

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 995 452

21 N° d'enregistrement national : 12 58581

51 Int Cl⁸ : H 01 L 31/042 (2013.01)

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 12.09.12.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 14.03.14 Bulletin 14/11.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : INST NATIONAL DES SCIENCES
APPLIQUEES DE TOULOUSE Etablissement public —
FR, CTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTI-
FIQUE Etablissement public — FR et UNIVERSITE
PAUL SABATIER TOULOUSE III Etablissement public à
caractère scientifique et culturel — FR.

72 Inventeur(s) : PUECH PASCAL MICHEL, LUKANOV
PETAR, MARIE XAVIER et CHANE CHING JEAN-
YVES.

73 Titulaire(s) : INST NATIONAL DES SCIENCES
APPLIQUEES DE TOULOUSE, CTRE NATIONAL DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, UNIVERSITE PAUL
SABATIER TOULOUSE III Etablissement public à
caractère scientifique et culturel.

74 Mandataire(s) : CABINET SCHMIT CHRETIEN.

54 ENSEMBLE POUR CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE, PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL ENSEMBLE ET
CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE LE CONTENANT.

57 L'invention concerne un ensemble pour cellule photo-
voltaïque, comportant, en tant que couches successives, un
substrat non métallique, une couche électriquement
conductrice, dite électrode arrière, s'étendant sur une sur-
face du substrat, et une couche absorbante d'épaisseur
comprise entre 1 et 3 μm , du type général $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_{4-\theta}$.
Cet ensemble comporte en outre, sur les domaines de la
face de l'électrode arrière opposée au substrat qui ne sont
pas recouverts par la couche absorbante, des zones dites
non-actives recouvertes par un film continu d'épaisseur
comprise entre 10 et 350 nm, à fonction anti court-circuit, à
base d'un chalcogénure d'au moins un cation métallique
semi-conducteur de type p contenant du cuivre au degré
d'oxydation +1. Un procédé de préparation d'un tel en-
semble comprend, préalablement à une étape de formation
de la couche absorbante, une étape de dépôt par voie
chimique, sur la face de l'électrode arrière opposée au subs-
trat, d'un film continu ultramince de Cu_{2-x}S .

FR 2 995 452 - A1



La présente invention s'inscrit dans le domaine des cellules photovoltaïques. Plus particulièrement, elle concerne un ensemble pour cellule photovoltaïque du type comportant, en tant que couches successives, un substrat, une couche électriquement conductrice, dite électrode arrière, et une
5 couche absorbante du type $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_{4-d}\text{S}_d$ (CZTS), chalcogénure quaternaire à base de cuivre, zinc et étain. L'invention concerne également un sous-ensemble pouvant être mis en œuvre pour la fabrication d'un tel ensemble, une cellule photovoltaïque comportant un tel ensemble, et un procédé de fabrication d'un tel ensemble.

10 Les cellules photovoltaïques comportent, de manière classique, un ensemble formé d'un substrat, par exemple en verre, une couche électriquement conductrice, dite électrode arrière, par exemple en molybdène, s'étendant sur une face du substrat, et une couche supérieure de faible épaisseur, globalement comprise entre 1 et 3 μm , à propriétés
15 photoabsorbantes, également désignée par les termes de couche ou film photoélectrique. Dans toute la présente description, on utilisera indifféremment, pour désigner cette couche, les termes « photoabsorbante » et « absorbante ». Pour former une cellule photovoltaïque complète, il est superposé sur cet ensemble une couche semi-conductrice de type n, et une électrode
20 transparente en matériau électriquement conducteur, dite électrode supérieure.

Dans l'optique de développer des cellules photovoltaïques à bas coût de fabrication, il a été proposé par l'art antérieur de former la couche photoabsorbante par voie liquide, par une technique dite d'impression d'encres, en mettant notamment en œuvre des nanoparticules solides de type CZTS,
25 présentant une composition proche de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_{4-d}\text{S}_d$ (Todorov et al., 2010, *Adv. Mat.* 22, 1 ; Guo et al., 2010, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (49), 17384).

Par rapport à d'autres voies classiques pour la fabrication de telles couches photoabsorbantes, telles que les techniques de dépôt sous vide, la technique par impression de nanoparticules présente en effet les avantages de
30 nécessiter des équipements moins onéreux, et de permettre une meilleure

maîtrise de la nanostructure de la couche, induisant des performances photovoltaïques améliorées.

Un des inconvénients de la technique d'impression d'encre est cependant la formation de fissures ou défauts au sein de la couche photoabsorbante du type CZTS qu'elle permet d'obtenir. En effet, il est difficile, dans le cadre d'un procédé industriel par impression d'encre de fabrication de cellules photovoltaïques qui sont généralement à large surface, d'obtenir des couches photoabsorbantes sans défauts dus par exemple à un retrait différentiel important entre le substrat, qui est déjà densifié, et le film de nanoparticules qui reste quant à lui à densifier pour former la couche absorbante. Ces fissures s'avèrent pénalisantes pour le bon fonctionnement de la cellule solaire, notamment car elles provoquent des courts-circuits entre l'électrode arrière et l'électrode supérieure transparente.

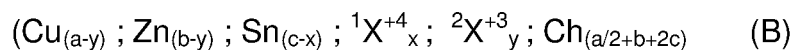
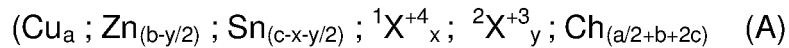
La présente invention vise à améliorer les ensembles pour cellule photovoltaïque du type comportant un substrat, une électrode arrière et une couche photoabsorbante du type général CZTS, obtenus par la voie d'impression de nanoparticules, dite voie liquide, tels qu'ils sont proposés par l'art antérieur, en proposant un tel ensemble à performances photovoltaïques améliorées, notamment par une minimisation des risques de courts-circuits au niveau de l'électrode arrière, ainsi qu'un procédé pour la fabrication d'un tel ensemble.

A cet effet, selon un premier aspect, il est proposé selon la présente invention un ensemble pour cellule photovoltaïque, comportant, en tant que couches successives :

- un substrat non métallique, formant une couche inférieure de l'ensemble,
- une couche électriquement conductrice, dite électrode arrière, s'étendant sur une surface dudit substrat,
- et une couche absorbante d'épaisseur comprise entre 1 et 3 μm , formant une couche supérieure de l'ensemble, susceptible d'être obtenue

par :dépôt par voie liquide, c'est-à-dire par voie d'impression de nanoparticules, à partir d'une dispersion en milieu polaire les contenant, de nanoparticules solides de charge de surface négative, de sorte à former, après une étape ultérieure de densification par frittage, une couche de composition générale (A)

5 ou (B) :



où

Ch représente S ou Se ou (S_d ; Se_{4-d})

10 ${}^1X^{+4}$ est choisi dans le groupe formé des cations du germanium (Ge), des cations du molybdène (Mo) et des cations du plomb (Pb),

${}^2X^{+3}$ est choisi dans le groupe formé des cations du gallium (Ga), des cations de l'indium (In) et des cations du molybdène (Mo),

15 a, b, c, d, x et y sont des nombres réels tels que :

$$1,7 \leq a \leq 2,3$$

$$0,7 \leq b \leq 1,3$$

$$0,7 \leq c \leq 1,3$$

$$0 \leq d \leq 4$$

20 $0 \leq x \leq 0,5$

$$0 \leq y \leq 0,5$$

L'ensemble comporte, sur les domaines de la face de l'électrode arrière opposée au substrat qui ne sont pas recouverts par la couche absorbante, dits domaines de défaut, des zones dites non-actives recouvertes
25 par un film sensiblement continu d'épaisseur comprise entre 10 et 350 nm, dit film anti court-circuit, à base d'un composé semi-conducteur de type p, ce composé étant un chalcogénure d'au moins un cation métallique contenant du

cuivre au degré d'oxydation +1.

On entend ici, par sensiblement continu, le fait que le film possède une continuité jusqu'aux grains de la couche absorbante délimitant lesdits domaines de défaut, les contacts entre le film continu et les grains de la couche absorbante pouvant être non totalement percolants. Néanmoins ces contacts sont tels qu'ils permettent d'éviter la formation ultérieure d'interfaces néfastes entre l'électrode arrière et l'électrode supérieure transparente, dans une cellule photovoltaïque intégrant un ensemble selon l'invention.

L'épaisseur de ce film continu peut varier jusqu'à 75% autour de sa valeur moyenne.

Le substrat et l'électrode arrière sont classiques en eux-mêmes pour les cellules photovoltaïques. Le substrat est préférentiellement en verre. A titre d'exemple préféré mais non limitatif de l'invention, le substrat est constitué en verre et l'électrode arrière en molybdène.

La couche absorbante, qui forme une couche supérieure de l'ensemble, est également classique en elle-même. Elle peut notamment contenir des ions sodium en très faible quantité, qui favorisent la croissance des grains de CZTS lors des étapes de densification-croissance de la couche absorbante.

Cette couche absorbante peut notamment être obtenue par dépôt, par voie liquide, de nanoparticules solides telles que celles décrites dans le document de brevet WO 2011/030055, ou encore par mélange de nanoparticules binaires de chalcogénures de cation métallique.

On entend dans la présente description, par nanoparticules, des particules de diamètre moyen compris entre 10 et 400 nm. Ces particules sont initialement contenues dans une dispersion en milieu polaire, préférentiellement dans un milieu aqueux, alcoolique ou hydroalcoolique, avantageusement exempt de solvants toxiques et/ou contraignants ou dangereux à manipuler.

Le dépôt de nanoparticules par voie liquide, c'est-à-dire par voie

d'impression d'encres, peut être effectué par toute méthode adéquate, classique en elle-même.

L'étape de densification par frittage est également réalisée de manière classique en elle-même, sous atmosphère inerte, le cas échéant en présence
5 d'une pression partielle de sélénium.

Le film continu ultramince à base d'un composé semi-conducteur de type p, chalcogénure d'au moins un cation métallique contenant du cuivre au degré d'oxydation +1, qui s'étend sur l'électrode arrière au niveau des domaines de défaut de la couche absorbante, présente avantageusement une
10 fonction anti court-circuit, qui a pour effet d'améliorer de façon significative les performances d'une cellule photovoltaïque intégrant un ensemble conforme à la présente invention.

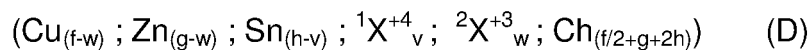
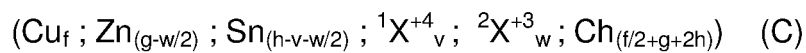
De manière générale, les domaines de défaut, qui se présentent principalement sous forme de fissures, peuvent être repérés par analyse au
15 profilomètre optique interférométrique, de préférence avec résolution latérale de 1 μm , ou au microscope optique par recherche de contraste ou de variation de focalisation, selon des techniques bien connues de l'homme du métier. La surface des domaines de défaut peut être évaluée en prenant pour critère de sélection la présence d'un dénivelé d'épaisseur de la couche absorbante
20 supérieur à 1 μm , de préférence supérieur à 1,25 μm , et préférentiellement supérieur à 1,5 μm .

La présence du film anti court-circuit dans les domaines de défaut, et notamment son caractère continu et son épaisseur, peuvent par exemple être vérifiés à l'aide d'un microscope électronique à balayage ou à transmission
25 (MEB, MEB-FEG, MET), notamment sur coupe transversale de l'ensemble. Sa composition peut être déterminée par analyse au moyen d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) qui lui est couplé. Autrement, le film anti court-circuit peut être identifié par spectrométrie microRaman.

L'efficacité de ce film anti court-circuit peut quant à elle être mise en
30 évidence, lors du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque intégrant un

ensemble conforme à la présente invention, sous éclairage de la cellule et/ou sous tension. L'absence de points chauds témoignant d'un court-circuit peut alors être vérifiée par caméra thermique à haute résolution et observation, et le cas échéant quantification, des zones portées en température et des zones non portées en température. Autrement, cette efficacité peut être mise en évidence par la technique d'électroluminescence après mise sous tension de la cellule, et observation, et le cas échéant quantification, au microscope optique, des zones luminescentes et non-luminescentes.

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, le film anti court-circuit présente l'une des compositions générales parmi les compositions générales (C) ou (D) suivantes :



où

Ch représente S ou Se ou (S_d ; Se_{4-d})

${}^1\text{X}^{+4}$ est choisi dans le groupe formé des cations du germanium (Ge), des cations du molybdène (Mo) et des cations du plomb (Pb), et

${}^2\text{X}^{+3}$ est choisi dans le groupe formé des cations du gallium (Ga), des cations de l'indium (In) et des cations du molybdène (Mo),

d, f, g, h, v et w sont des nombres réels tels que :

$$m - 0,3 \leq f \leq m + 0,3, \text{ avec } m = 2 \text{ ou } 4$$

$$n - 0,3 \leq g \leq n + 0,3, \text{ avec } n = 0 \text{ ou } 1$$

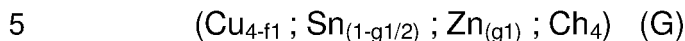
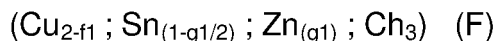
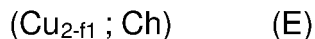
$$p - 0,3 \leq h \leq p + 0,3, \text{ avec } p = 0 \text{ ou } 1$$

$$0 \leq v \leq 0,5$$

$$0 \leq w \leq 0,5$$

$$0 \leq d \leq 4$$

Des exemples particuliers de compositions du film anti court-circuit sont les compositions générales (E), (F) ou (G) suivantes :



où

Ch représente S ou Se ou ($\text{S}_d ; \text{Se}_{4-d}$)

$f1$, $g1$ et d sont des nombres réels tels que :

$$0 \leq f1 \leq 1$$

$$10 \quad 0 \leq g1 \leq 0,5$$

$$0 \leq d \leq 4$$

Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, l'épaisseur du film anti court-circuit est comprise entre 10 et 200 nm, de préférence entre 10 et 100 nm, préférentiellement entre 10 et 50 nm.

