

Thibaut Martini^{1,2,3}, Jérôme Garnier¹, Alain Ricaud¹, Caroline Chubileau², Olivier Poncelet², Céline Martin³ et Anne Blayo³

¹**Screen-Solar** La Petite Maison ZEN - 390 Route de la Traversée 73 000 MONTAGNOLE
²**CEA LCSN** CEA LITEN / DTNM / LCSN, 17 rue des martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9
³**LGP2** (Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers), UMR CNRS 5518
461 rue de la Papeterie, BP 65, 38402, Saint-Martin d'Hères Cedex



Le Cu_2ZnSnS_4 ou CZTS est un candidat pour la réalisation de cellules photovoltaïques couches minces à bas coûts.

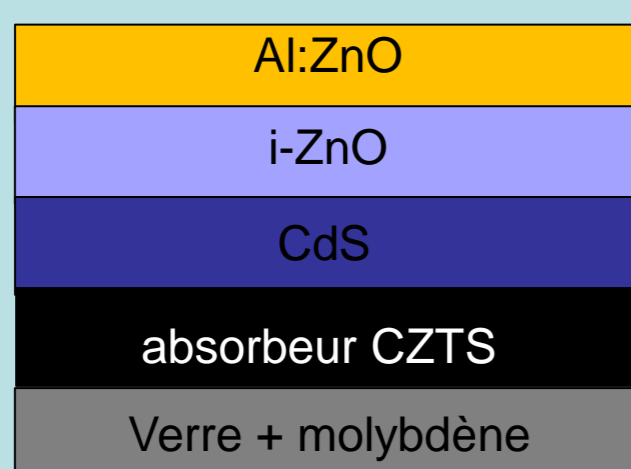
L'utilisation de procédés hors vide d'obtention de couches minces est une opportunité supplémentaire d'abaisser les coûts de production de tels modules.

Le but de cette thèse est de démontrer la faisabilité d'un dépôt hors vide d'encre contenant des nanoparticules de CZTS par des procédés d'impression et d'étudier le recuit de cristallisation de ces couches.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet français Novacez soutenu par l'ANR.

Le CZTS

Architecture de cellule similaire au CIGS



Semi-conducteur de type p de gap direct à 1.5eV, le CZTS est un composé sans indium.
Le prix de l'indium devrait augmenter dans les années à venir et diminuer l'avantage du CIGS en terme de coûts.
Le CZTS se présente comme le remplaçant potentiel du CIGS.

Matières premières

Le CEA Grenoble a développé une synthèse de nanoparticules de CZTS en voie aqueuse assistée par un traitement micro-ondes.

Ces nanoparticules sont caractérisées en tailles, stoechiométrie et cristallinité lors de la synthèse.

Après caractérisation, une encre est formulée en fonction du procédé choisi et des contraintes de dépôts.

Nanoparticules

Formulation de l'encre

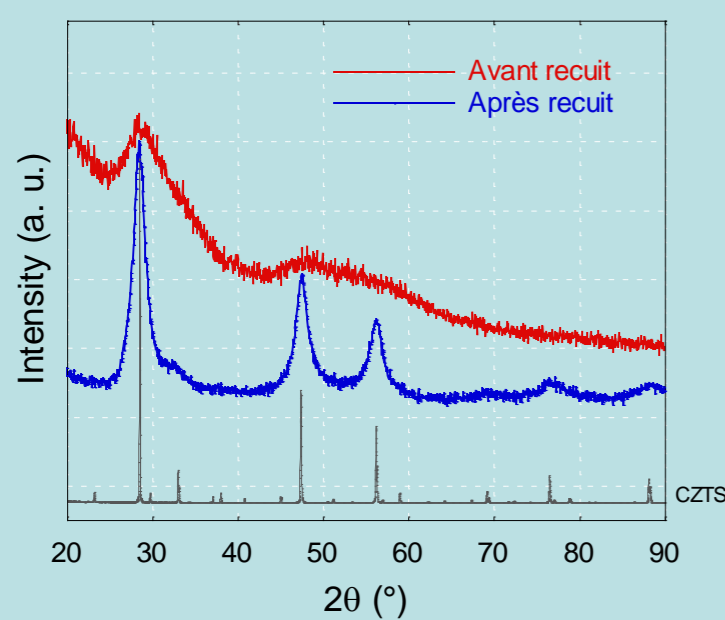


Fig. 01 : Diagrammes DRX d'un dépôt d'encre CZTS avant et après recuit.

