

# **Chimie de Surface de particules nanométriques complexes de type Kesterite (sulfure de cuivre, zinc, étain) en milieu aqueux. Application à la formation de Films minces Photoactifs.**

**Jacques PERSELLO, Romain Morini, Jean Yves Chane Ching\*.**

**LPMC CNRS UMR 7336, Université de Nice Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06100 Nice.  
CIRIMAT UMR CNRS 5085, Université Paul Sabatier, route de Narbonne, 31062, Toulouse\*.**

[jacques.persello@unice.fr](mailto:jacques.persello@unice.fr)

## Motivations :

Elaboration de couches minces « frittibles » pour la fabrication de cellules photovoltaïques à partir de dispersions aqueuses de nanoparticules.

« Encres » photovoltaïques.

## Problématiques :

- Dispersions aqueuses stables
- Propices à la formation de films sans défauts
- Par d'impuretés après frittage basse température.

Nanoparticules semiconducteur de gab  $\sim 1,3$  eV

Sulfure mixte : cuivre zinc étain :

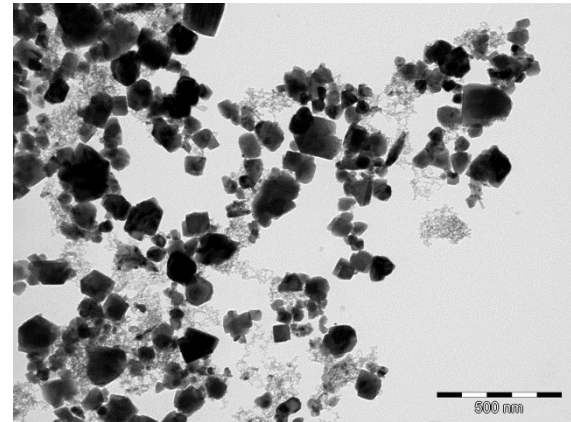
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS)

Synthèse en autoclave et cristallisation en sel fondu (KSCN)

Lavage Ethanol.

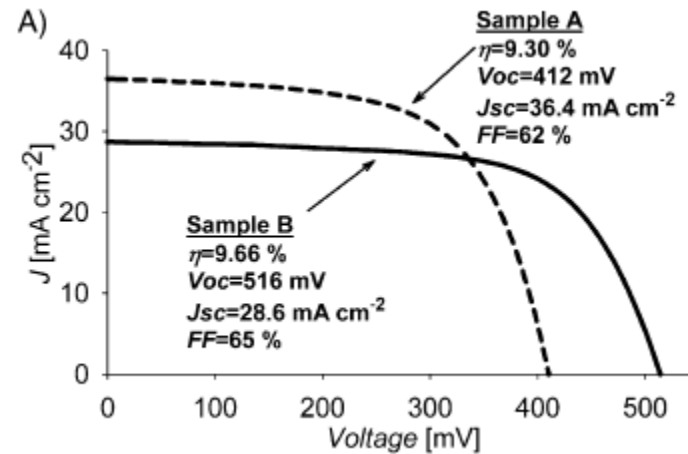
Sélection des tailles par centrifugation : 100 - 200 nm.

Dispersion dans l'éthanol.



Etat de l'art.

Cellules Photovoltaïques : rendement ~ 10%.



Films CZTS réalisés en milieu Hydrazine.

High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber.

Teodor K. Todorov, Kathleen B. Reuter, and David B. Mitzi

Adv. Mater. 2010, 22, 1–4.

IBM T. J. Watson Research Center, NY, USA.

