

NOTE

**PREPARATION DE PHOTOPILES SOLAIRES $Cd_{1-y}Zn_yS/Cu_2S$
PAR PUVÉRISATION SANS AIR**

M. DACHRAOUI*, S. BELGACEM**, R. BENNACEUR** et H. LATROUS*

* Laboratoire d'électrochimie analytique - Département de Chimie - Faculté des Sciences
1060 Tunis

** Laboratoire de photovoltaïque - Département de physique - Faculté des Sciences - 1060
Tunis

RESUME

Les couches minces de SnO_2 et de $Cd_{1-y}Zn_yS$ sont préparés par pulvérisation sans air. Cette technique conduit à une vitesse de croissance au moins dix fois plus élevée que celle de la pulvérisation pneumatique. Les rendements obtenus pour les cellules solaires CdS/Cu_2S et $Cd_{0,9}Zn_{0,1}S/Cu_2S$ sont successivement de l'ordre de 2,6 % et de 3,2%.

I - INTRODUCTION

Le composé ternaire $Cd_{1-y}Zn_yS$ a une meilleure adaptation cristalline que le CdS avec le sulfure cuivreux. Déjà des tensions de circuit ouvert plus élevées ont été observées attribuées à un meilleur accord entre les affinités électroniques (1, 2, 3). La cellule solaire étudiée est de structure Backwall basée sur l'hétérojonction n- $Cd_{1-y}Zn_yS/p-Cu_2S$.

Le substrat est du verre pyrex (20 mm × 20 mm × 2 mm). Il est recouvert d'une couche transparente et conductrice de SnO_2 (0,5 μm) pour réaliser le contact avant de la cellule. Puis une "couche d'arrêt" de $Cd_{1-y}Zn_yS$, Al_2O_3 (2 μm) est déposée sur le SnO_2 qui stoppe la diffusion de cuivre et évite un court circuit de la cellule. La couche de $Cd_{1-y}Zn_yS$ a une épaisseur de l'ordre de 8 μm . Le Cu_2S est formé par échange d'ions dans une solution de chlorure cuivreux exempt de l'oxygène (4). Le procédé de pulvérisation des liquides que nous avons employé est la pulvérisation sans air (PSA). Le principe en est le suivant : le liquide à aérosoliser est fortement comprimé dans un cylindre terminé par un orifice calibré, à travers lequel il est atomisé en une multitude de gouttelettes qui se trouvent expulsées hors de la buse (figure 1).

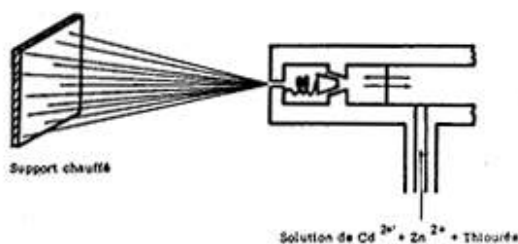


FIGURE 1. Schéma du procédé de préparation des couches de $Cd_{1-y}Zn_yS$

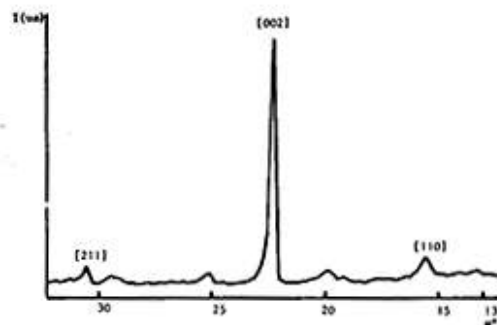


FIGURE 2. Spectre de Diffraction des Rayons X sur un échantillon de SnO_2 .

II. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Nous avons utilisé un pistolet à peinture, type Wagner W320. Le débit de la solution à pulvériser est de 20 ml. mn^{-1} . La température de substrat est maintenue à 420°C. Les compositions des solutions à pulvériser pour l'obtention des différentes couches sont les suivantes :

SnO_2 : SnCl_4 anhydre (23 ml.l⁻¹) ; NH_4F (5,5 g.l⁻¹) ;
 H_2O (18 ml.l⁻¹) ; solvant : CH_3OH

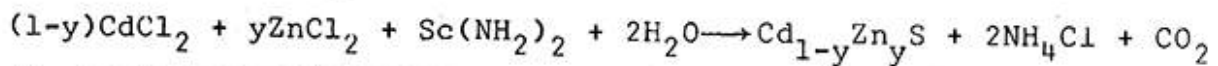
La réaction de formation est : $\text{SnCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SnO}_2 + 4\text{HCl}$

le rôle du fluorure est de diminuer la résistivité de l'oxyde d'étain.

CdS , Al_2O_3 : CdCl_2 (73,2 g.l⁻¹) ; $\text{Sc}(\text{NH}_2)_2$ (30,5 g.l⁻¹) ;
 $\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ (25 g.l⁻¹) ; solvant : H_2O .

$\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}$: A partir des solutions mères de $\text{Sc}(\text{NH}_2)_2$
 0,8 mol.l⁻¹, de CdCl_2 0,8 mol.l⁻¹ et de
 ZnCl_2 0,8 mol.l⁻¹.

nous choisirons les proportions désirées pour la fabrication du sulfure mixte de cadmium et de zinc qui se forme suivant la réaction globale.



III. - RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. L'oxyde d'étain :

La figure 2 présente le spectre de diffraction de rayon X sur un échantillon de SnO_2 . Le diffractomètre utilisé est composé d'une source à anticathode de cobalt ($\lambda = 1,79 \text{ \AA}$) sous une tension de 40 KV et une intensité de 20 mA. On voit que les dépôts de SnO_2 sont bien cristallisés suivant une orientation préférentielle [200]. Deux pics plus faibles témoignent d'une orientation [211] et [110]. La figure 3 présente la variation de la résistance carrée de SnO_2 en fonction de l'épaisseur du dépôt. L'épaisseur choisie étant de l'ordre de 0,5 μm , elle correspond à une transparence des échantillons dans le spectre visible de l'ordre de 90% et à une résistance carrée de 8 Ω .

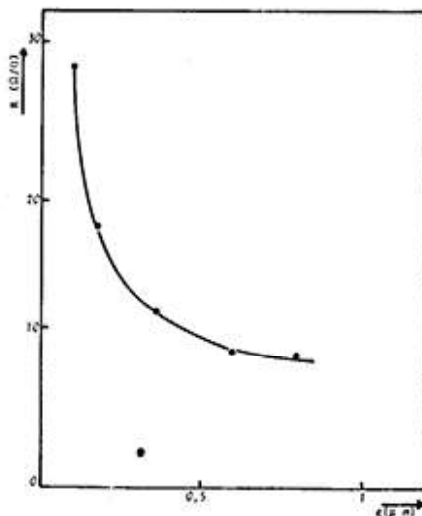


FIGURE 3 : Variation de la résistance carrée de la couche de SnO_2 en fonction de l'épaisseur du dépôt.

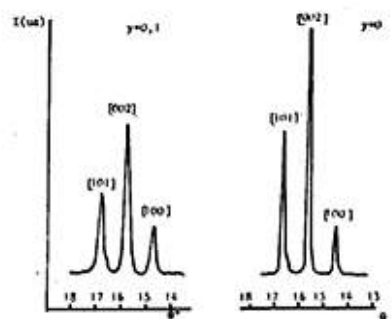


FIGURE 4 : Pics de diffraction des Rayons X de CdS et de $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{S}$.

3.2. Le sulfure mixte de cadmium et de zinc :

La figure 4 présente les diagrammes des rayons X correspondants à CdS et $Cd_{0,9}Zn_{0,1}S$. Nous constatons que la largeur à mi-hauteur des pics est plus grande dans le cas de $Cd_{0,9}Zn_{0,1}S$ que dans le cas de CdS. Les couches polycristallines $Cd_{1-y}Zn_yS$ préparées par pulvérisation sans air à 420°C présentent une orientation privilégiées [002].

3.3. - Caractéristiques I - V :

Sur les caractéristiques I-V à l'obscurité et sous éclaircissement (100 mW cm^{-2}) pour $y = 0$ et $y = 0,1$ des cellules $Cd_{1-y}Zn_yS-Cu_2S$ ayant une surface de 1 cm^2 , on observe bien une meilleure adaptation cristalline du composé ternaire $Cd_{0,9}Zn_{0,1}S$ avec le Cu_2S en introduisant le zinc dans le CdS. La tension de circuit ouvert a passé de 0,430 V à 0,500 V. Le courant de court-circuit est resté presque le même ($I_{cc} = 12,5 \text{ mA}$).

IV - CONCLUSION

La pulvérisation réactive sans air nous a permis de réaliser une préparation plus rapide et plus économique que la pulvérisation pneumatique (5), des couches minces de $Cd_{1-y}Zn_yS$ sans perte apparente des propriétés photovoltaïques de ce type de matériaux. L'introduction du zinc dans le CdS (concentration en zinc $y = 0,1$) a augmenté le rendement de la photopile solaire $Cd_{1-y}Zn_yS/Cu_2S$ de 2,6% à 3,2%. Notons que le terme "sulfure cuivreux", qui évoque le composé Cu_2S , recouvre ici en fait tout un ensemble de sulfures de cuivre Cu_xS parfois assez éloigné de la composition stœchiométrique Cu_2S . Or il est apparu que la composition du sulfure cuivreux avait une très grande importance : plus l'écart à la stœchiométrie du rapport cuivre-soufre est faible, meilleur est le rendement de la photopile (6). La recharge en cuivre par voie électrochimique suivie d'un traitement thermique de la cellule sous gaz inerte permet donc d'améliorer la "qualité stœchiométrique" de la couche de sulfure cuivreux d'où un meilleur rendement.

Soumis en Juin 84

Accepté en Février 85

BIBLIOGRAPHIE

- 1) BURTON (L.C.), HENGH (T.L.), $Zn_xCd_{1-x}S$ films for use in heterojunction solar cells. Appl. phys. Lett., 29, (1979), 612 - 614.
- 2) A. ROTHWART and A. M. BARNETT, IEEE. Trans. Electron Dev. ED24, 381 (1977).
- 3) R. BENNACEUR, R. B. HALL, A. ROTHWART. Heterojunction Energy Band lineups in $Cd_{1-x}Zn_xS/Cu_2S$ solar cells. Third E. C. photovoltaic solar Energy Conference p. 793-97 (1980).
- 4) D. A. CUSANO, Sol. CUSANO, Sol. St. Electronic. 6, 217 (1973).
- 5) R. H. CHAMBERLIN and SKARMAN, J. Electrochem. Soc., 113, 86 (1966).
- 6) W. PALZ, J. BESSON, T. N'GUYEN DUY et J. VEDEL, 10th photovoltaic Specialists Conference, PALO ALTO, CALIF. (1973).