CdS “ spray ” : élaboration. Propriétés physiques applications aux cellules solaires Cu₂S-CdS

M. Perotin, J. Bougnot, Oudeacoumar, J. Marucchi, M. Marjan, M. Savelli

► To cite this version:

M. Perotin, J. Bougnot, Oudeacoumar, J. Marucchi, M. Marjan, et al.. CdS “ spray ” : élaboration. Propriétés physiques applications aux cellules solaires Cu₂S-CdS. *Revue de Physique Appliquée*, 1980, 15 (3), pp.585-593. 10.1051/rphysap:01980001503058500 . jpa-00244765

HAL Id: jpa-00244765

<https://hal.science/jpa-00244765>

Submitted on 1 Jan 1980

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

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

Classification

Physics Abstracts

61.10i — 61.50Jr — 73.60Fw — 78.65+t — 81.20Fw — 84.60Jt

CdS « spray » : élaboration. Propriétés physiques applications aux cellules solaires Cu₂S-CdS

M. Perotin, J. Bougnot, Oudeacoumar, J. Marucchi, M. Marjan et M. Savelli

Centre d'Etudes d'Electronique des Solides (*), Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier Cedex, France

(Reçu le 20 juillet 1979, révisé le 12 décembre 1979, accepté le 14 décembre 1979)

Résumé. — Nous avons mis au point un appareillage de fabrication de lames de CdS par la méthode de pulvérisation chimique réactive en phase liquide. L'étude des propriétés physiques du CdS en fonction des paramètres de fabrication a permis de définir les conditions expérimentales qui permettent l'obtention de couches de CdS de propriétés voisines de celles du CdS évaporé. Le meilleur rendement que nous ayons obtenu pour des cellules *backwall* Cu₂S-CdS réalisées avec ces couches de CdS atteint 3,5 % sous éclairement AM1.

Abstract. — We have realized an apparatus to fabricate CdS thin films by spray. The different studies on physical properties of the CdS as a function of fabrication parameters led us to define the experimental conditions to obtain the properties analogous to that of CdS evaporated. We have obtained the efficiency of 3.5 % for Cu₂S-CdS Backwall cells realized with the CdS sprayed layers, for AM1 sunlight.

1. **Introduction.** — La motivation de nos recherches est la réalisation de cellules Cu₂S-CdS de bas prix à partir de CdS fabriqué par une technique simple, facilement industrialisable et d'un coût faible. Nous avons choisi la pulvérisation chimique réactive en phase liquide dite *spray*, méthode mise au point par Chamberlin et Skarman [1].

Dans cet article, après avoir décrit le principe de la méthode et le dispositif expérimental, nous montrons le rôle des paramètres de fabrication sur les propriétés cristallographiques, électriques et optiques du CdS.

Enfin, nous présentons les premières structures photovoltaïques Cu₂S-CdS *spray* que nous avons réalisées et caractérisées.

2. **Elaboration du CdS.** — La méthode en phase liquide consiste à pulvériser sur un substrat chaud une solution aqueuse contenant tous les éléments capables de se combiner pour donner le composé désiré. Dans notre cas, à partir du chlorure de cadmium et de la thiourée, nous réalisons deux solutions aqueuses de même concentration molaire en faisant varier les proportions en volume des deux solutions, on peut réaliser un mélange dans le rapport désiré des concentrations en ions cadmium et