15 Les domaines de défaut de la couche absorbante présentent dans la grande majorité des cas une taille inférieure à 5 μm . Par taille, on entend la plus grande dimension du défaut pour un défaut à morphologie anisotrope, ou le diamètre équivalent pour un défaut à morphologie isotrope. Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, la surface des domaines de défaut de la couche absorbante dont la taille est supérieure à 1 μm représente moins de 5 %, de préférence moins de 2,5 %, et préférentiellement moins de 1 %, de la surface de l'électrode arrière opposée au substrat. En particulier, elle représente entre 0,05 et 5 %, de préférence entre 0,05 et 2,5 %, et préférentiellement encore entre 0,05 et 1 %, de la surface de l'électrode arrière
25 opposée au substrat.

Selon une caractéristique particulière tout à fait avantageuse du point de vue des performances photoélectriques de l'ensemble conforme à l'invention, les zones non-actives des domaines de défaut recouvertes par le

film anti court-circuit occupent au moins 30 %, de préférence au moins 50 %, et préférentiellement au moins 75 %, de la surface des domaines de défaut de taille supérieure à 1 μm .

Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, la concentration en $^1\text{X}^{+4}$ et/ou $^2\text{X}^{+3}$ dans la couche absorbante diminue de l'électrode arrière vers une surface supérieure de l'ensemble opposée au substrat, c'est-à-dire une surface apte à recevoir ultérieurement l'électrode transparente avant de la cellule photovoltaïque intégrant ledit ensemble. Un tel profil de variation de la concentration en éléments $^1\text{X}^{+4}$ et/ou $^2\text{X}^{+3}$, qui agissent en tant que dopants au sein la couche absorbante, permet avantageusement la réalisation d'un gradient de largeur de bande interdite dans la couche absorbante, qui a pour effet d'améliorer les performances de la cellule photovoltaïque complète intégrant un ensemble conforme à un mode de réalisation de l'invention.

Dans les modes de réalisation particuliers de l'invention dans lesquels le film anti court-circuit répond à la composition générale (C) ou à la composition générale (D) définies ci-avant, préférentiellement, il présente des rapports molaires en cations métalliques tels que :

$$0,75 < \text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) < 1,2$$

et $0,8 < \text{Zn}/\text{Sn} < 1,4$).

Dans les modes de réalisation particuliers dans lesquels la couche absorbante et/ou le film anti court-circuit sont du type dopés par des cations $^1\text{X}^{4+}$ et/ou $^2\text{X}^{3+}$, ledit film anti court-circuit répondant à la composition générale (C) ou (D), ladite couche absorbante et/ou ledit film anti court-circuit présentent en outre de préférence des rapports molaires en cations métalliques tels que :

$$^1\text{X}/(\text{Sn}+\text{Zn}) < 0,5 \text{ et/ou } ^2\text{X}/(\text{Sn}+\text{Zn}) < 0,5.$$

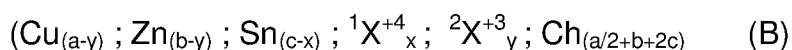
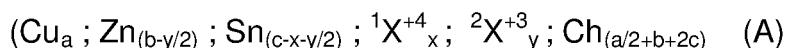
Selon un deuxième aspect, la présente invention concerne une cellule photovoltaïque comportant un ensemble répondant à l'une ou plusieurs des caractéristiques ci-avant, sur lequel sont superposées une couche semi-conductrice de type n, comportant par exemple ZnOH_xS_y , CdS, ou leurs oxydes

ou sélénides, et une électrode transparente en matériau électriquement conducteur, par exemple formée de couches en ZnO, ZnO-Al, dite électrode supérieure.

Selon un troisième aspect, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'un ensemble pour cellule photovoltaïque, en particulier d'un ensemble répondant à l'une ou plusieurs des caractéristiques ci-avant. Ce procédé comporte des étapes successives de :

- formation d'une couche électriquement conductrice, par exemple de molybdène, dite électrode arrière, sur une surface d'un substrat non métallique, préférentiellement en verre, constituant une couche inférieure de l'ensemble,

- formation, au-dessus d'une face de ladite électrode arrière opposée audit substrat, d'une couche absorbante, constituant une couche supérieure de l'ensemble, par dépôt par voie liquide, c'est-à-dire par voie d'impression de nanoparticules, à partir d'une dispersion en milieu polaire les contenant, de nanoparticules solides de sorte à former, après une étape ultérieure de densification par frittage, une couche de composition générale (A) ou (B) :



où

Ch représente S ou Se ou ($\text{S}_d ; \text{Se}_{4-d}$)

${}^1\text{X}^{+4}$ est choisi dans le groupe formé des cations du germanium (Ge), des cations du molybdène (Mo) et des cations du plomb (Pb),

${}^2\text{X}^{+3}$ est choisi dans le groupe formé des cations du gallium (Ga), des cations de l'indium (In) et des cations du molybdène (Mo),

a, b, c, d, x et y sont des nombres réels tels que :

$$1,7 \leq a \leq 2,3$$

$$0,7 \leq b \leq 1,3$$

$$0,7 \leq c \leq 1,3$$

$$0 \leq d \leq 4$$

$$0 \leq x \leq 0,5$$

$$0 \leq y \leq 0,5$$

- 5 Ce procédé comporte, préalablement à l'étape de formation de la couche absorbante, une étape de dépôt par voie chimique, sur la face de l'électrode arrière opposée au substrat, d'un film continu, dit film précurseur, de Cu_{2-i}S , où i est un nombre réel compris entre 0 et 1.

10 Les conditions de formation du film précurseur sont de préférence choisies de sorte à obtenir pour ce film une épaisseur comprise entre 10 et 200 nm. Ce film précurseur, à base d'un composé semi-conducteur de type p, ledit composé étant un chalcogénure du cuivre au degré d'oxydation +1, est avantageusement apte, une fois la couche absorbante formée au-dessus de lui, à constituer en lui-même un film anti court-circuit tel que défini ci-avant.

15 La couche absorbante est préférentiellement formée au moyen d'une dispersion de nanoparticules solides en milieu aqueux, alcoolique ou hydroalcoolique. Dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, ces nanoparticules sont du type quaternaire, proches de la composition de $\text{Cu}_2\text{ZnSnCh}_4$, ou binaire, proches de la composition de Cu_2Ch , SnCh_2 ou ZnCh .

20 Dans des modes de mise en œuvre particulièrement préférés de l'invention, l'étape de dépôt par voie chimique du film précurseur de Cu_{2-i}S est réalisée par immersion du substrat recouvert par l'électrode arrière dans un bain chimique contenant du cuivre à l'état d'oxydation +2 et répond à l'une ou plusieurs des caractéristiques ci-après :

- 25
- le bain chimique comprend une concentration en ammoniacque (NH_3) inférieure à 4 M,
 - le bain chimique comprend une concentration en hydroxyde de sodium (NaOH) inférieure à 0,2 M,
 - l'immersion est réalisée à une température comprise entre 18 et

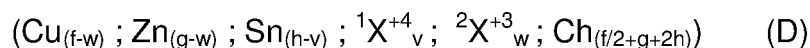
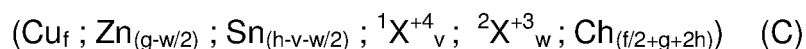
25 °C,

- pendant une durée comprise entre 1 et 15 minutes.

En particulier, la combinaison de l'ensemble de ces paramètres permet avantageusement d'améliorer le caractère continu du film de Cu_{2-x}S obtenu.

Dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, l'étape de dépôt par voie chimique du film précurseur sur l'électrode arrière est suivie d'une étape de mise en présence du film précurseur avec au moins un chalcogénure d'un ou deux cations métalliques, de sorte à former, sur la face de l'électrode arrière opposée au substrat, un film sensiblement continu d'épaisseur comprise entre 10 et 350 nm, de préférence comprise entre 10 et 200 nm, de préférence encore comprise entre 10 et 100 nm, et préférentiellement comprise entre 10 et 50 nm, dit film anti court-circuit, à base d'un composé semi-conducteur de type p, ledit composé étant un chalcogénure d'au moins un cation métallique contenant du cuivre au degré d'oxydation +1. Ce film présente avantageusement des propriétés anti court-circuit particulièrement élevées.

Dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, le ou les chalcogénure(s) d'un ou deux cations métalliques sont choisis de sorte à obtenir un film anti court-circuit présentant l'une des compositions générales parmi les compositions générales (C) ou (D) :



où

Ch représente S ou Se ou (S_d ; Se_{4-d})

${}^1\text{X}^{+4}$ est choisi dans le groupe formé des cations du germanium (Ge), des cations du molybdène (Mo) et des cations du plomb (Pb), et

${}^2\text{X}^{+3}$ est choisi dans le groupe formé des cations du gallium (Ga),

des cations de l'indium (In) et des cations du molybdène (Mo),

d, f, g, h, v et w sont des nombres réels tels que :

$$m - 0,3 \leq f \leq m + 0,3, \text{ avec } m = 2 \text{ ou } 4$$

$$n - 0,3 \leq g \leq n + 0,3, \text{ avec } n = 0 \text{ ou } 1$$

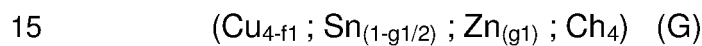
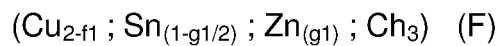
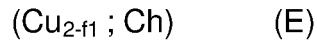
$$5 \quad p - 0,3 \leq h \leq p + 0,3, \text{ avec } p = 0 \text{ ou } 1$$

$$0 \leq v \leq 0,5$$

$$0 \leq w \leq 0,5$$

$$0 \leq d \leq 4$$

10 Par exemple, le ou les chalcogénure(s) d'un ou deux cations métalliques sont choisis de sorte à obtenir un film anti court-circuit présentant l'une des compositions générales parmi les compositions générales (E), (F) ou (G) :



où

Ch représente S ou Se ou (S_d ; Se_{4-d})

f1, g1 et d sont des nombres réels tels que :

$$0 \leq f1 \leq 1$$

$$20 \quad 0 \leq g1 \leq 0,5$$

$$0 \leq d \leq 4$$

25 Selon un premier type de variantes particulièrement préférées du procédé selon l'invention, la mise en présence du film précurseur avec au moins un chalcogénure d'un ou deux cations métalliques comprend le dépôt par voie liquide, sur le film précurseur de Cu_{2-i}S , à partir d'une dispersion aqueuse ou hydroalcoolique les contenant, avantageusement exempte de

solvants toxiques et/ou contraignants ou dangereux à manipuler, d'oligomères chalcogénures d'un ou deux cations métalliques choisis parmi les oligomères de formules générales (H) à (M) suivantes :

- 5 $(\text{Sn}_l\text{Ch}_k)^{(2k-4j)-}$ (H)
 $(^1\text{X}^{+4}_j\text{Ch}_k)^{(2k-4j)-}$ (I)
 $(^2\text{X}^{+3}_j\text{Ch}_k)^{(2k-3j)-}$ (J)
 $(\text{Sn}_l\text{Zn}_q\text{Ch}_r)^{(2r-4l-2q)-}$ (K)
 $(\text{Sn}_l^1\text{X}^{+4}_q\text{Ch}_r)^{(2r-4l-4q)-}$ (L)
 $(\text{Sn}_l^2\text{X}^{+3}_q\text{Ch}_r)^{(2r-4l-3q)-}$ (M)

10 où

Ch représente S ou Se ou (S_d ; Se_{4-d})

$^1\text{X}^{+4}$ est choisi dans le groupe formé des cations du germanium (Ge), des cations du molybdène (Mo) et des cations du plomb (Pb), et

15 $^2\text{X}^{+3}$ est choisi dans le groupe formé des cations du gallium (Ga), des cations de l'indium (In) et des cations du molybdène (Mo)

d, j, k, l, q et r représentent des nombres entiers tels que :

$$0 \leq d \leq 4$$

$$1 \leq j \leq 20$$

20 $1 \leq k \leq 2j+2$

$$1 \leq l \leq 4$$

$$1 \leq q \leq 4$$

$$1 \leq r \leq 2(l+q)$$

ou un de leurs mélanges.