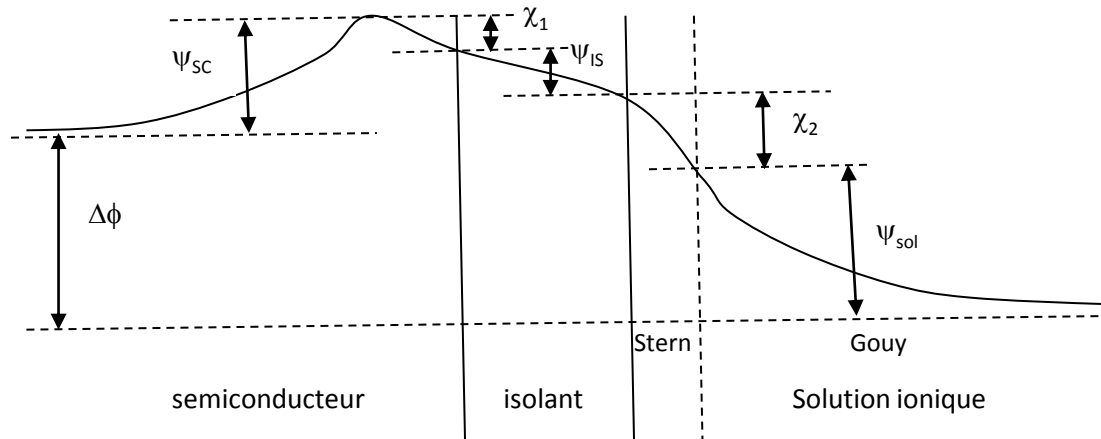
Systeme :

- Eau
- Semiconducteur : Surface sulfure
- ions du semiconducteurs ou thermolysables

Dispersion stabilisée par l'électrostatique  $\Rightarrow$  charge de surface.

Mode de génération de la charge et mesure ?

## Distribution du potentiel au travers d'une interface semiconducteur/diélectrique/solution



$\psi_{sc}$  : potentiel entre le semiconducteur et la surface

$\psi_{is}$  : potentiel au travers de la couche d'isolant

$\chi = \chi_1 + \chi_2$  : contributions dipolaires aux interfaces semiconducteur/isolant et isolant/solution

$\psi_{sol}$  : potentiel côté solution englobant les contributions des couches de Stern et de Gouy.

La différence de potentiel total entre le semiconducteur et la solution s'exprime par :

$$\Delta\phi = \psi_{sc} + \psi_{is} + \chi + \psi_{sol}$$

Bilan des charges :

La charge côté solution compense la distribution de charge côté semiconducteur, soit

$$\sigma = \sigma_{sol} = -\sigma_{sc}$$

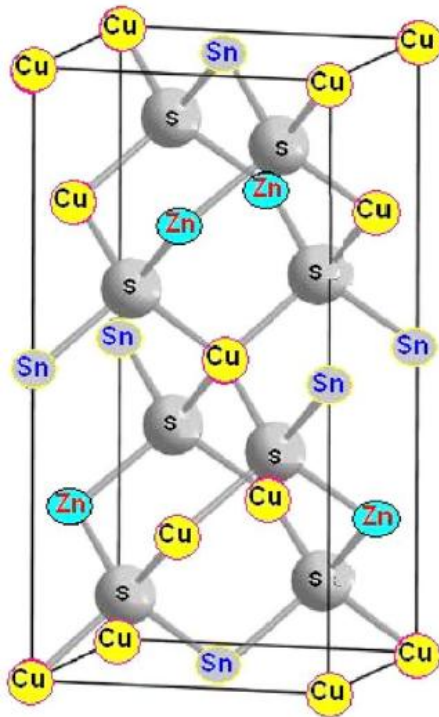
La charge côté solution est égale à la somme des charges des couches de Stern et de Gouy :

$$\sigma_{sol} = \sigma_{Stern} + \sigma_{Gouy}$$

La charge côté semiconducteur est la somme des charges d'espace, des états de surface et de l'isolant, soit :

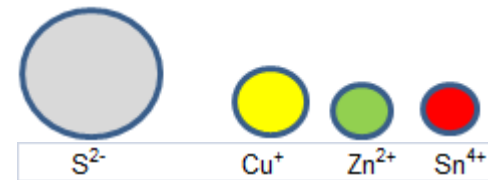
$$\sigma_{sc} = \sigma_{CE} + \sigma_{ES} + \sigma_{IS}$$

⇒  $\sigma_{Gouy} \approx$  charge électrophorétique  $\approx$  charge effective



Structure Kesterite

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	stoecho	charge	ionic radius (nm)
Cu	2	1	0,096
Zn	1	2	0,074
Sn	1	4	0,071
S	4	-2	0,184



Sites de surface possible ?

