11673, August 2009.
- [143] Chet Steinhagen, Matthew G. Panthani, Vahid Akhavan, Brian Goodfellow, Bonil Koo, et Brian A. Korgel. Synthesis of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>2</sub> nanocrystals for use in low-cost photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society*, 131(35) :12554–12555, September 2009.
- [144] Alexey Shavel, Jordi Arbiol, et Andreu Cabot. Synthesis of Quaternary Chalcogenide Nanocrystals : Stannite Cu<sub>2</sub>Zn<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>Se<sub>1+x+2y</sub>. *Journal of the American Chemical Society*, 132(13) :4514–4515, April 2010.
- [145] Band-gap tunable (Cu<sub>2</sub>Sn)<sub>x/3</sub>Zn<sub>1-x</sub>S.
- [146] Hao Wei, Wei Guo, Yijing Sun, Zhi Yang, et Yafei Zhang. Hot-injection synthesis and characterization of quaternary Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> nanocrystals. *Materials Letters*, 64(13) :1424–1426, July 2010.

- [147] Tatsuya Kameyama, Takaaki Osaki, Ken-ichi Okazaki, Tamaki Shibayama, Akihiko Kudo, Susumu Kuwabata, et Tsukasa Torimoto. Preparation and photoelectrochemical properties of densely immobilized  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticle films. *Journal of Materials Chemistry*, 20(25) :5319, 2010.
- [148] Jun Wang, Xukai Xin, et Zhiqun Lin.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals and graphene quantum dots for photovoltaics. *Nanoscale*, 3(8) :3040, 2011.
- [149] Chao Zou, Lijie Zhang, Deshang Lin, Yun Yang, Qiang Li, Xiangju Xu, Xi'an Chen, et Shaoming Huang. Facile synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals. *CrystEngComm*, 13(10) :3310, 2011.
- [150] Hao Wei, Zichao Ye, Meng Li, Yanjie Su, Zhi Yang, et Yafei Zhang. Tunable band gap  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$  nanocrystals : experimental and first-principles calculations. *CrystEngComm*, 13(7) :2222, 2011.
- [151] Xiaotang Lu, Zhongbin Zhuang, Qing Peng, et Yadong Li. Wurtzite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals : a novel quaternary semiconductor. *Chemical Communications*, 47(11) :3141, 2011.
- [152] Jian-Jun Wang, Jin-Song Hu, Yu-Guo Guo, et Li-Jun Wan. Wurtzite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  nanocrystals for high-performance organic-inorganic hybrid photodetectors. *NPG Asia Materials*, 4(1) :e2, January 2012.
- [153] Ajay Singh, Hugh Geaney, Fathima Laffir, et Kevin M. Ryan. Colloidal Synthesis of Wurtzite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Nanorods and Their Perpendicular Assembly. *Journal of the American Chemical Society*, 134(6) :2910–2913, February 2012.
- [154] Sudip K. Saha, Asim Guchhait, et Amlan J. Pal.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) nanoparticle based nontoxic and earth-abundant hybrid pn-junction solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(22) :8090, 2012.
- [155] Qiwei Tian, Xiaofeng Xu, Linbo Han, Minghua Tang, Rujia Zou, Zhigang Chen, Muhuo Yu, Jianmao Yang, et Junqing Hu. Hydrophilic  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals for printing flexible, low-cost and environmentally friendly solar cells. *CrystEngComm*, 14(11) :3847, 2012.
- [156] Min Zhou, Yanmei Gong, Jian Xu, Gang Fang, Qingbo Xu, et Jianfeng Dong. Colloidal CZTS nanoparticles and films : Preparation and characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, 574 :272–277, October 2013.
- [157] Hiroyasu Nishi, Takahito Nagano, Susumu Kuwabata, et Tsukasa Torimoto. Controllable electronic energy structure of size-controlled  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles prepared by a solution-based approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(2) :672, 2014.