25 Par l'expression « oligomères chalcogénures d'un ou deux cations métalliques », on entend un complexe hétérométallique chalcogénure, pouvant

comprendre jusqu'à 20 centres métalliques, chargé électriquement, soluble dans le solvant aqueux ou hydroalcoolique, à contre-ions de préférence ammonium (NH_4^+) et/ou sodium (Na^+). Préférentiellement, la concentration en oligomères à cation Na^+ est incorporée en très faible quantité. Le caractère

5 hétérométallique peut par exemple être mis en évidence par spectroscopie Raman ou par résonnance magnétique nucléaire (RMN) liquide du ^{119}Sn . Ces oligomères peuvent également être définis comme des clusters individualisés solubles.

Certains de tels oligomères de chalcogénures d'un ou deux cations

10 métalliques et leurs procédés de préparation sont notamment décrits dans le document de brevet FR 2 972 443.

Les oligomères à base d'anions sélénium peuvent quant à eux être préparés sous atmosphère inerte, à partir d'une solution aqueuse de $(\text{NH}_4)_2\text{Se}$, obtenue par attaque de Se métal dans une solution de NH_3 à une

15 concentration de 4 M et de la rongalite $\text{NaSO}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{H}$.

Ainsi, un procédé de fabrication des oligomères chalcogénures peut comporter les étapes suivantes :

- on prépare une solution, dite solution de chalcogénure, aqueuse ou hydroalcoolique, d'au moins un sulfure choisi dans le groupe formé de Na_2S ,

20 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Se}$, puis

- on réalise, sous air ou sous atmosphère inerte, au moins une étape d'addition d'une solution de sels de cations métalliques dans la solution de chalcogénure, de façon à former une solution de complexes de sulfures métalliques, dits oligomères chalcogénures de cations métalliques,

25 - et on laisse murir à température ambiante, le cas échéant sous atmosphère inerte.

Lorsque la dispersion desdits oligomères de chalcogénures d'un ou deux cations métalliques est du type hydroalcoolique, le co-solvant alcoolique est notamment l'éthanol, par exemple dans une quantité volumique inférieure à

30 66 %, de préférence inférieure à 50 %, et préférentiellement inférieure à 33 %,

par rapport au volume total de solvants.

Le dépôt par voie liquide, sur le film précurseur de $\text{Cu}_2\text{-iS}$, desdits oligomères chalcogénures d'un ou deux cations métalliques peut être réalisé par toute technique appropriée connue de l'homme du métier, telle que
5 l'enduction centrifuge, l'enduction par trempé, le coulage en bande, la pulvérisation, la sérigraphie, etc.

Des oligomères chalcogénures d'un ou deux cations métalliques particulièrement préférés selon l'invention sont individualisés, solubles et à contre-ion ammonium, et le cas échéant à contre-ion sodium en faible quantité,
10 appartenant à l'un des systèmes ci-après :

- système Sn-Ch : $(\text{SnCh}_3)^{2-}$, $(\text{Sn}_2\text{Ch}_6)^{4-}$, $(\text{Sn}_2\text{Ch}_5)^{2-}$, $(\text{Sn}_3\text{Ch}_7)^{2-}$, $(\text{Sn}_3\text{Ch}_8)^{4-}$, $(\text{Sn}_4\text{Ch}_{10})^{4-}$, $(\text{Sn}_5\text{Ch}_{12})^{4-}$, $(\text{Sn}_6\text{Ch}_{14})^{4-}$, $(\text{Sn}_7\text{Ch}_{16})^{4-}$, $(\text{Sn}_8\text{Ch}_{18})^{4-}$
- système Ge-Ch : $(\text{GeCh}_3)^{2-}$, $(\text{Ge}_2\text{Ch}_6)^{4-}$, $(\text{Ge}_2\text{Ch}_5)^{2-}$, $(\text{Ge}_3\text{Ch}_7)^{2-}$, $(\text{Ge}_3\text{Ch}_8)^{4-}$, $(\text{Ge}_4\text{Ch}_{10})^{4-}$, $(\text{Ge}_5\text{Ch}_{12})^{4-}$, $(\text{Ge}_6\text{Ch}_{14})^{4-}$, $(\text{Ge}_7\text{Ch}_{16})^{4-}$, $(\text{Ge}_8\text{Ch}_{18})^{4-}$
- 15 - système Ga-Ch : $(\text{GaCh}_2)^{-}$, $(\text{Ga}_2\text{Ch}_4)^{2-}$, $(\text{Ga}_8\text{Ch}_{14})^{4-}$, $(\text{Ga}_9\text{Ch}_{14})^{-}$, $(\text{Ga}_9\text{Ch}_{15})^{3-}$, $(\text{Ga}_{10}\text{Ch}_{17})^{4-}$, $(\text{Ga}_{20}\text{Ch}_{32})^{4-}$
- système Sn-Zn-Ch : $(\text{SnZnCh}_4)^{2-}$, $(\text{Sn}_2\text{ZnCh}_6)^{2-}$, $(\text{Sn}_2\text{ZnCh}_7)^{4-}$, $(\text{Sn}_3\text{ZnCh}_9)^{4-}$, $(\text{Sn}_{3.0}\text{Zn}_{1.0}\text{Ch}_8)^{2-}$, $(\text{Zn}_4\text{Sn}_4\text{S}_{17})^{10-}$ (dont un procédé de synthèse est décrit dans la publication de S. Dehnen et al., J Am Chem. Soc. 2003, 125, 6618-6619) ; pouvant contenir à l'état de traces : $(\text{SnCh}_3)^{2-}$, $(\text{Sn}_2\text{Ch}_5)^{2-}$,
20 $(\text{Sn}_3\text{Ch}_7)^{2-}$, $(\text{Sn}_3\text{Ch}_8)^{4-}$, $(\text{Sn}_4\text{Ch}_{10})^{4-}$,
- système Sn-Ge-Ch : $(\text{SnGeCh}_6)^{4-}$, $(\text{Ge}_3\text{SnCh}_{10})^{4-}$, $(\text{Ge}_2\text{Sn}_2\text{Ch}_{10})^{4-}$, $(\text{GeSn}_3\text{Ch}_{10})^{4-}$; pouvant contenir à l'état de traces : $(\text{SnCh}_3)^{2-}$, $(\text{Sn}_4\text{Ch}_{10})^{4-}$, $(\text{GeCh}_3)^{2-}$, $(\text{Ge}_4\text{Ch}_{10})^{4-}$
- 25 - système Sn-Ga-Ch : $(\text{SnGaCh}_5)^{3-}$, $(\text{Sn}_2\text{GaCh}_6)^{-}$, $(\text{Ga}_2\text{Sn}_2\text{Ch}_9)^{4-}$, $(\text{Ga}_2\text{Sn}_2\text{Ch}_{10})^{6-}$, $(\text{GaSn}_3\text{Ch}_{10})^{5-}$; pouvant contenir à l'état de traces : $(\text{GaCh}_2)^{-}$, $(\text{Ga}_2\text{Ch}_4)^{2-}$, $(\text{Ga}_4\text{Ch}_7)^{2-}$, $(\text{Ga}_4\text{Ch}_8)^{4-}$, $(\text{Ga}_4\text{Ch}_9)^{6-}$, $(\text{Sn}_4\text{Ch}_{10})$

ou un de leurs mélanges.

La composition de ces oligomères peut être identifiée par spectrométrie de masse.

Dans des modes de mise en œuvre préférés de l'invention, la dispersion d'oligomères chalcogénures d'un ou deux cations métalliques
5 comporte une concentration, exprimée en concentration totale en cations métalliques, d'au moins 0,05 M d'oligomères de formule générale (H) et/ou d'oligomères de formule générale (K).

De manière générale, la dispersion d'oligomères chalcogénures d'un ou deux cations métalliques comprend préférentiellement une concentration en
10 $(\text{NH}_4)_2\text{Ch}$ inférieure à 0,1 M, de préférence inférieure à 0,05 M, et une concentration en NH_4Cl inférieure à 0,05 M. Cette dispersion peut en outre contenir des colloïdes de ZnS et/ou ZnSe de taille inférieure à 10 nm à l'état de traces, et/ou un ou des agent(s) mouillant(s), tels que du Tween®, du Span ou du Triton®, en concentration inférieure à 0,5 % en poids.

Selon une caractéristique particulière de l'invention, la dispersion
15 d'oligomères chalcogénures d'un ou deux cations métalliques peut comporter en outre des oligomères de formule générale (L) et/ou des oligomères de formule générale (M), dans des concentrations telles que les rapports molaires en cations métalliques dans ladite dispersion sont tels que :

20 $^1\text{X}/(\text{Sn}+\text{Zn}) < 0,5$ et/ou $^2\text{X}/(\text{Sn}+\text{Zn}) < 0,5$.

Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, dans
lesquels le procédé est désigné par le terme « séquentiel », le dépôt sur le film précurseur de la dispersion aqueuse ou hydroalcoolique d'oligomères chalcogénures d'un ou deux cations métalliques est suivi des étapes
25 successives suivantes :

- séchage,
- formation du film anti court-circuit par traitement thermique, en particulier sous atmosphère inerte ou sous pression partielle de sélénium (Se) et à une température comprise entre 250 et 450 °C,

- et formation, sur une face du film anti court-circuit ainsi formé opposée au substrat, de la couche absorbante.

Dans un tel contexte d'un procédé séquentiel, il est tout à fait avantageux selon la présente invention que la concentration en oligomères chalcogénures d'un ou deux cations métalliques dans la dispersion, exprimée
5 par la concentration totale de cations métalliques, soit supérieure à 0,05 M, de préférence supérieure à 0,1 M, préférentiellement supérieure à 0,2 M, et préférentiellement encore supérieure à 0,3 M.

Dans d'autres modes de réalisation particuliers de l'invention, dans
10 lesquels le procédé est désigné par le terme « in situ », le dépôt sur le film précurseur de la dispersion aqueuse ou hydroalcoolique d'oligomères chalcogénures d'un ou deux cations métalliques est réalisé simultanément avec l'étape de dépôt par voie liquide des nanoparticules solides pour la formation de la couche absorbante. Les nanoparticules solides et les
15 oligomères chalcogénures d'un ou deux cations métalliques sont alors avantageusement contenus dans une seule et même dispersion aqueuse ou hydroalcoolique.

Dans un tel cadre, une dispersion hydroalcoolique peut notamment être du type eau-éthanol, eau-isopropanol ou eau-propanol.

20 Les oligomères chalcogénures d'un ou deux cations métalliques peuvent y être présents à l'état absorbé en surface des nanoparticules solides, ou dispersés au sein du solvant.

Dans des modes de mise en œuvre préférés de l'invention, la seule et même dispersion aqueuse ou hydroalcoolique comporte alors :

- 25 - une concentration en nanoparticules solides comprise entre 20 et 400 g/l, de préférence entre 50 et 300 g/l, et préférentiellement entre 60 et 200 g/l,
- et une concentration en oligomères chalcogénures d'un ou deux cations métalliques, exprimée en concentration totale en cations
30 métalliques, comprise entre 0,01 et 0,4 M, de préférence entre 0,01

et 0,3 M, et préférentiellement entre 0,025 et 0,2 M.

Cette dispersion peut le cas échéant contenir en outre les impuretés suivantes : $(\text{NH}_4)_2\text{Ch}$ à une concentration inférieure à 0,1 M, de préférence inférieure à 0,05 M ; NH_4Cl à une concentration inférieure à 0,05 M ; colloïdes
 5 de ZnS et/ou ZnSe de taille inférieure à 10 nm à l'état de traces ; un ou des agent(s) mouillant(s), tels que du Tween®, du Span ou du Triton®, en concentration inférieure à 0,5 % en poids.

Cette seule et même dispersion aqueuse ou hydroalcoolique comporte de préférence principalement, c'est-à-dire en tant qu'espèce en concentration
 10 majoritaire, des oligomères de formule générale (K) ci-avant, dans des proportions telles que la couche absorbante et le film anti court-circuit présentent des rapports molaires en cations métalliques tels que :

$$0,75 < \text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) < 1,2$$

$$\text{et } 0,8 < \text{Zn}/\text{Sn} < 1,4.$$

15 Dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, cette seule et même dispersion aqueuse ou hydroalcoolique comporte en outre des oligomères de formule générale (L) et/ou des oligomères de formule générale (M) ci-avant, dans des concentrations telles que les rapports molaires en cations métalliques dans ladite dispersion sont tels que :

20 ${}^1\text{X}/(\text{Sn}+\text{Zn}) < 0,5$ et/ou ${}^2\text{X}/(\text{Sn}+\text{Zn}) < 0,5.$

De manière générale, on met préférentiellement en œuvre des oligomères de chalcogénures d'un ou deux cations métalliques du système Sn-Zn-Ch et de haute pureté, développant une très forte interaction avec des surfaces de type Cu_{2-i}S . Cette forte interaction avec des surfaces de type
 25 Cu_{2-i}S minimise avantageusement les phénomènes néfastes d'auto-cristallisation d'oligomère sous forme de sels d'ammonium, pouvant se produire lors de la concentration de la dispersion d'oligomères et de nanoparticules solides dans le cadre du procédé in situ. En effet, la formation simultanée du film anti court-circuit et de la couche absorbante comprend de
 30 préférence, après dépôt à partir de la dispersion des oligomères et des

nanoparticules sur le film précurseur de Cu_{2-i}S , préalablement à l'étape de densification par frittage, une étape de concentration de la dispersion, usuellement par évaporation du ou des solvant(s).