Très faible cristallinité des nanoparticules en sortie de synthèse

Une recuit augmente leur cristallinité, il peut être fait avant ou après dépôt.

La phase CZTS et la cristallinité est vérifiée en DRX.

Des mesures RAMAN confirment la phase CZTS

La synthèse fournit des particules polydisperses d'environ 60 nm

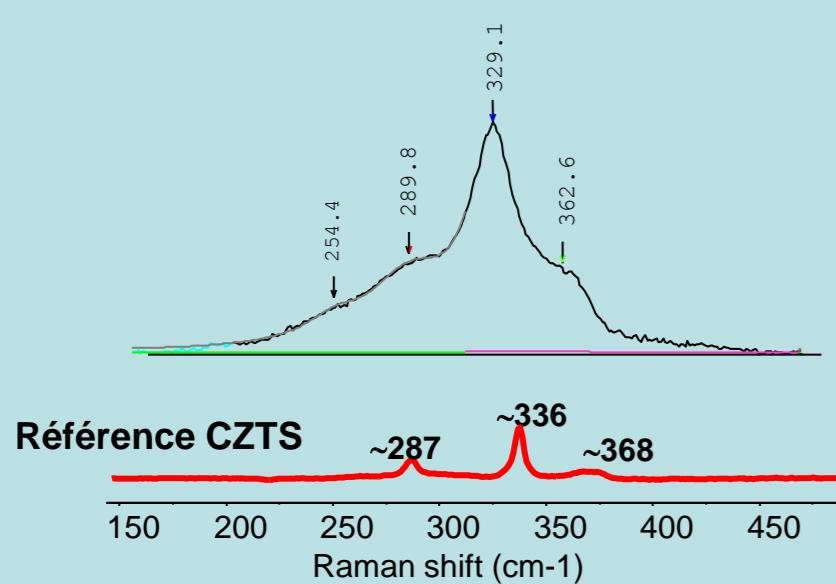


Fig. 02 : Spectre Raman du CZTS après recuit

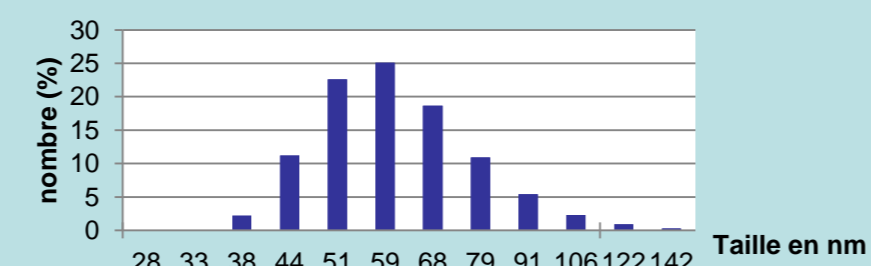


Fig. 03 : Mesures de tailles de nanoparticules par DLS.

Nanoparticules

Formulation de l'encre



Fig. 04 : Encre jet d'encre

Encre adaptée en fonction du procédé d'impression choisi, de la réactivité des particules, et de sa mouillabilité sur la substrat

Les principaux paramètres à vérifier :

- tension de surface
- comportement rhéologique
- taux de charge de l'encre
- masse volumique de l'encre.

La viscosité de l'encre évolue en fonction du taux de cisaillement imposé par le procédé d'impression. Ce taux peut aller jusqu'à plusieurs millions de s^{-1} pour le jet d'encre, d'où l'importance de contrôler le comportement rhéologique complet de l'encre.