- [158] Rameez Ahmad, Monica Distaso, Hamed Azimi, Christoph J. Brabec, et Wolfgang Peukert. Facile synthesis and post-processing of eco-friendly, highly conductive copper zinc tin sulphide nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(9), September 2013.
- [159] Youngwoo Kim, Kyoohye Woo, Inhyuk Kim, Yong Soo Cho, Sunho Jeong, et Jooho Moon. Highly concentrated synthesis of copper-zinc-tin-sulfide nanocrystals with easily decomposable capping molecules for printed photovoltaic applications. *Nanoscale*, 5(21) :10183, 2013.
- [160] Keng-Liang Ou, Jian-Cin Fan, Jem-Kun Chen, Chih-Ching Huang, Liang-Yih Chen, Jinn-Hsuan Ho, et Jia-Yaw Chang. Hot-injection synthesis of monodispersed  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SxSe}_{1-x})_4$  nanocrystals : tunable composition and optical properties. *Journal of Materials Chemistry*, 22(29) :14667, 2012.
- [161] Kai Kornhuber, Jaison Kavalakkatt, Xianzhong Lin, Ahmed Ennaoui, et Martha Ch. Lux-Steiner. In situ monitoring of electrophoretic deposition of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals. *RSC Advances*, 3(17) :5845, 2013.
- [162] Chaozheng Wang, Chengjun Zhu, et Tianwei Zhang. Preparation and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  thin film as photovoltaic absorber material for solar cells. *Materials Letters*, 108 :62–64, October 2013.
- [163] Satoshi Suehiro, Keisuke Horita, Kota Kumamoto, Masayoshi Yuasa, Tooru Tanaka, Katsuhiko Fujita, Kengo Shimano, et Tetsuya Kida. Solution-processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystal solar cells : efficient stripping of surface insulating layers using alkylating agents. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(2) :804–810, January 2014.
- [164] Boyd L. Earl. The colorful complexes of copper(II). *Journal of Chemical Education*, 62(9) :798, September 1985.
- [165] S. B. Sant et B. R. Sant. Titrimetric Determination of 2-Mercaptoacetic (or Thio-glycolic) Acid by Copper(II). *Analytical Chemistry*, 31(11) :1879–1880, November 1959.
- [166] Quintus Fernando et Henry Freiser. Chelating properties of  $\beta$ -mercaptopropionic acid. *Journal of the American Chemical Society*, 80(18) :4928–4931, 1958.
- [167] Sofie Abe, Richard Karel Čapek, Bram De Geyter, et Zeger Hens. Tuning the Postfocused Size of Colloidal Nanocrystals by the Reaction Rate : From Theory to Application. *ACS Nano*, 6(1) :42–53, January 2012.
- [168] B. Minceva-Sukarova, M. Najdoski, I. Grozdanov, et C. J. Chunnillall. Raman spectra of thin solid films of some metal sulfides. *Journal of molecular structure*, 410 :267–270, 1997.