en ions soufre. Les concentrations molaires des solutions aqueuses des produits de départ sont de 0,1 mole/l et le dopage du CdS est obtenu en incorporant à la solution, le dopant sous forme de chlorure (Cl₃Al, Cl₂Cu, ...). Sur la figure 1 nous donnons le schéma synoptique du montage que nous avons mis au point. Nous utilisons un gicleur en leucite qui donne un jet uniforme de produit dans un cône d'angle au sommet égal à 18°. Pour obtenir un dépôt homogène sur une surface de 100 cm², nous utilisons un système de balayage qui permet de couvrir l'ensemble par passages successifs et réguliers du jet. Le thermo-couple mesurant la température de surface du substrat est positionné à la place d'un des 25 échantillons de 4 cm², et la variation maximale de température à chaque passage de l'aérosol sur l'échantillon est de 5 °C. D'autre part, la distance gicleur, platine chauffante est de 40 cm dans notre montage. A titre d'exemple, pour un débit de solution de 4 cm³/mm, une vitesse de balayage de 3 cm/s, une période de balayage de 17 s et pour une température de substrat T_s égale à 380 °C, la vitesse de croissance est voisine de 1 µ/h. Il est évident que cette vitesse peut être augmentée, pour un même T_s , en agissant sur le débit de la solution et sur la vitesse de balayage.

L'ensemble des échantillons de CdS que nous avons fabriqué a été préparé en fixant la vitesse de balayage et le débit du gicleur. On a entrepris l'étude

(*) Associé au C.N.R.S.

Fig. 1. — Schéma de l'appareillage de pulvérisation.

[Diagram of the spraying system.]

Fig. 2. — Spectres de rayons X d'une couche de CdS non dopé $e = 9 \mu\text{m}$ (b) déposé sur une couche de CdS dopé $e = 4,3 \mu\text{m}$ (a).

[X-ray spectrum of an undoped, $9 \mu\text{m}$ thick CdS film deposited on a $4.3 \mu\text{m}$ thick doped film.]

des propriétés physiques de ces couches en fonction du rapport $\text{Cd}^{++}/\text{S}^{--}$ et de la température de surface T_s .

3. Caractérisation cristallographique. — 3.1

ETUDE AUX RAYONS X. — Dans des publications précédentes [2, 3, 4], nous avons montré le rôle du rapport Cd/S et de la température T_s sur la cristallinité et l'orientation des couches de CdS. En particulier nous avons mis en évidence que, si l'on travaille avec $\text{Cd}^{++}/\text{S}^{--} = 1$ et $T_s \geq 380^\circ\text{C}$, il était possible d'obtenir des films de CdS ayant des cristallites présentant l'axe c perpendiculaire au substrat, comme dans le cas du CdS évaporé. Cependant, nous devons noter que nous perdons une partie de l'orientation préférentielle dans les cas où le CdS est épais (12μ) ou fortement dopé à l'aluminium. Mais si l'on fait croître à nouveau du CdS non dopé sur une première couche de CdS (Al), le deuxième dépôt s'oriente parfaitement comme on peut le voir sur la figure 2.

3.2 ANALYSE A LA MICROSONDE DE CASTAING. —

Nous avons déterminé à la microsonde de Castaing la teneur en cadmium, soufre et chlore. Sur le tableau I, nous avons regroupé certains résultats des différentes analyses faites sur du CdS non dopé d'épaisseurs comprises entre 5 et 10μ . Le pourcentage des trois éléments dépend de la température du substrat T_s . Sur la figure 3, nous rappelons la variation du pour-

Fig. 3. — Pourcentage de chlore en fonction de la température de fabrication.

[Chlorine percentage as a function of fabrication temperature.]

Tableau I. — Dosage des éléments Cd, S et Cl (*Microsonde de Castaing*).

Echantill. N°	Température du substrat T_s °C	Avant recuit			Paramètres de recuit gaz-température	Après recuit		
		Cd % poids	S % poids	Cl % poids		Cd % poids	S % poids	Cl % poids
79	245	38,9	13,7	47,4	Recuit à l'air à 380 °C	72,7	17	10,3
100	320	64,0	22,0	14,0	Recuit à l'air à 400 °C	72,5	23,5	4,0
6 A 41	369	78,74	21,57	0,19	Recuit à l'azote à 400 °C	78,0	21,9	non détecté
8 A 1	380	77,2	21,5	1,3				
7 A 43	400	78,53	21,38	0,08				
5 A 27	403	76,9	22,95	0,13	Recuit à l'azote à 400 °C	78,3	21,6	non détecté
10 A 8	422	77,02	22,96	non détecté				
CdS évap.	SAT	79	21		Référence [12]			
CdS stœch.		77,81	22,19					