$-\text{Zn}-\text{OH}$ ,  $-\text{Zn}-\text{O}^-$ ,  $-\text{Zn}-\text{OH}_2^+$  ; IEP pH=9.5

$-\text{Zn}-\text{SH}$ ,  $-\text{Zn}-\text{S}^-$ ,  $-\text{Zn}-\text{SH}_2^+$

$\equiv\text{Sn}-\text{OH}$ ,  $\equiv\text{Sn}-\text{O}^-$ ,  $\equiv\text{Sn}-\text{OH}_2^+$  ; IEP pH=4.0

$\equiv\text{Sn}-\text{SH}$ ,  $\equiv\text{Sn}-\text{S}^-$ ,  $\equiv\text{Sn}-\text{SH}_2^+$

$-\text{Cu}^{(II)}-\text{OH}$ ,  $-\text{Cu}^{(II)}-\text{O}^-$ ,  $-\text{Cu}^{(II)}-\text{OH}_2^+$  ; IEP pH=8.5

$-\text{Cu}^{(II)}-\text{SH}$ ,  $-\text{Cu}^{(II)}-\text{S}^-$ ,  $-\text{Cu}^{(II)}-\text{SH}_2^+$

$-\text{Cu}^0$

$[-\text{Cu}(\text{SCN})_2]^-$

$[-\text{Cu}(\text{NCS})_3]^-$



Les différences avec les oxydes :

Acides dures	Acides intermédiaires	Acides mous
$\text{Ga}^{3+}$ , $\text{In}^{3+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{NH}_3$ ,	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ ,	$\text{Cu}^+$ ,
Bases dures	Bases intermédiaires	Bases molles
$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{OH}^-$ , $\text{Cl}^-$ ,	$\text{NCS}^-$ ,	$\text{SCN}^-$ , $\text{S}^{2-}$ ,