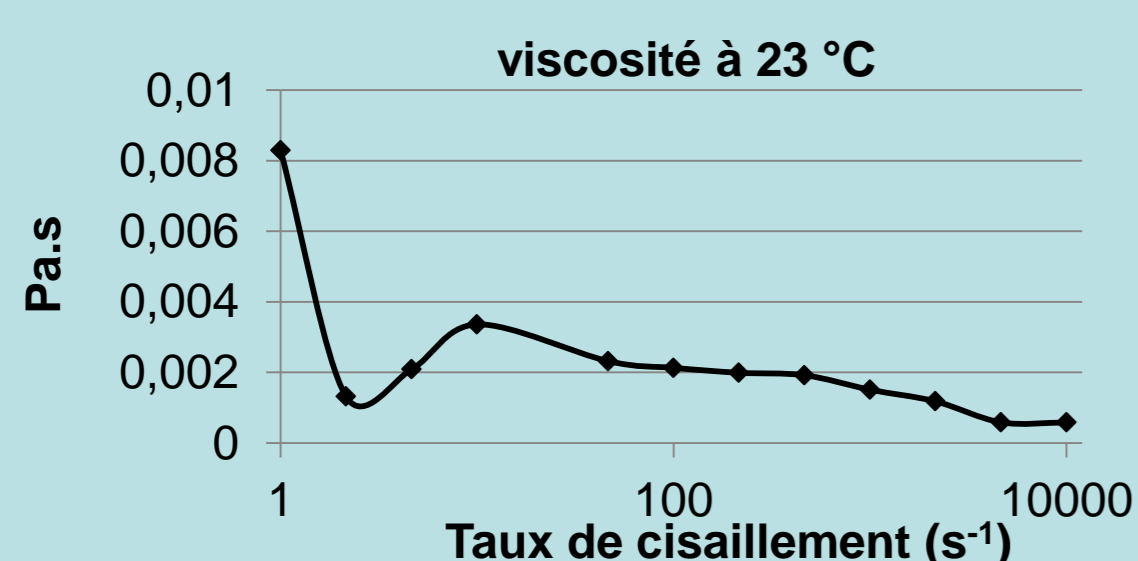


Fig. 05 : Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement.

Dépôts et Recuits

Caractérisations

- ⇒ DRX
- ⇒ MEB
- ⇒ ICP-MS
- ⇒ Spectroscopie FTIR /RAMAN
- ⇒ Spectroscopie UV-Visible

Impression

Séchage

Cristallisation

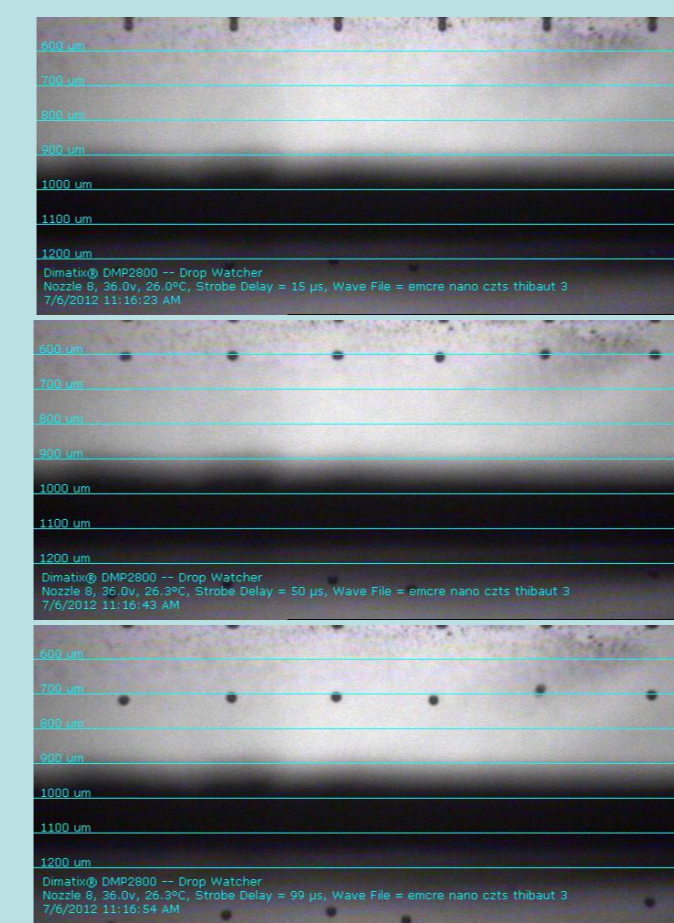


Fig. 06 : observation des gouttes d'encre lors de l'éjection

Dépôt par imprimante de laboratoire jet d'encre piézoélectrique Dimatix DMP 2800.

Une camera couplée à un stroboscope permet de filmer l'éjection et de vérifier la régularité du procédé lors du dépôt.

La forme, la vitesse et le volume des gouttes peuvent être ajustés par le signal électrique envoyé au cristal piézoélectrique de chaque buse ainsi que par la formulation de l'encre.