centage en chlore en fonction de T_s . Nous devons remarquer que la tendance pour les cristallites de CdS à s'orienter préférentiellement suivant l'axe c s'accroît lorsque la teneur en chlore va en diminuant, phénomène observé dans le cas du CdS évaporé [5]. De plus, à la précision de l'appareil près, le chlore n'est plus détecté si $T_s > 400$ °C ou si l'on effectue un recuit du CdS à 400 °C dans de l'azote (Tableau I).

3.3 ETUDE DU CdS A LA MICROSONDE A BALAYAGE.

3.3.1 *Images de surfaces.* Nous avons étudié trois sortes de dépôts de CdS. — CdS non dopé. CdS fortement dopé à l'aluminium (10 %). CdS non dopé sur CdS(Al) (10 %).

a) CdS non dopé : $T_s = 380$ °C. Les couches ont été préparées à trois vitesses de croissance 0,85 μ /h, 1 μ /h et 2,1 μ /h. Nous remarquons sur les figures 4a, 4b et 4c que la surface du CdS est très perturbée, à vitesse de croissance élevée, nous avons un ensemble de gros nodules de CdS qui peuvent être creux [6].

b) CdS(Al) : Les dépôts ont été élaborés à une température de 380 °C avec une concentration d'aluminium de 10 %. On remarque sur la figure 5, que pour des paramètres de fabrication identiques, l'image de la surface du CdS(Al) est différente de celle obtenue pour le CdS non dopé. Nous observons des serpentins dont la longueur est comprise entre 50 et 100 μ et dont la largeur est de l'ordre de 5 μ . Ces résultats rappellent ceux trouvés par Lampkin [7] et Nasby-Berg [8]. Nous devons signaler que ces auteurs considèrent qu'à ces concentrations en aluminium nous avons un mélange de CdS et d'Al₂O₃.

c) CdS non dopé d'épaisseur 3 μ sur substrat de

CdS(Al) de 3 μ . Le deuxième dépôt présente le même aspect que la couche sous-jacente (Fig. 6).

3.3.2 *Impuretés dans les couches de CdS.* — Sur la figure 7, nous présentons les spectres des éléments contenus dans 3 couches de CdS non dopées de 4 μ d'épaisseur et déposées sur 3 supports différents qui sont le SnO₂, le pyrex et le CdS(Al). Ces tracés ont été obtenus à l'aide d'un microscope à balayage (Jéol, Type JSM U3) équipé d'un détecteur à dispersion d'énergie (Si/Li à l'état solide) qui donne, pour des concentrations supérieures à 1 000 ppm le spectre des éléments dans la couche.

Nous avons des courbes identiques et nous notons toujours la présence en quantité non négligeable des impuretés Fe, Cu, Zn ainsi que des traces d'aluminium. Nous utilisons des produits pour analyse.

CdCl₂ Merck 99 %, eau 0,2 %.

Thiourée Merck 99,5 %.

Cl₃Al₆(H₂O) Labosi pour analyse.

Les solutions sont faites à partir d'eau désionisée.

Si l'on compare nos analyses avec celles de *Photon Power* [8] il semble que nos résultats pourraient être sensiblement améliorés par l'emploi de produits d'une plus grande pureté.

4. *Caractérisation des propriétés optiques.* — La granulation des dépôts de CdS dépend des paramètres de fabrication : Cd/S, T_s et de l'épaisseur du dépôt. Les films supérieurs à 3 μ diffusent fortement la lumière dans toutes les directions, c'est pourquoi les mesures de transmission et de réflexion optique ont été faites au moyen d'un spectro-photomètre Beckman UV 5240 équipé d'une sphère intégratrice Acta UV 520 ; le domaine spectral étudié allant de

Fig. 4. — Image de surface des couches de CdS (non dopé) $G = 1\,000$. (a) $v = 0,85\ \mu\text{m/h}$, (b) $v = 1\ \mu\text{m/h}$, (c) $v = 2,1\ \mu\text{m/h}$. [Surface view of undoped CdS films $G = 1\,000$. (a) $v = 0.85\ \mu\text{m/h}$, (b) $v = 1\ \mu\text{m/h}$, (c) $v = 2.1\ \mu\text{m/h}$.]