Chimie contrôlée par la taille et la charge

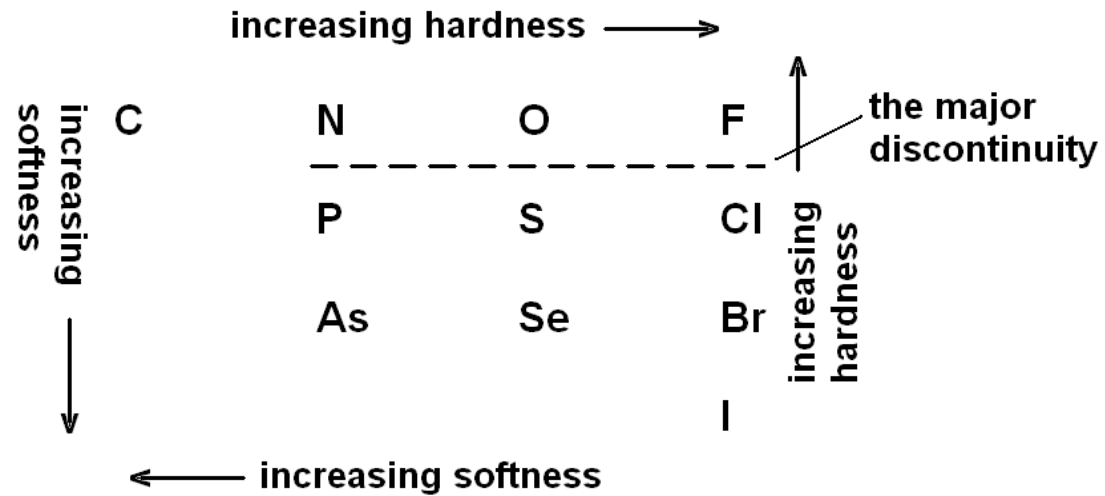
↔

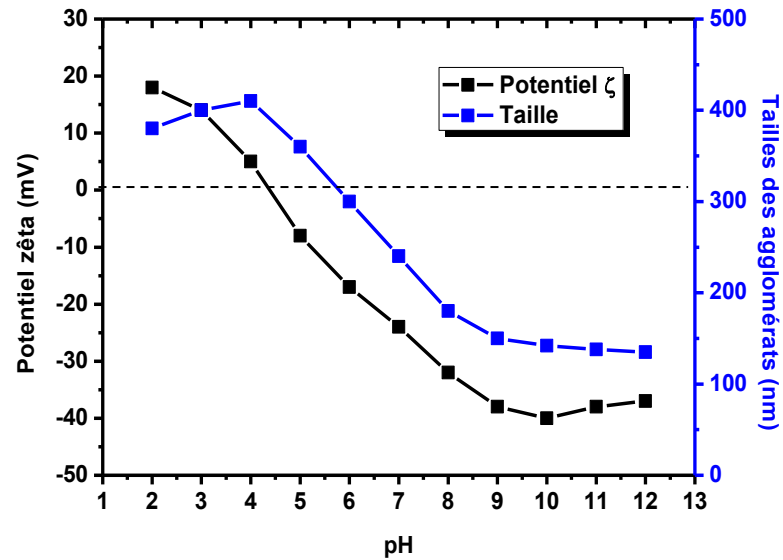
chimie contrôlée par l'électronégativité

Pour les oxydes : forte interaction avec l'eau, structuration, ....

Dans le cas des sulfures : interaction avec l'eau plus faible

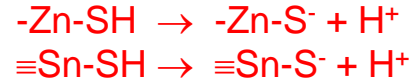
## Théorie : HUMO - LUMO





potentiel zêta et tailles des agglomérats en fonction du pH (HCl et NH<sub>4</sub>OH)

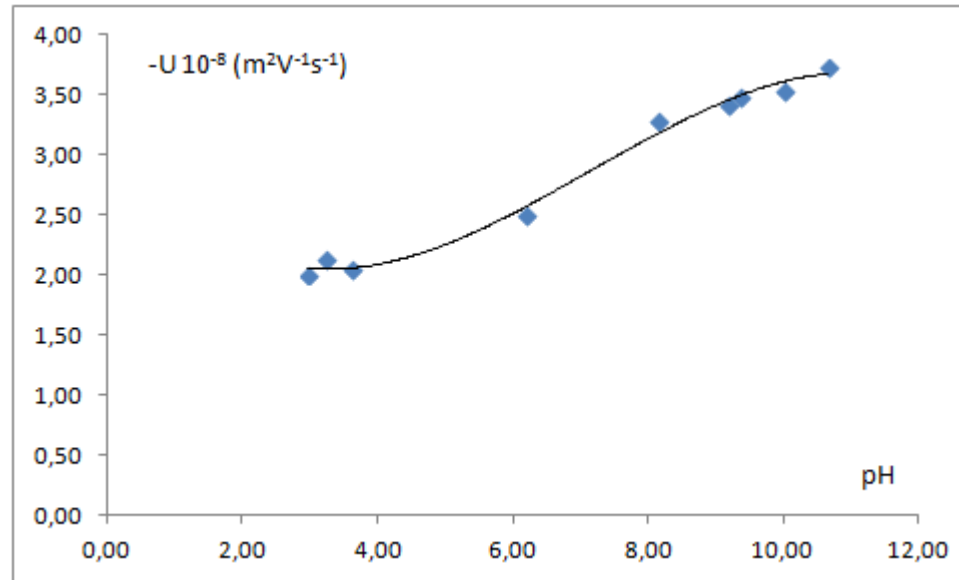
Pas de corrélation avec la formation de films.