- [169] M. Scocioreanu, M. Baibarac, I. Baltog, I. Pasuk, et T. Velula. Photoluminescence and Raman evidence for mechanico-chemical interaction of polyaniline-emeraldine base with ZnS in cubic and hexagonal phase. *Journal of Solid State Chemistry*, 186 :217–223, February 2012.
- [170] P A Fernandes, P M P Salomé, et A F da Cunha. A study of ternary  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(21) :215403, June 2010.
- [171] Bon Kweon Koo. Synthesis, Crystal Structure, and Characterization of Copper (II) Acetate Complex. *BULLETIN-KOREAN CHEMICAL SOCIETY*, 22(1) :113–116, 2001.
- [172] William HR Shaw et David G. Walker. The decomposition of thiourea in water solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 78(22) :5769–5772, 1956.
- [173] M Krunks, T Leskelä, I Mutikainen, et L Niinistö. A Thermoanalytical Study of Copper(I) Thiocarbamide Compounds. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 56 :479–484, 1999.
- [174] MARTINI Thibaut et TARASOV Konstantin. Procédé de purification de nanoparticules de CIGS, de CIS ou de CZTS et composition de nanoparticules ainsi obtenues.
- [175] F. Roux, S. Amtablian, M. Anton, G. Besnard, L. Bilhaut, P. Bommersbach, J. Braillon, C. Cayron, A. Disdier, H. Fournier, J. Garnier, A. Jannaud, J. Jouhannaud, A. Kaminski, N. Karst, S. Noël, S. Perraud, O. Poncelet, O. Raccurt, D. Rapisarda, A. Ricaud, D. Rouchon, M. Roumanie, E. Rouviere, O. Sicardy, F. Sonier, K. Tarasov, F. Tardif, M. Tomassini, et J. Villanova. Chalcopyrite thin-film solar cells by industry-compatible ink-based process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 115 :86–92, August 2013.
- [176] J. G. Che, C. T. Chan, W. E. Jian, et T. C. Leung. Surface atomic structures, surface energies, and equilibrium crystal shape of molybdenum. *Physical Review B*, 57(3) :1875–1880, 1998.
- [177] W. Vollnhofer, C. Eisenmenger-Sittner, J. Hell, M. Kiniger, B. Schwarz, H. Steiner, et C. Tomastik. The influence of temperature treatment and carbon addition on the surface morphology and the surface energy of molybdenum layers on carbon substrates. *Surface and Interface Analysis*, 40(3-4) :526–528, March 2008.
- [178] Jan U. Wieneke, Björn Kommoß, Oxana Gaer, Iana Prykhodko, et Mathias Ulbricht. Systematic Investigation of Dispersions of Unmodified Inorganic Nanoparticles in Organic Solvents with Focus on the Hansen Solubility Parameters. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(1) :327–334, January 2012.

- [179] Sho-Hsun Wang, Jia-Hong Liu, Chin-Tung Pai, Chien-Wei Chen, Pao-Tang Chung, Anthony Shiaw-Tseh Chiang, et Shinn-Jen Chang. Hansen solubility parameter analysis on the dispersion of zirconia nanocrystals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 407 :140–147, October 2013.
- [180] Charles M. Hansen. The three dimensional solubility parameter. *Danish Technical : Copenhagen*, page 14, 1967.
- [181] Stefan Vollmer, Gregor Witte, et Christof Wöll. Structural Analysis of Saturated Alkanethiolate Monolayers on Cu(100) : Coexistence of Thiolate and Sulfide Species. *Langmuir*, 17(24) :7560–7565, November 2001.
- [182] Dmitry Aldakov, Aurélie Lefrançois, et Peter Reiss. Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals : synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(24) :3756–3888, 2013.
- [183] R.A. Nyquist et W.J. Potts. Characteristic infrared absorption frequencies of thiol esters and related compounds. *Spectrochimica Acta*, 15 :514–538, January 1959.
- [184] Alex Carrete, Alexey Shavel, Xavier Fontané, Joana Montserrat, Jiandong Fan, Maria Ibáñez, Edgardo Saucedo, Alejandro Pérez-Rodríguez, et Andreu Cabot. Antimony-Based Ligand Exchange To Promote Crystallization in Spray-Deposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 135(43) :15982–15985, October 2013.
- [185] Peter J. Yunker, Tim Still, Matthew A. Lohr, et A. G. Yodh. Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions. *Nature*, 476(7360) :308–311, August 2011.
- [186] Patience Oluwatosin Babatunde, Wang Jing Hong, Koichi Nakaso, et Jun Fukai. Effect of Solute- and Solvent-Derived Marangoni Flows on the Shape of Polymer Films Formed from Drying Droplets. *AIChE Journal*, 59(3) :699–702, March 2013.
- [187] Alexander F Routh. Drying of thin colloidal films. *Reports on Progress in Physics*, 76(4) :046603, April 2013.
- [188] Charles G. Wilber. Toxicology of selenium : A review. *Clinical Toxicology*, 17(2) :171–230, January 1980.
- [189] Wei Li, Jian Chen, Hongtao Cui, Fangyang Liu, et Xiaojing Hao. Inhibiting  $\text{MoS}_2$  formation by introducing a ZnO intermediate layer for  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells. *Materials Letters*, 130 :87–90, September 2014.
- [190] Chien-Yi Peng, Tara P. Dhakal, Sean Garner, Patrick Cimo, Susan Lu, et Charles R. Westgate. Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cell on a flexible glass substrate. *Thin Solid Films*, 562 :574–577, July 2014.