Fig. 5. — Image de surface des couches de CdS (dopé Al).
[Surface view of Al doped CdS films.]

Fig. 6. — Image de surface d'une couche de CdS (non dopé) déposée sur une couche de CdS (dopé Al) $G = 1\,000$.
[Surface view of an undoped CdS film deposited on an Al doped CdS film $G = 1\,000$.]

Fig. 7. — Spectres d'impureté du CdS (non dopé) déposé sur 3 supports différents.
[Undoped impurities spectrum of three different substrate deposited CdS.]

300 à 2 200 nanomètres. Sur les figures 8 à 10, nous montrons l'influence des paramètres de fabrication sur la transmission de la lame de CdS à laquelle a été retranchée celle du substrat de pyrex.

A partir des courbes de transmission et de réflexion optique concernant une couche de CdS bien cristallisée, en fonction de la longueur d'onde, nous avons déterminé les constantes optiques du CdS *spray* dans la région de forte absorption. L'indice

de réfraction n , l'indice d'extinction K et le coefficient d'absorption sont donnés par les formules suivantes :

$$R = \frac{n - 1}{n + 1}^2$$
$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha e}$$
$$K(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda) \lambda}{4 \pi}$$

Fig. 8. — Influence de la température de fabrication sur le coefficient de transmission.

[Influence of the fabrication temperature on the transmission coefficient.]

Fig. 9. — Influence de l'épaisseur du CdS sur la transmission.

[Influence of the CdS films thickness on the transmission coefficient.]

Fig. 10. — Influence du dopage sur la transmission.

[Influence of the doping concentration on the coefficient transmission.]

avec :

- T : coefficient de transmission,
- R : coefficient de réflexion,
- e : épaisseur du CdS.

Sur le tableau II, nous comparons nos résultats avec ceux trouvés dans la littérature.

Tableau II.

λ (μm)	α (cm^{-1})	n	K	Références
0,500	10^4	2,4-2,7	0,04	Nos résultats
0,510	10^3			Berg [9], CdS spray
				Chopra [10]
0,500		2,5-2,7		CdS couches minces
0,50	10^4 - 10^5			Boer [11]
				CdS évaporé

5. Caractérisation électrique. — Nous avons montré dans des travaux précédents [3] que l'utilisation de traitements thermiques dans des atmosphères contrôlées permettait d'ajuster les paramètres électriques (résistivité, densité de porteurs n , et mobilité des porteurs majoritaires μ_n) à des valeurs acceptables pour réaliser la jonction Cu_2S -CdS [17]. En particulier, des recuits sous hydrogène-azote ont montré

que ces variations pouvaient s'expliquer par la désorption de l'oxygène [3, 13, 14, 15]. La figure 11 illustre ce phénomène en montrant la variation de n et μ du CdS en fonction de la température de recuit dans l'hydrogène.

Ce phénomène de désorption a été retrouvé par Martinuzzi au cours de recuits sous vide [18].

Fig. 11. — Variation de la mobilité et des porteurs libres en fonction de la température de recuit.

[Variation of the Hall mobility, of the electron concentration as a function of the annealing temperature.]