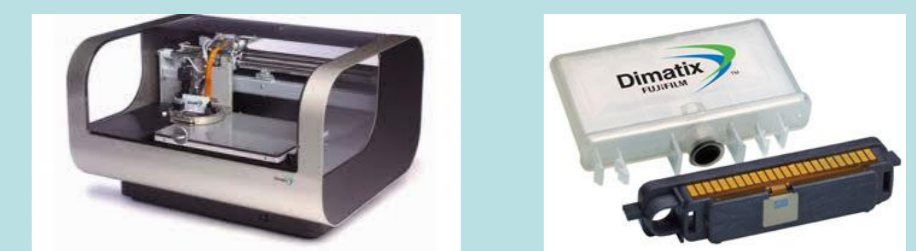


Fig. 07 : matériel Dimatix DMP 2800

Impression

Séchage

Cristallisation

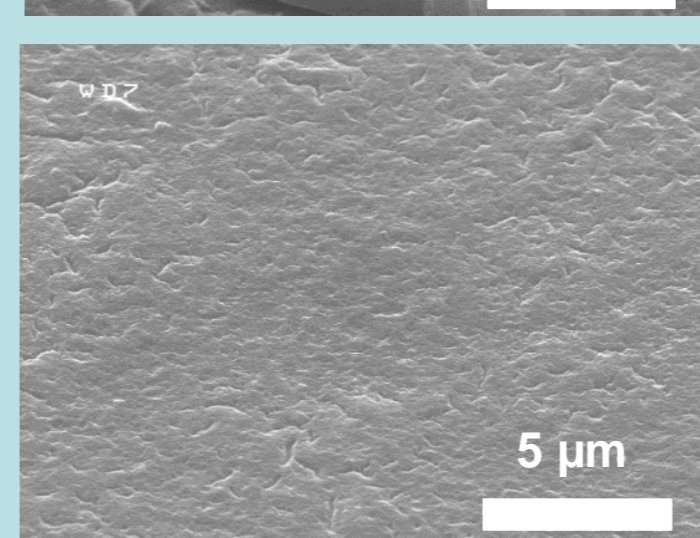
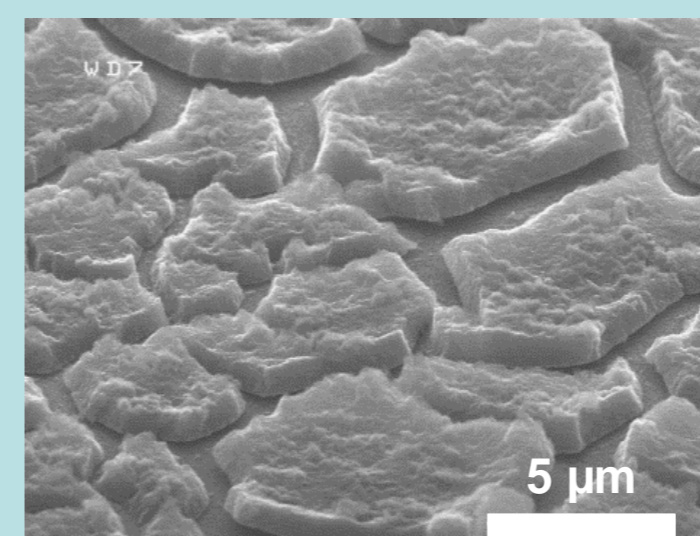


Fig. 08 : dépôts jet d'encre avec différentes conditions de recuit

Le séchage a plusieurs objectifs:

- L'évacuation de tout les composants organiques de l'encre
- Augmenter l'adhésion de la couche au substrat
- Commencer le frittage des particules

Les paliers, pression, rampe et temps de séchage sont décisifs quand à l'aspect final de la couche.

L'apparition de fissures est fréquent si les conditions de recuit sont inadaptées et peut avoir diverse causes :

- Stress important dans la couche lié à l'évaporation de solvant
- Perte de matières organiques présentes dans la couche