- [191] Simón López-Marino, Marcel Placidi, Amador Pérez-Tomás, Jordi Llobet, Victor Izquierdo-Roca, Xavier Fontané, Andrew Fairbrother, Moises Espíndola-Rodríguez, Diouldé Sylla, Alejandro Pérez-Rodríguez, et Edgardo Saucedo. Inhibiting the absorber/Mo-back contact decomposition reaction in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  solar cells : the role of a ZnO intermediate nanolayer. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(29) :8338, 2013.
- [192] V. Kosyak, M. A. Karmarkar, et M. A. Scarpulla. Temperature dependent conductivity of polycrystalline  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films. *Applied Physics Letters*, 100(26) :263903, 2012.
- [193] Jie Ge, Yunhua Wu, Chuanjun Zhang, Shaohua Zuo, Jinchun Jiang, Jianhua Ma, Pingxiong Yang, et Junhao Chu. Comparative study of the influence of two distinct sulfurization ramping rates on the properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_2$  thin films. *Applied Surface Science*, 258(19) :7250–7254, July 2012.
- [194] Jonathan J. Scragg, J. Timo Wätjen, Marika Edoff, Tove Ericson, Tomas Kubart, et Charlotte Platzer-Björkman. 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, November 2012.
- [195] R.B.V. Chalapathy, Gwang Sun Jung, et Byung Tae Ahn. Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films by sulfurization of Cu/ZnSn/Cu precursor layers in sulfur atmosphere for solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(12) :3216–3221, December 2011.
- [196] Boris D. Chernomordik, Amélie E. Béland, Donna D. Deng, Lorraine F. Francis, et Eray S. Aydil. Microstructure evolution and crystal growth in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films formed by annealing colloidal nanocrystal coatings. *Chemistry of Materials*, 26(10) :3191–3201, May 2014.
- [197] Chih-Liang Wang et 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, April 2014.
- [198] Wei-Chang Yang, Caleb K. Miskin, Charles J. Hages, Evan C. Hanley, Carol Handwerker, Eric A. Stach, et Rakesh Agrawal. Kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  absorbers converted from metastable, Wurtzite-derived  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 26(11) :3530–3534, June 2014.
- [199] E.M. Mkawi, K. Ibrahim, M.K.M. Ali, M.A. Farrukh, et Nageh K. Allam. Solvent solution-dependent properties of nonstoichiometric cubic  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, 608 :393–397, July 2014.

- [200] Wei Wang, Honglie Shen, Feng Jiang, Xiancong He, et Zhihao Yue. Low-cost chemical fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  microparticles and film. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 24(6) :1813–1817, June 2013.
- [201] Xiancong He, Honglie Shen, Jinhong Pi, Chuanxiang Zhang, et Yu Hao. Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films from sequentially electrodeposited Cu–Sn–Zn precursors and their structural and optical properties. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 24(11) :4578–4584, November 2013.
- [202] J. Lehner, M. Ganchev, M. Loorits, N. Revathi, T. Raadik, J. Raudoja, M. Grossberg, E. Mellikov, et O. Volobujeva. Structural and compositional properties of CZTS thin films formed by rapid thermal annealing of electrodeposited layers. *Journal of Crystal Growth*, 380 :236–240, October 2013.
- [203] Wilman Septina, Shigeru Ikeda, Akio Kyoraiseki, Takashi Harada, et Michio Matsumura. Single-step electrodeposition of a microcrystalline  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin film with a kesterite structure. *Electrochimica Acta*, 88 :436–442, January 2013.
- [204] M. Cao, L. Li, B.L. Zhang, J. Huang, L.J. Wang, Y. Shen, Y. Sun, J.C. Jiang, et G.J. Hu. One-step deposition of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films for solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 117 :81–86, October 2013.
- [205] M. Espindola-Rodriguez, M. Placidi, O. Vigil-Galán, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, A. Fairbrother, D. Sylla, E. Saucedo, et A. Pérez-Rodríguez. Compositional optimization of photovoltaic grade  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films grown by pneumatic spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 535 :67–72, May 2013.
- [206] G. Gurieva, M. Guc, L. I. Bruk, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez Rodríguez, S. Schorr, et E. Arushanov.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films grown by spray pyrolysis : characterization by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *physica status solidi (c)*, 10(7-8) :1082–1085, August 2013.
- [207] D.D. Shivagan, P.J. Dale, A.P. Samantilleke, et L.M. Peter. Electrodeposition of chalcopyrite films from ionic liquid electrolytes. *Thin Solid Films*, 515(15) :5899–5903, May 2007.
- [208] Andrea C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite : Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1-2) :47–57, July 2007.
- [209] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, et 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, July 2011.
- [210] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, et A.F. da Cunha. Growth and Raman scattering characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films. *Thin Solid Films*, 517(7) :2519–2523, February 2009.