La forte interaction oligomères / surface de type Cu_{2-i}S requise aux
5 dépens de la cristallisation peut être améliorée :

- par augmentation de la proportion d'oligomères dits mixtes, c'est-à-dire de deux cations métalliques, aux dépens de la quantité d'oligomères dits purs, constitués quant à eux d'un seul cation métallique ;

- et/ou par augmentation de la solubilité des oligomères, par exemple
10 par diminution de la force ionique de la dispersion ou par diminution de la taille des oligomères mixtes.

Ainsi, concernant la diminution de la force ionique du milieu, l'élimination des sels résiduels (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) peut être obtenue après l'étape de mélange d'une solution de chalcogénure et d'une solution de sels
15 métalliques, par des moyens classiques connus de l'homme du métier. On peut par exemple éliminer les sels résiduels par dialyse, par ultra ou nano-filtration ou par floculation des oligomères sous forme solide par addition d'un tiers solvant de type acétone ou par addition de NH_4Cl en concentration élevée, puis re-dispersion dans un milieu de très faible force ionique, par exemple dans une
20 solution aqueuse de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ à une concentration de 0,01 M.

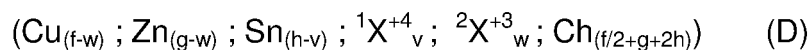
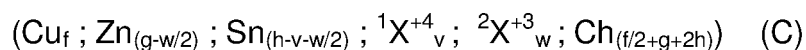
Concernant la diminution de taille des oligomères mixtes, celle-ci peut être réalisée en préparant une solution d'anions sulfures ou de sélénures à pH plus élevé, avec addition de NaOH ou de NH_3 . La quantité d'anions OH^- , ajoutée sous forme de NaOH ou de $\text{NH}_3(\text{NH}_4\text{OH})$, peut ainsi varier entre des
25 valeurs de rapport molaire $\text{OH}^-/\text{cations métalliques}$ comprises entre 0 et 8.

Selon un deuxième type de variantes du procédé selon l'invention, la mise en présence du film précurseur de Cu_{2-i}S avec au moins un chalcogénure d'un ou deux cations métalliques comprend le dépôt par voie chimique, selon une technique classique en elle-même, sur le film précurseur de Cu_{2-i}S , d'un
30 film continu, d'épaisseur comprise entre 5 et 200 nm, de préférence entre 5 et

100 nm, préférentiellement entre 5 et 20 nm, de SnS_t , où t est un nombre réel compris entre 1 et 2, le cas échéant suivi du dépôt sur ce dernier, toujours par voie chimique, d'un film continu, d'épaisseur comprise entre 5 et 200 nm, de préférence entre 5 et 100 nm, et préférentiellement entre 5 et 20 nm, de ZnS.

- 5 Autrement, l'étape de dépôt par voie chimique du film précurseur de Cu_{2-x}S peut être précédée d'une étape de dépôt par voie chimique, sur l'électrode arrière, d'un film continu, d'épaisseur comprise entre 5 et 200 nm, de préférence entre 5 et 100 nm, et préférentiellement entre 5 et 20 nm, de SnS_t , où t est compris entre 1 et 2, et suivie d'une étape de dépôt par voie
 10 chimique d'un film continu, d'épaisseur comprise entre 5 et 200 nm, de préférence entre 5 et 100 nm, et préférentiellement entre 5 et 20 nm, de ZnS.

- Selon un quatrième aspect, l'invention concerne un sous-ensemble pour cellule photovoltaïque, pouvant être mis en œuvre pour la fabrication, par un procédé répondant à l'une ou plusieurs des caractéristiques ci-avant, d'un
 15 ensemble pour cellule photovoltaïque répondant à l'une ou plusieurs des caractéristiques ci-avant. Ce sous ensemble comporte un substrat non métallique, préférentiellement en verre ; une couche électriquement conductrice, par exemple en molybdène, dite électrode arrière, s'étendant sur une surface du substrat ; et un film continu, dit film anti court-circuit, s'étendant
 20 sur la face de ladite électrode arrière opposée audit substrat, d'épaisseur comprise entre 10 et 200 nm, présentant l'une des compositions générales parmi les compositions générales (C) ou (D) :



- 25 où

Ch représente S ou Se ou $(\text{S}_d ; \text{Se}_{4-d})$

${}^1\text{X}^{+4}$ est choisi dans le groupe formé des cations du germanium (Ge), des cations du molybdène (Mo) et des cations du plomb (Pb), et

${}^2X^{+3}$ est choisi dans le groupe formé des cations du gallium (Ga), des cations de l'indium (In) et des cations du molybdène (Mo),

d, f, g, h, v et w sont des nombres réels tels que :

$$m - 0,3 \leq f \leq m + 0,3, \text{ avec } m = 2 \text{ ou } 4$$

$$5 \quad n - 0,3 \leq g \leq n + 0,3, \text{ avec } n = 0 \text{ ou } 1$$

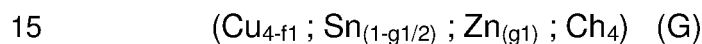
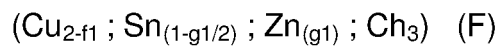
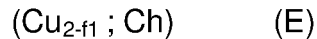
$$p - 0,3 \leq h \leq p + 0,3, \text{ avec } p = 0 \text{ ou } 1$$

$$0 \leq v \leq 0,5$$

$$0 \leq w \leq 0,5$$

$$0 \leq d \leq 4$$

10 Le film anti court-circuit, s'étendant sur la face de l'électrode arrière opposée au substrat, présente par exemple l'une des compositions générales parmi les compositions générales (E), (F) ou (G) :



où

Ch représente S ou Se ou (S_d ; Se_{4-d})

f1, g1 et d sont des nombres réels tels que :

$$0 \leq f1 \leq 1$$

$$20 \quad 0 \leq g1 \leq 0,5$$

$$0 \leq d \leq 4$$

Préférentiellement, dans un tel sous-ensemble, l'épaisseur du film anti court-circuit est comprise entre 10 et 100 nm, de préférence entre 10 et 50 nm.

25 Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, le film anti court-circuit présente la composition $Cu_{2-i}S$, où i est un nombre réel compris entre 0 et 1.

Un tel sous-ensemble est susceptible d'être obtenu par un procédé comportant une étape d'immersion du substrat recouvert par l'électrode arrière dans un bain chimique contenant du cuivre à l'état d'oxydation +2, conformément à l'une, de préférence plusieurs, des caractéristiques suivantes :

- 5 - le bain chimique comprend une concentration en ammoniacque inférieure à 4 M,
- ledit bain chimique comprend une concentration en hydroxyde de sodium (NaOH) inférieure à 0,2 M,
- l'immersion est réalisée à une température comprise entre 18 et
- 10 25 °C,
- l'immersion est réalisée pendant une durée comprise entre 1 et 15 minutes.

Un procédé de fabrication d'un tel sous-ensemble comprend ainsi préférentiellement des étapes successives de formation d'une couche

15 électriquement conductrice, dite électrode arrière, sur une surface d'un substrat non métallique, préférentiellement en verre, puis de dépôt par voie chimique, sur la face de l'électrode arrière opposée au substrat, d'un film continu de Cu_{2-i}S , où i est un nombre réel compris entre 0 et 1, d'épaisseur telle que décrite ci-avant, et préférentiellement selon les conditions énoncées ci-dessus.

20 Ces étapes peuvent le cas échéant être suivies du dépôt par voie liquide sur le film de Cu_{2-i}S ainsi obtenu, à partir d'une dispersion aqueuse ou hydroalcoolique les contenant, d'oligomères chalcogénures d'un ou deux cations métalliques choisis parmi les oligomères de formule générale (H) à (M) définies ci-avant, ou un de leurs mélanges.

25 La concentration en oligomères chalcogénures d'un ou deux cations métalliques dans la dispersion, exprimée par la concentration totale de cations métalliques, est alors de préférence supérieure à 0,05 M, de préférence supérieure à 0,1 M, préférentiellement supérieure à 0,2 M, et préférentiellement encore supérieure à 0,3 M.

Dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, une telle dispersion comporte de préférence une concentration, exprimée en concentration totale en cations métalliques, d'au moins 0,05 M d'oligomères de formule générale (H) et/ou d'oligomères de formule générale (K).

- 5 Elle peut en outre comporter des oligomères de formule générale (L) et/ou des oligomères de formule générale (M), dans des concentrations telles que les rapports molaires en cations métalliques dans ladite dispersion sont tels que :

$$^1X/(Sn+Zn) < 0,5 \text{ et/ou } ^2X/(Sn+Zn) < 0,5.$$

- 10 Le procédé peut comporter ensuite une étape de séchage, puis de formation du film final par traitement thermique, comme exposé ci-avant.

Autrement, l'étape de dépôt par voie chimique, sur la face de l'électrode arrière opposée au substrat, d'un film continu de $Cu_{2-t}S$, peut être suivie du dépôt par voie chimique, sur ce film de $Cu_{2-t}S$, d'un film continu de SnS_t , où t est un nombre réel compris entre 1 et 2, d'épaisseur comprise entre 5 et 200 nm, de préférence entre 5 et 100 nm, préférentiellement entre 5 et 20 nm, le cas échéant suivi du dépôt par voie chimique d'un film continu de ZnS , d'épaisseur comprise entre 5 et 200 nm, de préférence entre 5 et 100 nm, et préférentiellement entre 5 et 20 nm.

- 20 Dans d'autres variantes, l'étape de dépôt par voie chimique, sur la face de l'électrode arrière opposée au substrat, d'un film continu de $Cu_{2-t}S$, peut être précédée d'une étape de dépôt par voie chimique, sur l'électrode arrière, d'un film continu, d'épaisseur comprise entre 5 et 200 nm, de préférence entre 5 et 100 nm, et préférentiellement entre 5 et 20 nm, de SnS_t ,
25 où t est compris entre 1 et 2, et suivie d'une étape de dépôt par voie chimique d'un film continu, d'épaisseur comprise entre 5 et 200 nm, de préférence entre 5 et 100 nm, et préférentiellement entre 5 et 20 nm, de ZnS .

L'invention sera maintenant plus précisément décrite dans le cadre de modes de réalisation particuliers ci-après, fournis à simple titre illustratif et
30 nullement limitatifs de l'invention.

EXEMPLE 1 - Procédé de type « in situ ».

Dans cet exemple, il est réalisé schématiquement :

- 5 - la formation d'un film de Cu_2S sur une électrode arrière de molybdène (Mo) déposée sur un substrat en verre,
- la préparation de nanoparticules de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ telles que (Cu : Zn : Sn) = (2 : 1 : 1), par voie solvothermale,
- la modification de surface de ces nanoparticules par des ions S^{2-} ,
- 10 - la préparation d'oligomères chalcogénures de deux cations métalliques de composition $(\text{Sn}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{S}_2)^{\text{t}}$ en milieu réactionnel à une concentration de 0,10 M en cations métalliques,
- la purification de ces oligomères par floculation par NH_4Cl 5 M et redispersion dans du $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ à 0,01 M,
- 15 - la mise en forme par enduction par trempé d'un film sur le substrat verre/Mo à partir d'une dispersion aqueuse contenant les nanoparticules et les oligomères.

Etape 1 : Préparation du film précurseur de Cu_2S sur l'électrode arrière

Des substrats verre/Mo classiquement utilisés pour la confection de cellules photovoltaïques à couches minces de type $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ sont préparés
 20 suivant une procédure classiquement utilisée : lavage en milieu ammoniacal 1 M pendant 2 min, rinçage abondant à l'eau distillée et séchage sous air comprimé.

Afin d'obtenir un dépôt chimique d'un film ultramince et continu de Cu_2S sur la couche de molybdène, on prépare les diverses solutions
 25 suivantes :

*une solution A obtenue à partir des solutions suivantes et que l'on maintient à 21 °C :

- 10 ml de solution aqueuse de Cu(II)Cl_2 à 0,5 M en Cu(II),

- 5 ml de solution de triéthanolamine à 3,7 M.
- 16 ml de solution de NH_3 à 5 M
- 63 ml H_2O

*une solution B constituée de 6 ml de solution de Thiourée 1 M

5 Dans un bécher, on mélange de manière instantanée les solutions A et B. La solution ainsi obtenue possède les rapports molaires suivants ($\text{Cu} : \text{Tu} : \text{TEA} : \text{NH}_3 : \text{NaOH}$) = (5 : 6 : 18,5 : 80 : 0). On plonge ensuite le substrat verre/Mo préalablement prétraité comme indiqué ci-dessus dans la solution que l'on met sous faible agitation.