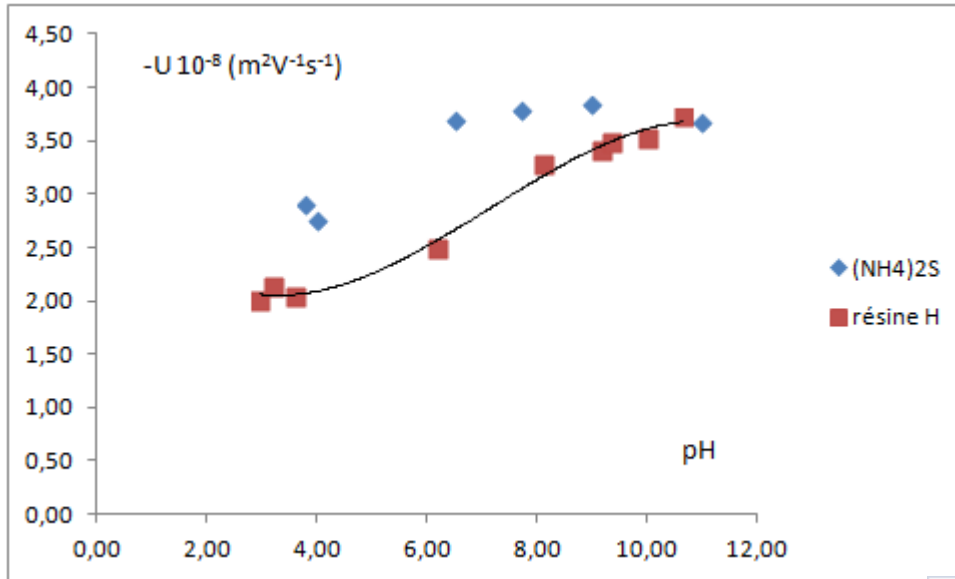
Génération d'une surface « propre » :

Lavage par des résines cationiques (H)

Ajustement de pH par  $\text{NH}_4\text{OH}$ .



## Effet d'un lavage par $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ et éthanol $\leftrightarrow$ lavage résine H



Pearson Electronegativity				
atomic	$\chi$ (eV)	compound	$\chi$ (eV)	IEP
$\chi$ (Pb)	3,9	$\chi$ (PbS)	4,95	1,4
$\chi$ (Fe)	4,06	$\chi$ (FeS)	5,02	3,1
$\chi$ (Zn)	4,45	$\chi$ (ZnS)	5,17	1,7
$\chi$ (Cu)	4,48	$\chi$ (CuS)	5,18	1,0
$\chi$ (Sn)	4,3	$\chi$ (SnS)	5,11	1,2
$\chi$ (In)	3,1	$\chi$ (InS)	4,58	
$\chi$ (S)	6,22			
$\chi$ (Ni)	4,4	$\chi$ (NiS <sub>2</sub> )	5,54	0,6
$\chi$ (Co)	4,3			