- [211] W. Nilsen. Raman Spectrum of Cubic ZnS. *Physical Review*, 182(3) :838–850, June 1969.

## Résumé

Les k esterites, ou  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (CZTS), sont des matériaux semi-conducteurs composés uniquement d'éléments abondants. Leur gap direct compris entre 1.0 et 1.5 eV en fait d'excellents candidats pour remplacer les absorbeurs actuellement utilis es en couches minces. Ce travail de thèse décrit la fabrication de couches minces de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  par impression de nanoparticules suivie d'un recuit de cristallisation. Différentes synthèses hydrothermales de nanoparticules ont été développées, dont certaines en réacteur à flot continu, en vue d'un développement à plus grande échelle. L'influence des types de précurseurs et des conditions de synthèse sur la composition chimique des particules est étudiée ainsi que leur pureté est évaluée. Le comportement en dispersion colloïdale est ensuite caract eris e et trois fonctionnalisations de surfaces à base de dodecanthiol, dodecyl pyrrolidone et anions sulfures sont présentées. Ces stabilisations permettent la fabrication d'encre jet d'encre et spray adaptées au dépôt sur molybdène. Les couches imprimées et séchées sont recuites sous atmosphère de soufre. Des recuits d'au moins 120 minutes sont nécessaires. Cependant la croissance des couches est hétérogène lorsque celles-ci sont imprimées avec les nanoparticules stabilisées par le dodecanethiol et le dodecyl pyrrolidone. La présence de carbone dans les couches, identifiable par spectroscopie Raman, inhibe la croissance du matériel. Seules les couches minces imprimées à l'aide de nanoparticules purifiées et stabilisées par anions sulfures permettent la croissance homogène du matériel lors du recuit.

**Mots Clés :** Kèsterite, couches minces, CZTS, synthèses hydrothermales, nanoparticules, micro-ondes, formulation, jet d'encre, spray.

## Abstract

K esterites or  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (CZTS), are semi-conductors only made of abundant elements. Their direct bandgap between 1.0 and 1.5 eV makes them excellent candidates for the replacement of the currently used thin film absorbers. This thesis describes the fabrication of thin films of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  by nanoparticles printing followed by crystallization annealing. Different hydrothermal synthesis of nanoparticles have been developed, some in continuous flow reactor, for a development on a larger scale. The influence of the types of precursors and synthesis conditions on the particles chemical composition purity was evaluated. The behavior of colloidal dispersion is then characterized and three surface functionalization based on dodecanthiol, dodecyl pyrrolidone and sulfide anions are presented. These stabilizations allow the manufacture of inks deposited by inkjet and spray on molybdenum. The printed and dried layers are then annealed in sulfur atmosphere. Annealing of at least 120 minutes are required. However, the growth of the layers is heterogeneous when printed with the nanoparticles stabilized by dodecanethiol and dodecyl pyrrolidone. The presence of high carbon content, proved by Raman spectroscopy, inhibits the growth of the material. Only thin film printed using purified nanoparticles stabilized by sulfide anions allow homogeneous growth of the material during annealing.

**Key Words :** Kèsterite, thin films, CZTS, hydrothermal synthesis, nanoparticles, micro-wave, formulation, inkjet spray.