10 Au bout de 5 min, le substrat verre/Mo/ Cu_2S ainsi obtenu est retiré de la solution, lavé immédiatement par agitation manuelle dans un premier bain d'eau déminéralisée pendant 1 min, puis transféré pour un second lavage dans un deuxième solution d'eau déminéralisée pendant 2 min, de nouveau transféré dans une troisième solution d'eau déminéralisée et agité pendant
15 3 min, et enfin lavé dans une solution d'éthanol pendant 2 min puis séché à l'air libre.

Etape 2 : Préparation de la solution d'oligomères purifiée

37,15 ml d'une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ à 20 % ($d = 1,1, 3,23 \text{ M}$) sont complétés par de l'eau déminéralisée jusqu'à obtenir un volume final de
20 100 ml. La concentration de la solution d'anions sulfure ainsi obtenue est égale à 2,4 M en S^{2-} .

Une solution de sels métalliques est obtenue par dissolution de 1,36 g de ZnCl_2 (10 mmoles de Zn) et de 3,5 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10 mmoles de Sn) dans 80 ml de HCl 0,04 M. On complète la solution par de l'eau déminéralisée
25 jusqu'à un volume de 100 ml. La solution de sels métallique possède une concentration de 0,10 M en Zn^{2+} et de 0,10 M en Sn^{4+} .

On réalise de manière instantanée et à température ambiante l'addition de la solution de sels métalliques dans la solution d'anions sulfure. Le rapport $\text{S}^{2-}/(\text{Zn}^{2+} + \text{Sn}^{4+})$ est égal à 6, et la concentration totale en cations

métalliques est $(\text{Zn}^{2+} + \text{Sn}^{4+}) = 0,1 \text{ M}$. La solution est laissée sous agitation pendant 2 heures jusqu'à obtention d'une solution de coloration jaune vert limpide à l'œil.

Par spectrométrie de masse effectuée sur un aliquot de cette solution, on met en évidence les divers fragments suivants caractérisés par des valeurs de m/z = 216 (SnS_3H^-) ; 313 (SnZnS_4H^-) ; 398 ($\text{Sn}_2\text{S}_5\text{H}^-$) ; 496,5 ($\text{Sn}_2\text{ZnS}_6\text{H}^-$) ; 532 ($\text{Sn}_2\text{ZnS}_7\text{H}_3^-$) ; 580,5 ($\text{Sn}_3\text{S}_7\text{H}^-$) ; 616,5 ($\text{Sn}_3\text{S}_8\text{H}_3^-$) ; 678,4 ($\text{Sn}_{3,0} \text{Zn}_{1,0} \text{S}_8 \text{H}^-$) ; 714,4 ($\text{Sn}_3\text{ZnS}_9\text{H}_3^-$) ; 798 ($\text{Sn}_4\text{S}_{10}\text{H}_3^-$).

Afin de purifier la solution des sels NH_4Cl et $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ formés lors de la synthèse des oligomères, la floculation des oligomères est obtenue par addition de 50 ml de solution de NH_4Cl 5 M. On laisse sous agitation pendant 30 min et au repos une nuit. Après élimination du surnageant liquide par soutirage puis centrifugation à 4500 tours/min, on recueille un solide que l'on re-disperse dans 16 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 0,01 M, puis que l'on dilue à 40 ml par de l'eau déminéralisée. La dispersion obtenue est limpide à l'œil et contient les oligomères purifiés.

Etape 3 : Synthèse de nanoparticules de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ par voie solvothermale

On verse dans un bécher contenant 200 cm^3 d'éthylène glycol :

1,534 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PM = 170,5 g, soit 9 mmoles de Cu)

0,614 g de ZnCl_2 (PM = 136,4 g, soit 4,5 mmoles de Zn)

1,577 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PM = 350,5 g, soit 4,5 mmoles de Sn)

Le mélange est mis sous agitation pendant environ 20 min à température ambiante jusqu'à obtenir la dissolution complète des sels métalliques. Puis on additionne 3,42 g de thiourée $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, (PM = 76,1 g, soit 45 mmoles) On laisse sous agitation 10 min à température ambiante. On additionne ensuite sous agitation et à température ambiante, 3,645 ml de TMAOH 5 % dans MeOH, $d = 0,9$, PM = 91,15 g, soit 9 mM, et on laisse sous

agitation 30 min. On complète à 300 ml par de l'éthylène glycol et le mélange est laissé sous agitation pendant 20 min.

Le mélange réactionnel de composition molaire (Cu : Zn : Sn : S : OH) = (2 : 1 : 1 : 10 : 2) est versé dans un creuset en téflon, puis transféré dans un autoclave non agité (bombe de Parr) et ensuite introduit dans une étuve
5 préalablement mise en température de 200 °C. Le mélange réactionnel est laissé pendant 16 heures à 200 °C. L'autoclave est refroidi par refroidissement naturel à la température ambiante.

La séparation eaux mères – précipité solide est effectuée par
10 centrifugation à 1720 g pendant 20 min et le solide est récupéré. Il est ensuite lavé par addition de 300 ml d'eau, la solution est mise sous agitation 10 min et le solide est recueilli par centrifugation à 1720 g pendant 20 min et élimination du surnageant. On répète à nouveau cette opération de lavage trois fois.

L'opération de synthèse de nanoparticules décrite ci-dessus est
15 répétée trois fois.

Etape 4 : Modification de surface, broyage du précipité, sélection des fines particules et obtention de la dispersion concentrée comprenant les oligomères et les nanoparticules.

Les culots solides lavés humides sont alors regroupés et mis en
20 contact avec 10 ml de solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ concentrée à 20 %. La suspension concentrée ainsi obtenue est mise sous agitation à température ambiante pendant 3 heures. Cette opération a pour but d'effectuer une première substitution (pré-échange) entre les espèces de type thiourée issues de la synthèse des nanoparticules et localisées en surface des nanoparticules avec
25 des motifs S^{2-} . On dilue alors à 100 ml par de l'eau déminéralisée et on laisse agiter pendant 1 heure. Les impuretés ainsi diluées dans le surnageant sont séparées par centrifugation à 3500 tours/min (1720 g) pendant 20 min. Le solide récupéré est lavé par repulpage à 900 ml par de l'eau déminéralisée et centrifugation à 1720 g. On répète cette opération deux fois, la troisième
30 opération de lavage étant réalisée avec un repulpage à l'éthanol. Après

centrifugation à 1720 g pendant 20 min, on additionne 10 ml d'éthanol et le solide est broyé dans un broyeur Attritor en présence de 32 g de billes de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ de granulométrie 0,3 nm pendant 4 heures.

Après 4 heures de broyage, on ré-additionne 10 ml d'éthanol et on
5 continue le broyage pendant 4 heures.

A la fin du broyage, la suspension de solide broyé est diluée dans l'éthanol en présence des billes de broyage. La suspension de solide broyé est séparée des billes de broyage par filtration et on récupère 400 ml de dispersion éthanolique contenant le solide broyé.

Après récupération du solide par centrifugation, on réalise de nouveau
10 une opération d'échange des impuretés de surface par des anions S^{2-} en contactant le culot précédemment obtenu par 90 ml de solution concentrée $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ obtenue par dilution de 30 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ à 20 % par 60 ml d'eau déminéralisée. Après huit heures de contact, la dispersion est volumée à
15 400 ml par de l'eau déminéralisée.

Deux premières opérations de lavage à l'éthanol sont alors réalisées par repulpage à 400 ml et centrifugation à 1720 g. La dispersion est ensuite concentrée par une première centrifugation et redispersion du solide récupéré dans un volume final de 90 ml par de l'éthanol. Après une nouvelle
20 centrifugation, on réalise le repulpage par 40 ml d'éthanol. La sélection des fines particules est alors réalisée par centrifugation à 3000 tours/min (1600 g) pendant 10 minutes. Le surnageant contenant les fines particules de l'invention est repris par ultracentrifugation à 16000 tours/min (15000 g) et re-dilué à un volume final de 24 ml par la solution aqueuse d'oligomères précédemment
25 synthétisée et purifiée. La dispersion est alors dosée à 110 g/l en $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

L'examen au microscope électronique à transmission de la dispersion est effectué après passage aux ultrasons, dépôt et séchage sur une membrane. On met en évidence la présence de nanoparticules individualisées sous forme d'agrégats de taille d'environ 180 nm, ces agrégats étant constitués
30 de cristallites primaires d'environ 7 nm.

Après séchage par évaporation d'une fraction de la dispersion, le diffractogramme aux rayons X montre un ensemble de raies attribuables à la structure $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

5 Etape 5 : Dépôt d'un film à partir de la dispersion contenant les oligomères et les nanoparticules de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Le dépôt est réalisé à partir de la dispersion précédemment préparée contenant les oligomères (milieu de synthèse de composition $\text{Sn}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{S}_2$)^t) et les nanoparticules $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, par trempé (ou dip-coating). Le trempé est réalisé sur le substrat verre/Mo revêtu de Cu_2S par immersion du substrat dans la dispersion contenant les oligomères et les nanoparticules. Une première opération de trempé est effectuée à une vitesse de retrait de 50 mm/min et le film est laissé à évaporer sous air et à température ambiante. Après séchage du film, on effectue une deuxième opération de trempé dans des conditions identiques.

15 L'examen au microscope optique (grossissement x300) et au microscope à balayage (grossissement x1000 et x3000) montre un film globalement sans fissures.

L'analyse chimique du film est effectuée par spectroscopie de dispersion d'énergie à l'aide d'un microscope électronique à balayage (EDS-MEB). L'analyse effectuée à un grossissement x2000 et après une moyenne de 5 analyses sur plusieurs zones sélectionnées de manière statistique, on détermine une composition chimique possédant des rapports $\text{Zn/Cu} = 1,16$ et $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0,79$.

25 Etape 6 : Formation in situ du film continu anti court-circuit et de la couche absorbante

Le film en cru ainsi obtenu est mis à densifier sous une atmosphère de Sélénium (Se) dans un four à vitesse de montée en température ultra rapide (Four Annealsys AS One). L'ensemble substrat verre/électrode Mo/ film en cru est inséré dans un suscepteur en graphite, et placé dans une cavité comprenant une encoche située à environ 1 cm et contenant 2 g de Se en

poudre. Le profil thermique de température comprend une montée en température de 1 min et un palier à 550 °C pendant 15 min. Le frittage est réalisé sous atmosphère inerte d'argon et sous pression partielle de Se importante, obtenue après réglage de la pression au sein de la zone utile du four à 0,8 bar. Ce frittage est ensuite réalisé en régime statique, c'est-à-dire en enceinte fermée pré réglée à 0,8 bar sans balayage de gaz.

Etape 7 : Formation d'une cellule photovoltaïque

Après frittage, l'ensemble ainsi obtenu est complété par une couche tampon réalisée par dépôt par voie chimique sur la couche absorbante d'une fine couche de CdS d'environ 60 nm. Une couche transparente de ZnO de 100 nm est ensuite déposée, puis une électrode de 130 nm en ITO (oxyde conducteur transparent d'indium et d'étain).

Analyse de la cellule obtenue

Le spectre de diffraction des rayons X montre des raies parfaitement visibles (112) et (220/024) de la structure $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Les raies attribuables au Mo et un léger pic large attribuable à MoSe_2 sont également observables. Sur le spectre Raman enregistré sur le film fritté, on peut observer une raie principale à 196 cm^{-1} et un léger massif centré vers 323 cm^{-1} , attribuables respectivement à $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, et à $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Un examen préliminaire des cellules est réalisé par microscopie optique. En effet, sous microscope optique, les régions non recouvertes par la couche absorbante présentent le molybdène nu et sont des zones brillantes de taille variable, généralement inférieures à $10 \mu\text{m}$. On peut ainsi évaluer le pourcentage en surface de ces zones, dénommées S_{Mo} .

Dans un deuxième stade, on évalue le pourcentage de surface recouverte d'une couche ultrafine continue du semiconducteur de type p (film anti court-circuit). Cette surface, dite $S_{\text{film continu}}$, est évaluée au profilomètre optique interférométrique. Les domaines à faible épaisseur de couche absorbante ($< 0,5 \mu\text{m}$) et protégés par la couche ultrafine sont caractérisables

par un dénivelé d'épaisseur important. Le rapport $S_{\text{film continu}}/(S_{\text{film continu}}+S_{\text{Mo}})$ ainsi déterminé est de l'ordre de 35%.

La nature du composé chimique de la couche ultrafine peut être déterminée à l'aide d'un spectroscope microRaman équipé d'un microscope optique, par analyse des défauts de plus grande surface ($> 3 \mu\text{m}$) précédemment localisés au profilomètre. Ces défauts sont facilement repérables par visualisation optique, une focalisation de l'image étant nécessaire en fonction de la profondeur du film. L'analyse Raman sur la zone de plus faible épaisseur indique un signal correspondant à $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

La présence du film continu anti court-circuit est mise en évidence par microscopie à transmission très haute résolution ou par microscope électronique à balayage équipé d'un fusil à électrons (MEB-FEG). Sur différentes coupes transversales de la cellule dans les zones à très faible épaisseur ($< 0,3 \mu\text{m}$) précédemment repérées, et dans les zones de non-recouvrement de l'électrode en Mo par la couche absorbante d'épaisseur 1,5 à 3 μm , on met en évidence la présence d'un film continu ultramince d'épaisseur assez homogène, inférieure à 100 nm.