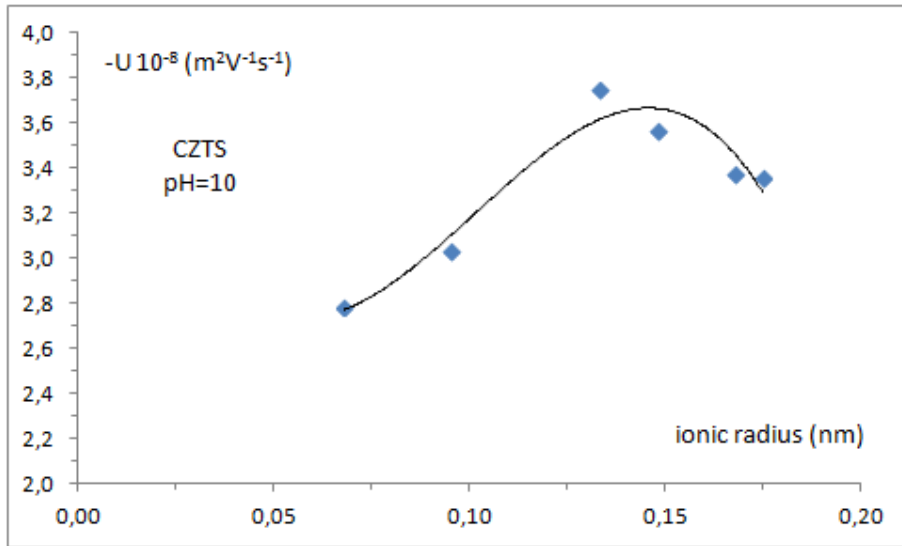
Evaluation des charges effectives :

$$\mu_p = \frac{\|\vec{v}\|}{\|\vec{E}\|} = \frac{Z^{\text{eff}}}{6\pi \cdot a} \frac{e}{\eta}$$

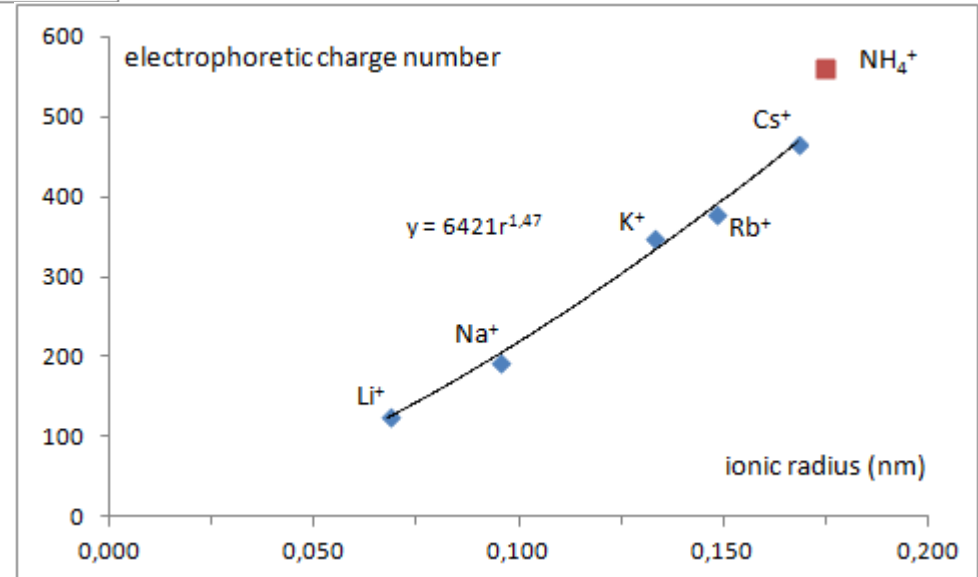
$$\mu_p = \frac{\|\vec{v}\|}{\|\vec{E}\|} = \frac{Z^{\text{eff}}}{4\pi \cdot a^2} \frac{\kappa^{-1} e}{\eta}$$

O'Brien, R. W., and White, L. R.,  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 74, 1607 (1978).

pH	$-u10^{-8}(\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$	$Z_{\text{electroph}}$	$Z_{\text{electroph}2}$	$Z_{\text{eff}}=4a/L_B$	$Z_{\text{eff}}=a(1+\kappa a)/L_B$	$\kappa a$
2,15	2,196	116,81	288,10	279,67	328,59	3,70
3,81	2,759	121,80	67,25	232,13	106,09	0,83
4,00	2,922	155,42	85,72	279,67	127,76	0,83
6,51	3,696	125,82	29,94	178,99	60,72	0,36
7,72	3,844	153,35	47,69	209,75	76,90	0,47
9,00	4,119	164,32	66,34	209,75	84,19	0,61
11,00	3,693	127,68	200,82	181,78	152,67	2,36