Impression

Séchage

Cristallisation

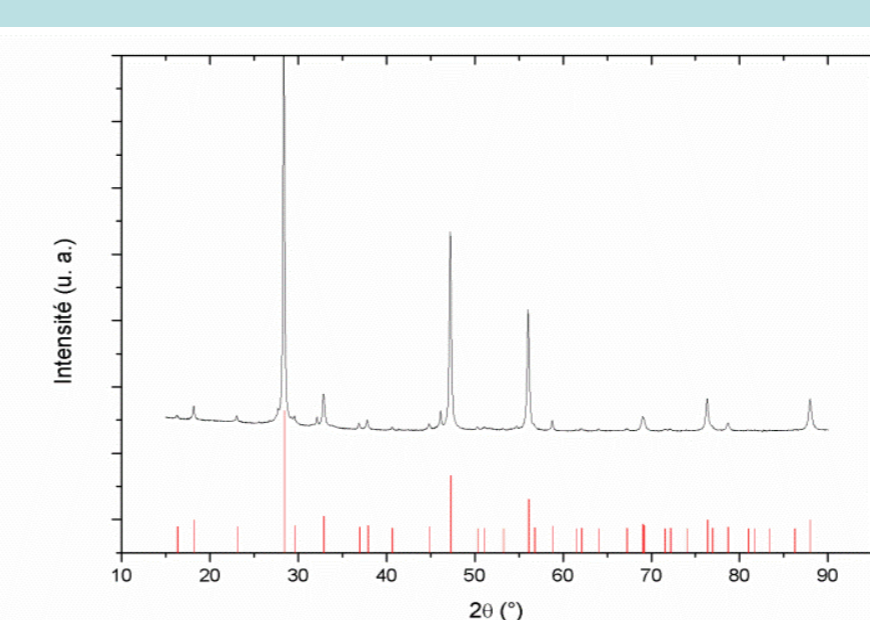


Fig. 09 : diagramme DRX de CZTS recuit à 580°C sous atmosphère soufre

Le recuit de cristallisation se fait en four de recuit RTP.

Le soufre est utilisé comme atmosphère de recuit.

La cristallinité augmente mais fait apparaitre des phases de $Cu_{1-x}S$.

L'étude complète des rampes, paliers et pression de recuit est prévue dans la thèse.

Propriétés finales

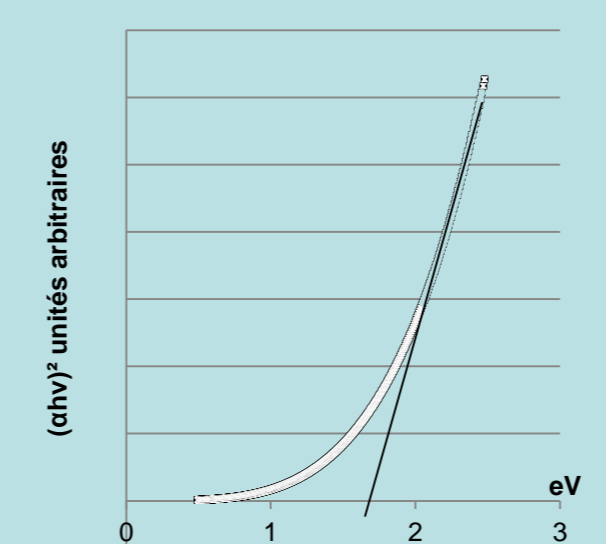


Fig. 10 mesure optique du gap de CZTS recuit à 580°C sous atmosphère de soufre et déposé sur verre.

Mesure du gap par propriétés optiques à 1,67 eV (proche du 1,5 eV théorique)

Epaisseur finale de 800 nm et modulable par le procédé (nombre de passages, résolution, taux de charge ...)

Phase CZTS confirmée par RAMAN mais présence de parasite type $Cu_{1-x}S$

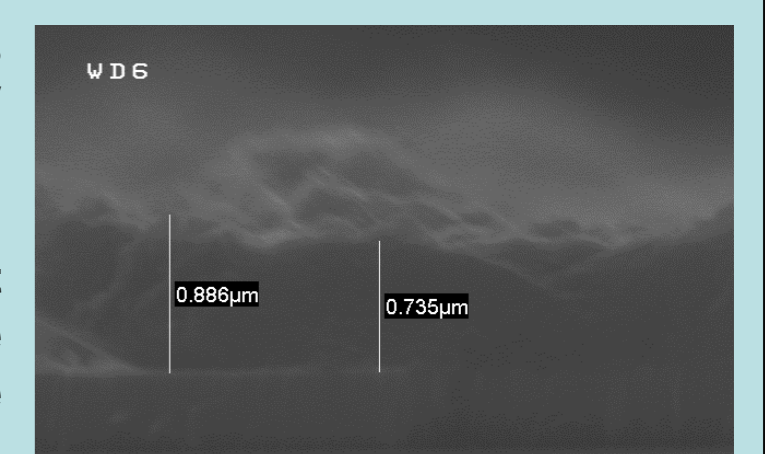


Fig. 11. coupe tranche d'un dépôt CZTS jet d'encre

Perspectives

Test d'autres procédés d'impression (spray, doctor blading ...)

Etude de recuit de cristallisation (températures, temps de recuit et rampes de montée en température)

Retour sur la formulation de l'encre en fonction des propriétés finales de la couche

But : Obtention d'un CZTS imprimé avec une qualité photovoltaïque