EXEMPLE 2 - Procédé de type « in situ ».

Dans cet exemple, il est réalisé schématiquement :

- la formation d'un film de Cu_2S sur une électrode arrière en Mo déposée sur un substrat en verre,
- la préparation de nanoparticules de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ par voie en sels fondus,
- la modification de surface de ces particules par des ions S^{2-} ,
- la préparation d'oligomères chalcogénures de deux cations métalliques de composition $(\text{Sn}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{S}_z)^{t-}$ en milieu réactionnel à une concentration de 0,10 M en cations métalliques,

- la purification de ces oligomères par floculation par NH_4Cl 5 M et redispersion dans $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ à 0,01 M,
- la mise en forme par enduction par trempé d'un film sur le substrat verre/Mo à partir d'une dispersion aqueuse contenant les nanoparticules et les oligomères.

Etape 1 : Préparation du film précurseur de Cu_2S sur électrode arrière

On reprend les conditions de l'Exemple 1, excepté que la solution A est réalisée à partir d'une solution d'ammoniaque 3,125 M au lieu d'une solution d'ammoniaque 5 M.

Etape 2 : Obtention de la solution d'oligomères (milieu réactionnel de composition $(\text{Sn}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{S}_2)^{4-}$) purifiée en sels résiduels très basique

Dans un bécher, on additionne successivement 55,72 ml d'une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ à 20 % ($d = 1,1, 3,23 \text{ M}$) et 30 ml d'une solution NaOH 4 M, puis on complète par de l'eau déminéralisée jusqu'à obtenir un volume final de 100 ml. La concentration de la solution d'anions sulfure est égale à 1,8 M en S^{2-}

Une solution de sels métalliques est obtenue par dissolution de 2,04 g de ZnCl_2 (15 mmol de Zn) et de 5,25 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15 mmol de Sn) dans 80 ml d' HCl 0,04 M. On complète la solution par de l'eau déminéralisée jusqu'à un volume de 100 ml. La solution de sels métallique possède une concentration de 0,15 M en Zn^{2+} et de 0,15 M en Sn^{4+}

On réalise de manière instantanée et à température ambiante l'addition de la solution de sels métalliques dans la solution d'anions sulfures. Le mélange possède un rapport $\text{S}^{2-}/(\text{Zn}^{2+} + \text{Sn}^{4+}) = 6$, un rapport $\text{OH}/(\text{Zn}^{2+} + \text{Sn}^{4+}) = 4$ et une concentration totale en cations métalliques $(\text{Zn}^{2+} + \text{Sn}^{4+}) = 0,15 \text{ M}$. La solution est laissée sous agitation pendant 2 heures jusqu'à obtention d'une solution de coloration jaune vert limpide à l'œil.

Afin de purifier la solution des sels NH_4Cl et $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ formés lors de la synthèse des oligomères, la floculation des oligomères est obtenue par

addition de 150 ml de solution de NH_4Cl à 5 M. On laisse sous agitation pendant 30 min et au repos une nuit. Après élimination du surnageant liquide par soutirage puis centrifugation à 4500 tours/min, on recueille 1,3 g de solide humide que l'on re-disperse dans 11 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 0,01M, puis la solution est
 5 diluée à 40 ml par de l'eau déminéralisée. La dispersion obtenue est limpide à l'œil et contient les oligomères (milieu réactionnel $(\text{Sn}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{S}_2)^{t-}$) purifiés conformes à un mode de réalisation de l'invention.

Etape 3 : Synthèse des nanoparticules de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ par voie sels fondus

10 On prépare une composition de poudres comprenant 0,809 g $\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PM = 98,9 g, soit 8,18 mmoles de Cu), 0,465 g ZnCl_2 (PM = 136,6 g, soit 3,41 mmoles de Zn), 1,19 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PM = 350,58 g, soit 3,41 mmoles de Sn). On dissout cette composition de poudres dans 20 ml d'éthanol. Cette solution éthanolique est alors évaporée dans évaporateur rotatif à 60 °C sous
 15 vide primaire jusqu'à l'obtention d'une pâte visqueuse. On additionne alors à température ambiante : 4,97 g KSCN solide (PM = 97,18 g, soit 51,15 mmoles de KSCN). On place cette pâte visqueuse dans un mélangeur (Analog Vortex mixer, VWR®) de façon à former un mélange homogène présentant des proportions molaires $(\text{Cu} : \text{Sn} : \text{Zn} : \text{S}) = (2,4 : 1 : 1 : 15)$. La pâte obtenue est
 20 transférée dans un creuset en pyrex, puis l'ensemble est placé dans un réacteur en pyrex permettant un traitement thermique sous atmosphère contrôlée. Le traitement thermique est réalisé à 400 °C, pendant 16 h sous azote avec une montée en température de 6 heures. Après refroidissement, et afin de dissoudre le KSCN en excès, 200 ml d'eau sont additionnés au
 25 mélange solide. La dispersion est traitée sous ultrasons pendant 60 min. Le précipité solide est récupéré par centrifugation à 3500 tours/min (1700 g) durant 20 min puis repris par 200 ml d'éthanol. On centrifuge de nouveau à 3500 tours/min (1700 g) pendant 20 min et on récupère un précipité de coloration noire.

30 On reproduit quatre fois à l'identique la synthèse décrite ci-dessus et on collecte les cinq précipités obtenus.

Etape 4 : Broyage et lavage du précipité, sélection des fines particules.

20 g de poudre humide (contenant l'équivalent de 9 g de poudre après séchage à température ambiante) synthétisée comme décrit précédemment sont mis à broyer en broyeur Attritor à l'aide de 60 g de billes en $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ de
 5 taille 0,3 mm et de 20 ml d'éthanol. Le broyage est réalisé pendant 5 heures. La séparation de la suspension des billes de broyage est obtenue par post-lavage des billes par de l'éthanol et filtration sur tamis. Le volume final de suspension éthanolique contenant le produit broyé recueillie est de 1500 ml.

La dispersion est centrifugée à 4250 tours/min (1470 g). On élimine la
 10 phase surnageante liquide et le solide est redispersé dans 1500 ml d'éthanol. La suspension aqueuse est mise sous agitation et passée aux ultrasons pendant 5 min.

La dispersion est centrifugée à 3500 tours/min (1700 g) pendant 20 min. Le surnageant limpide est éliminé et on redisperse à nouveau le solide
 15 dans 500 ml d'éthanol. La suspension aqueuse est mise sous agitation et passée aux ultrasons pendant 5 min.

La dispersion est centrifugée à 16000 tours/min (15000 g) pendant 20 min. On recueille un culot solide humide.

Etape 5 : Modification de surface, broyage du précipité, sélection des
 20 fines particules et obtention de la dispersion concentrée comprenant les oligomères et les nanoparticules

L'élimination des anions de type SCN^- présents en surface des nanoparticules synthétisées en milieu KSCN est réalisée par mise en contact du culot solide humide (contenant l'équivalent de 9 g de poudre après séchage
 25 à température ambiante) synthétisé comme précédemment avec 12,85 ml de solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ à 2,43 M. Après homogénéisation de la pâte formée, une diminution de la viscosité est obtenue après addition de 12,85 ml d'eau déminéralisée. La dispersion ainsi obtenue est mise sous agitation pendant une nuit. La modification de surface est ainsi réalisée à un rapport molaire $\text{S}^{2-}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4 = 2$. Le solide est ensuite récupéré par centrifugation à
 30

4500 tours/min pendant 20 min. Un lavage du solide est alors effectué dans l'éthanol par repulpage à 25 ml et centrifugation à 16000 tours/min pendant 20 min. On repulpe de nouveau le culot solide dans 25 ml d'éthanol et on effectue une sélection des fines particules par centrifugation à 3500 tours/min.

- 5 Le surnageant colloïdal récupéré contient les fines particules.

Les fines particules sélectionnées sont récupérées par ultracentrifugation à 16000 tours/min et re dispersées dans 30 ml de dispersion d'oligomères précédemment décrite.

- 10 Etape 6 : Dépôt d'un film à partir de la dispersion contenant les oligomères (milieu réactionnel de composition $(\text{Sn}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{S}_z)^{t-}$) et les nanoparticules de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

- La formation du film ultramince continu anti court-circuit et du film absorbant de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ est réalisée à partir de la dispersion précédemment préparée contenant les oligomères $(\text{Sn}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{S}_z)^{t-}$ et les nanoparticules $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, comme décrit dans l'Exemple 1, par trempé ou dip-coating.
- 15

- Le trempé est réalisé sur le substrat verre/Mo revêtu de Cu_2S par immersion du substrat dans la dispersion contenant les oligomères et les nanoparticules. Une première opération de trempé est effectuée à une vitesse de retrait de 50 mm/min et le film est laissé à évaporer sous air et à température ambiante. Après séchage du film, on effectue une deuxième opération de trempé dans des conditions identiques.
- 20

- L'analyse chimique du film est effectuée par spectroscopie de dispersion d'énergie à l'aide d'un microscope électronique à balayage (EDS-MEB). L'analyse est effectuée à un grossissement x2000 et après moyenne de 5 analyses sur plusieurs zones sélectionnées de manière statistique, on détermine une composition chimique possédant des rapports $\text{Zn/Cu} = 1,10$ et $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0,85$.
- 25

- Etape 7 : Formation in situ du film continu anti court-circuit et de la couche absorbante, réalisation de la cellule photovoltaïque complète et caractérisation
- 30

Le frittage du film, les étapes de dépôt de la couche tampon, de la couche de ZnO et de l'électrode ITO complétant la cellule sont effectuées comme décrit dans l'Exemple 1.

Par analyse au microscope optique et au microscope électronique à balayage, on détermine un rapport $S_{\text{film continu}}/(S_{\text{film continu}}+S_{\text{Mo}})$ de l'ordre de 36 %.

EXEMPLE 3 - Procédé du type « séquentiel »

Dans cet exemple, il est réalisé schématiquement :

- 10 - la formation d'un film de Cu_2S sur une électrode arrière de Mo déposée sur un substrat en verre,
- la préparation de nanoparticules de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ par voie solvothermale,
- la modification de surface de ces nanoparticules par des ions S^{2-} ,
- 15 - la préparation d'oligomères chalcogénures de deux cations métalliques à partir de milieux réactionnels de composition $(\text{Sn}_{0.33}\text{Zn}_{0.66}\text{S}_2)^{+}$ et $(\text{Sn}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{S}_2)^{+}$ à une concentration de 0,10 M en cations métalliques,
- la purification de ces oligomères par floculation par NH_4Cl 5 M et
- 20 redispersion dans $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 0,01 M,
- le dépôt d'une couche de ces oligomères mixtes et la formation d'une couche ultramine anti-court-circuit par traitement thermique,
- la mise en forme par enduction par trempé de la couche absorbante $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sur le film anti court-circuit à partir de dispersions
- 25 éthanoliques des nanoparticules, et la densification par frittage.

Etape 1 : Elaboration de la dispersion éthanolique de nanoparticules de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, stabilisée par des anions S^{2-}

On verse dans un bécher contenant 200 ml d'éthylène glycol :

1,534 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PM = 170,5 g, soit 9 mmoles de Cu)

0,8 g de ZnCl_2 (PM = 136,4 g, soit 5,85 mmoles de Zn)

1,73 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PM = 350,5 g, soit 4,95 mmoles de Sn)

Le mélange est mis sous agitation pendant environ 20 min à
 5 température ambiante jusqu'à obtenir la dissolution complète des sels
 métalliques. Puis on additionne : 3,42 g de thiourée $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, (PM = 76,1 g,
 soit 45 mmoles) On laisse sous agitation 10 min à température ambiante. On
 additionne ensuite sous agitation et à température ambiante, 3,645 ml de
 TMAOH 25 % dans MeOH, $d = 0,9$, PM = 91,15 g, soit 9 mM, et on laisse sous
 10 agitation 30 min. On complète à 300 ml par de l'éthylène glycol et le mélange
 est laissé sous agitation pendant 20 min.

Le mélange réactionnel de composition molaire (Cu : Zn : Sn : S : OH)
 = (2 : 1,3 : 1,1 : 10 : 2) est versé dans un creuset en téflon®, puis transféré
 dans un autoclave non agité (bombe de Parr) et ensuite introduit dans une
 15 étuve préalablement mise en température de 200 °C. Le mélange réactionnel
 est laissé pendant 16 heures à 200 °C. L'autoclave est refroidi par
 refroidissement naturel à la température ambiante.

On reprend les conditions de lavage, de broyage, d'échange de
 ligands et de concentration et de sélection des fines nanoparticules décrites
 20 dans l'Exemple 1.

Ainsi, après sélection des fines particules réalisée par centrifugation à
 3000 tours/min (1600 g) pendant 10 min, le surnageant contenant les fines
 nanoparticules est repris par ultracentrifugation à 16000 tours/min (15000 g) et
 re-dilué à un volume final de 25 ml par de l'éthanol. La dispersion éthanolique
 25 de nanoparticules stabilisée par des anions S^{2-} est alors dosée à 96 g/l en
 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Etape 2 : Préparation du film précurseur de Cu_2S sur électrode arrière

Cette étape est réalisée comme décrit dans l'Exemple 2.