	ionic radius nm
LiOH	0,068
NaOH	0,095
KOH	0,133
RbOH	0,148
CsOH	0,168
NH <sub>4</sub> OH	0,175



	ionic radius	N/nm <sup>2</sup>	
	nm	CZTS	SiO <sub>2</sub>
LiOH	0,068	0,0056	0,0530
NaOH	0,095	0,0043	0,0577
KOH	0,133	0,0036	0,0607
RbOH	0,148	0,0030	
CsOH	0,168	0,0022	0,0613
NH <sub>4</sub> OH	0,175	0,0028	0,0605

N constant → déterminé par le rayon hydratée

Rôle de l'eau moins important : effet du rayon ionique



Rasmus Eriksson, Heikki Pajari, Jarl B. Rosenholm  
 Journal of Colloid and Interface Science 332 (2009) 104–112.

Conclusion :

- Premiers indices sur la chimie de surface.
- Application à la formation des films.
- Les mesures du module élastique permettent de valider les mesures de charge de surface.

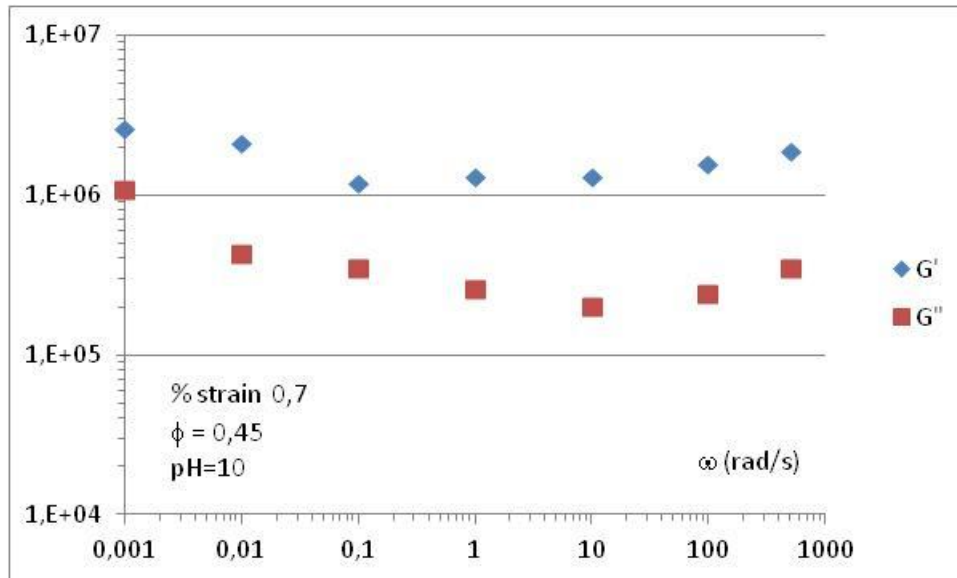
$$G_o^{th} = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\alpha}{R} \left( \frac{\partial^2 U_T}{\partial r^2} \right)$$

$$R = 2a \left( \frac{\phi_m}{\phi} \right)^{1/3}$$

$$\alpha = \left( \frac{3}{32} \right) \cdot \phi_m n$$

$$U(r) = \frac{L_B}{r} \cdot kT z_{eff}^2 e^{-\kappa r} - \frac{A}{r} \cdot \frac{a}{6(1-2a/r)}$$

$$r = a \left[ \left( \frac{1}{3\pi\phi} + \frac{5}{6} \right)^{1/2} - 1 \right]$$



ACZTS-H2O-CZTS(J)		3,67E-20
E <sub>elec</sub> (kT)	-E <sub>vdw</sub> (kT)	G <sub>o</sub> (MPa)
6,98	28,23	1,54