Etape 3 : Préparation de la solution d'oligomères mixtes.

La solution d'oligomères mixtes (composition du milieu réactionnel $(\text{Sn}_{0.33}\text{Zn}_{0.66}\text{S}_2)^{t-}$) est préparée comme suit.

A 37,15 ml d'une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ à 20 % ($d = 1,1, 3,23 \text{ M}$) sont additionnés 20 ml d'une solution de NaOH 4 M et la solution est complétée par
5 de l'eau déminéralisée jusqu'à obtenir un volume final de 100 ml.

Une solution de sels métalliques est obtenue par dissolution de 1,824 g de ZnCl_2 (13 33 mmoles de Zn) et de 2,33 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (6,66 mmoles de Sn) dans 80 ml d' HCl 0,04 M. On complète la solution par de l'eau déminéralisée jusqu'à un volume de 100 ml. La solution de sels
10 métallique possède une concentration de 0,133 M en Zn^{2+} et de 0,066 M en Sn^{4+} .

On réalise de manière instantanée et à température ambiante l'addition de la solution de sels métalliques dans la solution d'anions sulfure. Le rapport $\text{S}^{2-}/(\text{Zn}^{2+} + \text{Sn}^{4+}) = 6$, $\text{OH}/(\text{Zn}^{2+} + \text{Sn}^{4+}) = 4$, et la concentration totale en
15 cations métalliques est $(\text{Zn}^{2+} + \text{Sn}^{4+}) = 0,1 \text{ M}$. La solution est laissée sous agitation pendant 2 heures jusqu'à obtention d'une solution de coloration jaune vert limpide à l'œil.

La purification en sels de la dispersion est réalisée comme décrit dans l'Exemple 1, par addition de NH_4Cl et re-dispersion en milieu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 0,01 M
20 jusqu'à une concentration en $\text{Sn} + \text{Zn}$ de 0,15 M.

La solution d'oligomères mixtes (composition du milieu réactionnel $(\text{Sn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2)^{t-}$) est préparée comme suit.

Dans une enceinte en téflon® d'autoclave (bombe de Parr), on additionne 3 g de Ga_2O_3 solide, puis on incorpore 40 ml d' HCl 3 M. Après
25 fermeture de l'enceinte, l'ensemble est transféré dans une étuve maintenue à 200 °C pendant 16 heures. Après refroidissement, on recueille une solution de GaCl_3 complètement limpide à l'œil. La solution à 1,4 M en Ga^{3+} est alors diluée par de l'eau déminéralisée jusqu'à obtenir une concentration de 0,8 M en Ga^{3+} .

Une solution A est préparée de la manière suivante : à 6,25 ml de la solution de GaCl_3 0,8 M contenant 5 mmoles en Ga^{3+} , on additionne 0,68 g de ZnCl_2 (5 mmoles Zn^{2+}). L'ensemble est amené à un volume de 50 ml par de l'eau déminéralisée.

- 5 Une solution B est obtenue par addition de 18,55 ml $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 3,23 M (60 mmoles d'anions sulfures) et de 20 ml de NaOH 2 M, puis dilution par de l'eau déminéralisée jusqu'à un volume de 50 ml

- On mélange de manière instantanée la solution A à la solution B, à température ambiante et sous agitation, et on obtient une solution d'oligomères mixtes limpide à l'œil. La solution d'oligomères présente un rapport molaire $\text{S}/(\text{Sn}+\text{Ga}) = 6$ et $\text{OH}/(\text{Sn}+\text{Ga}) = 4$.
- 10

- La purification en sels NH_4Cl et $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ des dispersions est réalisée comme décrit dans l'Exemple 2, par addition de sels NH_4Cl et re-dispersion en milieu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ à 0,01 M. La concentration en Ga^{3+} de la solution purifiée est égale à 0,15 M en $(\text{Ga}+\text{Sn})$.
- 15

Une solution contenant des oligomères mixtes préparés à partir de milieux réactionnels $(\text{Sn}_{0,33} \text{Zn}_{0,66}\text{Sz})^{\text{t}}$ et $(\text{Sn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Sz})^{\text{t}}$ est obtenue par addition de 10 ml de la solution de milieu réactionnel $(\text{Sn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Sz})^{\text{t}}$, de 20 ml de la solution de milieu réactionnel $(\text{Sn}_{0,33} \text{Zn}_{0,66}\text{Sz})^{\text{t}}$ et de 10 ml d'éthanol.

- 20 Etape 4 : formation du film anti court-circuit

Le dépôt d'un film d'oligomères est réalisé à la tournette (Spin coating) sous atmosphère air à 3500 tours/min pendant 60 secondes sur le substrat verre/Mo/ Cu_2S . Le film est séché à température ambiante sous air, puis traité thermiquement sous atmosphère inerte à 300 °C pendant 30 min.

- 25 Etape 5 : Formation de la couche absorbante de nanoparticules $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

La formation de la couche absorbante est réalisée comme décrit dans l'Exemple 2, par trempé.

Etape 6 : Frittage de la couche absorbante, réalisation de la cellule photovoltaïque complète et caractérisation.

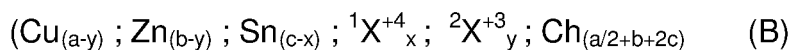
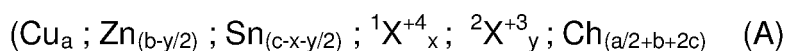
Les étapes suivantes de frittage de la couche absorbante, et de réalisation de la cellule photovoltaïque complète, sont réalisées de manière
5 identique à celle décrite dans l'Exemple 2.

L'examen de trois cellules avec analyses de 4 domaines par cellule montre un rapport $S_{\text{film continu}} / (S_{\text{film continu}} + S_{\text{Mo}})$ de l'ordre de 50%.

REVENDEICATIONS

1. Ensemble pour cellule photovoltaïque, comportant, en tant que couches successives :

- un substrat non métallique,
- une couche électriquement conductrice, dite électrode arrière,
5 s'étendant sur une surface dudit substrat,
- une couche absorbante d'épaisseur comprise entre 1 et 3 μm , susceptible d'être obtenue par dépôt par voie liquide, à partir d'une dispersion en milieu polaire les contenant, de nanoparticules solides de charge de surface négative, de sorte à former, après une étape ultérieure de densification
10 par frittage, une couche de composition générale (A) ou (B) :



où

Ch représente S ou Se ou ($\text{S}_d ; \text{Se}_{4-d}$)

15 ${}^1\text{X}^{+4}$ est choisi dans le groupe formé des cations du germanium (Ge), des cations du molybdène (Mo) et des cations du plomb (Pb),

${}^2\text{X}^{+3}$ est choisi dans le groupe formé des cations du gallium (Ga), des cations de l'indium (In) et des cations du molybdène (Mo),

20 a, b, c, d, x et y sont des nombres réels tels que :

$$1,7 \leq a \leq 2,3$$

$$0,7 \leq b \leq 1,3$$

$$0,7 \leq c \leq 1,3$$

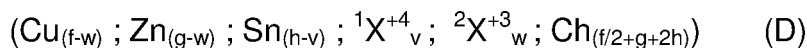
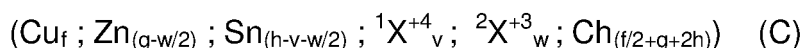
$$0 \leq d \leq 4$$

$$0 \leq x \leq 0,5$$

$$0 \leq y \leq 0,5,$$

ledit ensemble étant caractérisé en ce qu'il comporte, sur les domaines de ladite face de l'électrode arrière opposée audit substrat qui ne sont pas recouverts par ladite couche absorbante, dits domaines de défaut, des zones dites non-actives recouvertes par un film continu d'épaisseur comprise entre 10 et 350 nm, dit film anti court-circuit, à base d'un composé semi-conducteur de type p, ledit composé étant un chalcogénure d'au moins un cation métallique contenant du cuivre au degré d'oxydation +1.

- 10 **2.** Ensemble selon la revendication 1, dans lequel ledit film anti court-circuit présente l'une des compositions générales parmi les compositions générales (C) ou (D) :



15 où

Ch représente S ou Se ou (S_d ; Se_{4-d})

${}^1\text{X}^{+4}$ est choisi dans le groupe formé des cations du germanium (Ge), des cations du molybdène (Mo) et des cations du plomb (Pb), et

20 ${}^2\text{X}^{+3}$ est choisi dans le groupe formé des cations du gallium (Ga), des cations de l'indium (In) et des cations du molybdène (Mo),

d, f, g, h, v et w sont des nombres réels tels que :

$$m - 0,3 \leq f \leq m + 0,3, \text{ avec } m = 2 \text{ ou } 4$$

$$n - 0,3 \leq g \leq n + 0,3, \text{ avec } n = 0 \text{ ou } 1$$

25 $p - 0,3 \leq h \leq p + 0,3, \text{ avec } p = 0 \text{ ou } 1$

$$0 \leq v \leq 0,5$$

$$0 \leq w \leq 0,5$$

$$0 \leq d \leq 4$$

3. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans lequel l'épaisseur du film anti court-circuit est comprise entre 10 et 200 nm, de
5 préférence entre 10 et 100 nm, préférentiellement entre 10 et 50 nm.

4. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la surface des domaines de défaut de taille supérieure à 1 μm représente moins de 5 %, de préférence moins de 2,5 %, et préférentiellement moins de 1 %, de la surface de ladite électrode arrière opposée audit substrat.

10 5. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel lesdites zones non-actives recouvertes par ledit film anti court-circuit occupent au moins 30 %, de préférence au moins 50 %, et préférentiellement au moins 75 %, de la surface desdits domaines de défaut de taille supérieure à 1 μm .

15 6. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la concentration en $^1\text{X}^{+4}$ et/ou $^2\text{X}^{+3}$ dans la couche absorbante diminue de l'électrode arrière vers une surface de l'ensemble opposée audit substrat.

7. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel ladite couche absorbante et/ou ledit film anti court-circuit de composition
20 générale (C) ou (D) présentent des rapports molaires en cations métalliques tels que :

$$^1\text{X}/(\text{Sn}+\text{Zn}) < 0,5 \text{ et/ou } ^2\text{X}/(\text{Sn}+\text{Zn}) < 0,5.$$

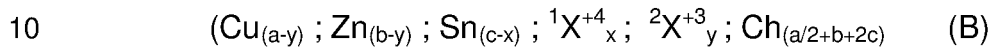
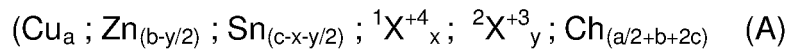
8. Cellule photovoltaïque comportant un ensemble selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, une couche semi-conductrice de type n
25 et une électrode transparente en matériau électriquement conducteur, dite électrode supérieure.

9. Procédé de fabrication d'un ensemble pour cellule

photovoltaïque, comportant des étapes successives de :

- formation d'une couche électriquement conductrice, dite électrode arrière, sur une surface d'un substrat non métallique,

5 - formation d'une couche absorbante au-dessus d'une face de ladite électrode arrière opposée audit substrat, par dépôt par voie liquide, à partir d'une dispersion en milieu polaire les contenant, de nanoparticules solides de sorte à former, après une étape ultérieure de densification par frittage, une couche de composition générale (A) ou (B) :



où

Ch représente S ou Se ou (S_d ; Se_{4-d})

15 ${}^1X^+$ est choisi dans le groupe formé des cations du germanium (Ge), des cations du molybdène (Mo) et des cations du plomb (Pb),

${}^2X^+$ est choisi dans le groupe formé des cations du gallium (Ga), des cations de l'indium (In) et des cations du molybdène (Mo),

a, b, c, d, x et y sont des nombres réels tels que :

$$1,7 \leq a \leq 2,3$$

20 $0,7 \leq b \leq 1,3$

$$0,7 \leq c \leq 1,3$$

$$0 \leq d \leq 4$$

$$0 \leq x \leq 0,5$$

$$0 \leq y \leq 0,5,$$

25 ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comporte, préalablement à l'étape de formation de ladite couche absorbante, une étape de dépôt par voie

chimique, sur la face de ladite électrode arrière opposée audit substrat, d'un film continu, dit film précurseur, de Cu_{2-i}S , où i est un nombre réel compris entre 0 et 1.

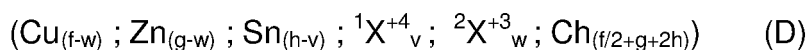
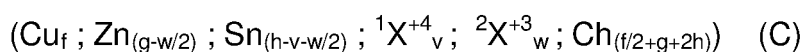
5 **10.** Procédé selon la revendication 9, selon lequel ladite étape de dépôt par voie chimique dudit film précurseur de Cu_{2-i}S est réalisée par immersion du substrat recouvert par l'électrode arrière dans un bain chimique contenant du cuivre à l'état d'oxydation +2 et répond à l'une, de préférence à plusieurs, des caractéristiques ci-après :

- 10 - ledit bain chimique comprend une concentration en ammoniacque inférieure à 4 M,
- ledit bain chimique comprend une concentration en hydroxyde de sodium (NaOH) inférieure à 0,2 M,
- ladite immersion est réalisée à une température comprise entre 18 et 25 °C,
- 15 - ladite immersion est réalisée pendant une durée comprise entre 1 et 15 minutes.

20 **11.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 10, selon lequel l'étape de dépôt par voie chimique dudit film précurseur est suivie d'une étape de mise en présence dudit film précurseur avec au moins un chalcogénure d'un ou deux cations métalliques, de sorte à former sur la face de ladite électrode arrière opposée audit substrat un film continu d'épaisseur comprise entre 10 et 350 nm, de préférence entre 10 et 200 nm, de préférence encore entre 10 et 100 nm, et préférentiellement entre 10 et 50 nm, dit film anti court-circuit, à base d'un composé semi-conducteur de type p, ledit composé
25 étant un chalcogénure d'au moins un cation métallique contenant du cuivre au degré d'oxydation +1.

12. Procédé selon la revendication 11, selon lequel ledit ou lesdits chalcogénure(s) d'un ou deux cations métalliques sont choisis de sorte à obtenir un film anti court-circuit présentant l'une des compositions générales

parmi les compositions générales (C) ou (D) :



où

5 Ch représente S ou Se ou (S_d ; Se_{4-d})

${}^1\text{X}^{+4}$ est choisi dans le groupe formé des cations du germanium (Ge), des cations du molybdène (Mo) et des cations du plomb (Pb), et

10 ${}^2\text{X}^{+3}$ est choisi dans le groupe formé des cations du gallium (Ga), des cations de l'indium (In) et des cations du molybdène (Mo),

d, f, g, h, v et w sont des nombres réels tels que :

$$m - 0,3 \leq f \leq m + 0,3, \text{ avec } m = 2 \text{ ou } 4$$

$$n - 0,3 \leq g \leq n + 0,3, \text{ avec } n = 0 \text{ ou } 1$$

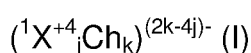
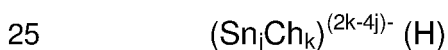
$$p - 0,3 \leq h \leq p + 0,3, \text{ avec } p = 0 \text{ ou } 1$$

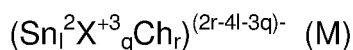
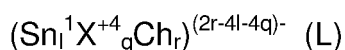
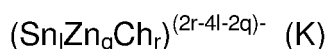
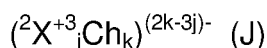
15 $0 \leq v \leq 0,5$

$$0 \leq w \leq 0,5$$

$$0 \leq d \leq 4$$

20 **13.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 12, selon lequel la mise en présence dudit film précurseur avec au moins un chalcogénure d'un ou deux cations métalliques comprend le dépôt par voie liquide sur ledit film précurseur, à partir d'une dispersion aqueuse ou hydroalcoolique les contenant, d'oligomères chalcogénures d'un ou deux cations métalliques choisis parmi les oligomères de formules générales (H) à (M) suivantes :





5 où

Ch représente S ou Se ou (S_d ; Se_{4-d})

$^1X^{+4}$ est choisi dans le groupe formé des cations du germanium (Ge), des cations du molybdène (Mo) et des cations du plomb (Pb), et

10 $^2X^{+3}$ est choisi dans le groupe formé des cations du gallium (Ga), des cations de l'indium (In) et des cations du molybdène (Mo)

d, j, k, l, q et r représentent des nombres entiers tels que :

$$0 \leq d \leq 4$$

$$1 \leq j \leq 20$$

15 $1 \leq k \leq 2j+2$

$$1 \leq l \leq 4$$

$$1 \leq q \leq 4$$

$$1 \leq r \leq 2(l+q)$$

ou un de leurs mélanges.

20 **14.** Procédé selon la revendication 13, selon lequel la dispersion d'oligomères chalcogénures d'un ou deux cations métalliques comporte une concentration, exprimée en concentration totale en cations métalliques, d'au moins 0,05 M d'oligomères de formule générale (H) et/ou d'oligomères de formule générale (K).

25 **15.** Procédé selon la revendication 14, selon lequel ladite dispersion d'oligomères chalcogénures d'un ou deux cations métalliques comporte en

outre des oligomères de formule générale (L) et/ou des oligomères de formule générale (M), dans des concentrations telles que les rapports molaires en cations métalliques dans ladite dispersion sont tels que :

$$^1X/(Sn+Zn) < 0,5 \text{ et/ou } ^2X/(Sn+Zn) < 0,5.$$

5 **16.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, selon lequel le dépôt sur ledit film précurseur de ladite dispersion aqueuse ou hydroalcoolique d'oligomères chalcogénures d'un ou deux cations métalliques est suivi des étapes successives suivantes :

- séchage,
- 10 - formation dudit film anti court-circuit par traitement thermique,
- formation, sur une face dudit film anti court-circuit opposée audit substrat, de ladite couche absorbante.

15 **17.** Procédé selon la revendication 16, selon lequel la concentration en oligomères chalcogénures d'un ou deux cations métalliques dans ladite dispersion, exprimée par la concentration totale de cations métalliques, est supérieure à 0,05 M, de préférence supérieure à 0,1 M, préférentiellement supérieure à 0,2 M, et préférentiellement encore supérieure à 0,3 M.

20 **18.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, selon lequel le dépôt sur ledit film précurseur de ladite dispersion aqueuse ou hydroalcoolique d'oligomères chalcogénures d'un ou deux cations métalliques est réalisé simultanément avec ladite étape de dépôt par voie liquide desdites nanoparticules solides, pour la formation de ladite couche absorbante, lesdites nanoparticules solides et lesdits oligomères chalcogénures d'un ou deux cations métalliques étant contenus dans une seule et même dispersion

25 aqueuse ou hydroalcoolique.

19. Procédé selon la revendication 18, selon lequel ladite seule et même dispersion aqueuse ou hydroalcoolique comporte :

- une concentration en lesdites nanoparticules solides comprise entre

20 et 400 g/l, de préférence entre 50 et 300 g/l, et préférentiellement entre 60 et 200 g/l,

- et une concentration en lesdits oligomères chalcogénures d'un ou deux cations métalliques, exprimée en concentration totale en cations métalliques, comprise entre 0,01 et 0,4 M, de préférence entre 0,01 et 0,3 M, et préférentiellement entre 0,025 et 0,2 M.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 19, selon lequel ladite seule et même dispersion aqueuse ou hydroalcoolique comporte principalement des oligomères de formule générale (K), dans des proportions telles que ladite couche absorbante et ledit film anti court-circuit présentent des rapports molaires en cations métalliques tels que :

$$0,75 < \text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) < 1,2$$

$$\text{et } 0,8 < \text{Zn}/\text{Sn} < 1,4.$$

21. Procédé selon la revendication 20, selon lequel ladite seule et même dispersion aqueuse ou hydroalcoolique comporte en outre des oligomères de formule générale (L) et/ou des oligomères de formule générale (M), dans des concentrations telles que les rapports molaires en cations métalliques dans ladite dispersion sont tels que :

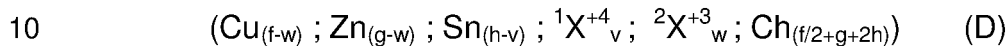
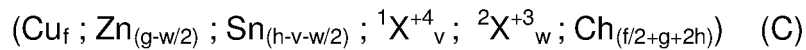
$$^1\text{X}/(\text{Sn}+\text{Zn}) < 0,5 \text{ et/ou } ^2\text{X}/(\text{Sn}+\text{Zn}) < 0,5.$$

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 12, selon lequel la mise en présence dudit film précurseur de Cu_{2-x}S avec au moins un chalcogénure d'un ou deux cations métalliques comprend le dépôt par voie chimique sur ledit film précurseur d'un film continu de SnS_t , où t est un nombre réel compris entre 1 et 2, le cas échéant suivi du dépôt par voie chimique d'un film continu de ZnS.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 12, selon lequel l'étape de dépôt par voie chimique dudit film précurseur de Cu_{2-x}S est précédée d'une étape de dépôt par voie chimique sur l'électrode arrière

d'un film continu de SnS_t , où t est un nombre réel compris entre 1 et 2, et suivie d'une étape de dépôt par voie chimique d'un film continu de ZnS .

24. Sous-ensemble pour cellule photovoltaïque, comportant un substrat non métallique, une couche électriquement conductrice, dite électrode arrière, s'étendant sur une surface dudit substrat, et un film continu, dit film anti court-circuit, s'étendant sur la face de ladite électrode arrière opposée audit substrat, d'épaisseur comprise entre 10 et 200 nm, présentant l'une des compositions générales parmi les compositions générales (C) ou (D) :



où

Ch représente S ou Se ou ($\text{S}_d ; \text{Se}_{4-d}$)

${}^1\text{X}^{+4}$ est choisi dans le groupe formé des cations du germanium (Ge), des cations du molybdène (Mo) et des cations du plomb (Pb), et

${}^2\text{X}^{+3}$ est choisi dans le groupe formé des cations du gallium (Ga), des cations de l'indium (In) et des cations du molybdène (Mo),

d, f, g, h, v et w sont des nombres réels tels que :

$$m - 0,3 \leq f \leq m + 0,3, \text{ avec } m = 2 \text{ ou } 4$$

$$n - 0,3 \leq g \leq n + 0,3, \text{ avec } n = 0 \text{ ou } 1$$

$$p - 0,3 \leq h \leq p + 0,3, \text{ avec } p = 0 \text{ ou } 1$$

$$0 \leq v \leq 0,5$$

$$0 \leq w \leq 0,5$$

$$0 \leq d \leq 4$$

25. Sous-ensemble selon la revendication 24, dans lequel l'épaisseur du film anti court-circuit est comprise entre 10 et 100 nm, de préférence entre

10 et 50 nm.

26. Sous-ensemble selon l'une quelconque des revendications 24 à 25, dans lequel le film anti court-circuit présente la composition Cu_{2-i}S , où i est un nombre réel compris entre 0 et 1.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 769883
FR 1258581

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	WO 2011/074784 A2 (KOREA ENERGY RESEARCH INST [KR]; YUN JAE-HO [KR]; YOON KYUNG-HOON [KR]) 23 juin 2011 (2011-06-23) * abrégé *; revendications 1-13 * * alinéa [0001] - alinéa [0018] * * alinéa [0023] - alinéa [0025] * * alinéa [0041] *	1-26	H01L31/042
Y	FR 2 949 773 A1 (UNIV TOULOUSE 3 PAUL SABATIER [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; INST) 11 mars 2011 (2011-03-11) * abrégé *; revendications 1-17; figures 1-4 *	1-26	
A	WO 2010/138636 A2 (PURDUE RESEARCH FOUNDATION [US]; AGRAWAL RAKESH [US]; HILLHOUSE HUGH W) 2 décembre 2010 (2010-12-02) * abrégé *; revendications 1-57; figures 1-9 *	1-26	
A	TANAKA ET AL: "Preparation of Cu ₂ ZnSnS ₄ thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors", SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 91, no. 13, 5 juin 2007 (2007-06-05), pages 1199-1201, XP022104549, ISSN: 0927-0248 * le document en entier *	1-26	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01L
A	WO 2012/071287 A1 (DU PONT [US]; CAO YANYAN [US]; DENNY JR MICHAEL S [US]; JOHNSON LYNDIA) 31 mai 2012 (2012-05-31) * abrégé *; revendications 1-15; figures 1,2 *	1-26	
----- -/-			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
26 juin 2013		Hamdani, Fayçal	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 769883
FR 1258581

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 2011/065228 A1 (LI XIAO-CHANG CHARLES [US]) 17 mars 2011 (2011-03-17) * abrégé *; revendications 1-18; figures 1-4 *	1-26	

A	US 2012/097234 A1 (BOJARCZUK NESTOR A [US] ET AL) 26 avril 2012 (2012-04-26) * abrégé *; revendications 1-25; figures 1-12 *	1-26	

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
26 juin 2013		Hamdani, Fayçal	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1258581 FA 769883

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **26-06-2013**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2011074784	A2	23-06-2011	CN 102652368 A	29-08-2012
			KR 20110068157 A	22-06-2011
			US 2012103420 A1	03-05-2012
			WO 2011074784 A2	23-06-2011

FR 2949773	A1	11-03-2011	EP 2475618 A1	18-07-2012
			FR 2949773 A1	11-03-2011
			JP 2013504506 A	07-02-2013
			US 2012231276 A1	13-09-2012
			WO 2011030055 A1	17-03-2011

WO 2010138636	A2	02-12-2010	AU 2010254120 A1	12-01-2012
			CN 102459063 A	16-05-2012
			EP 2435359 A2	04-04-2012
			US 2012138866 A1	07-06-2012
			WO 2010138636 A2	02-12-2010

WO 2012071287	A1	31-05-2012	AUCUN	

US 2011065228	A1	17-03-2011	AUCUN	

US 2012097234	A1	26-04-2012	DE 112011102949 T5	20-06-2013
			GB 2497909 A	26-06-2013
			US 2012097234 A1	26-04-2012
			WO 2012055749 A2	03-05-2012