6. Photopiles Cu₂S-CdS « spray ». — Elaboration de la cellule. Le CdS est pulvérisé par *spray* sur une lame de pyrex de 4 cm² de surface, recouverte d'une électrode transparente et conductrice de SnO₂ dopé fluor ou d'oxyde mixte d'étain et d'indium (ITO). Nous avons vérifié que les qualités cristallographiques du CdS n'étaient pas modifiées sur ce support, puis nous transformons une partie du CdS en Cu₂S par échange d'ions dans une solution de CuCl à 0,06 mole/l et de pH = 4; le temps de trempage est de l'ordre de 5 s, maintenue à 99 °C. Cette technique est identique à celle utilisée pour les photopiles CdS évaporé, cependant dans notre cas l'éclairement solaire se faisant du côté du CdS, l'épaisseur du Cu₂S est moins critique et peut être supérieure à 0,3 μ, ordre de grandeur de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans le Cu₂S [16]. Après avoir formé le Cu₂S sur une surface de 1 cm² nous vérifions les paramètres V_{co} et I_{cc} de la diode sous éclairement solaire de 100 mW/cm² en prenant des contacts par pression sur le SnO₂ ou l'ITO et le Cu₂S.

En général, il est alors nécessaire d'effectuer un recuit entre 180 °C et 200 °C pour former la jonction. Nous avons essayé 3 atmosphères : H₂, N₂ ou air. Il semblerait que les meilleurs résultats aient été obtenus à l'air. Après formation, sur l'électrode transparente, nous prenons un contact à la laque d'argent, tandis que le contact arrière sur le Cu₂S

est pris soit sur une couche de cuivre évaporée, soit sur un dépôt de laque d'argent. La surface de l'électrode arrière est de 1 cm².

Afin d'éviter la diffusion des ions cuivre le long des joints de grains du CdS vers l'électrode transparente, nous avons été amenés à utiliser une couche d'arrêt entre le CdS actif et l'ITO. Deux structures ont été étudiées dont nous présentons la coupe sur les figures 12a et 12b.

Fig. 12. — (a) Structure *backwall* CdS-Cu₂S (CdS non dopé). (b) Structure *backwall* CdS-Cu₂S (CdS dopé Al).

[(a) Cu₂S-CdS *backwall* structure (undoped CdS). (b) Cu₂S-CdS *backwall* structure (Al doped CdS).]

Dans la structure a, le CdS n'est pas dopé mais il est fabriqué en deux fois; le premier dépôt pouvant être pulvérisé à une température plus haute que le deuxième. Par contre, dans la structure b, on dépose sur le SnO₂ ou ITO une couche de CdS fortement dopé à l'aluminium, puis du CdS non dopé. Dans les deux cas, cette couche plus dure freine la réaction de trempage. La jonction active se trouve dans le CdS non dopé.

— CARACTÉRISATION. — Sur les figures 13a et 13b, nous présentons les résultats obtenus sur de telles structures.

Cellule 5 A 100. — Cette cellule présente une structure bicouche réalisée sur SnO₂ dopé fluor; la première couche de CdS a été réalisée à une température supérieure à celle du CdS actif. Après trempage, la formation de la jonction est un recuit à l'air à 200 °C pendant 5 min. Le contact arrière est une électrode de cuivre déposée par évaporation.

Les résultats expérimentaux concernant cette cellule sont présentés sur la figure 13a

$$\begin{aligned} V_{co} &= 350 \text{ mV} \\ I_{cc} &= 11 \text{ mA} \\ F_R &= 0,5 & s &= 1 \text{ cm}^2 \\ \eta &= 2 \% \\ R_s &= 12 \Omega \end{aligned}$$

Fig. 13. — a) Caractéristiques I - V d'une cellule type faite à partir de CdS non dopé. ----- Correction de la caractéristique pour une $R_s = 1 \Omega$.

[I - V characteristic of a typical cell realized with undoped CdS. ----- Characteristic corrected with $R_s = 1 \Omega$.]

Fig. 13. — b) Caractéristiques I - V d'une cellule type faite à partir de CdS déposé sur CdS(Al). ----- Correction de la caractéristique pour une $R_s = 1 \Omega$.

[I - V characteristic of typical cell : CdS deposited on Al(CdS).

Cellule 9 B 53. — Dans cette photopile, l'électrode transparente est de l'ITO et la couche d'arrêt est réalisée avec du CdS fortement dopé à l'aluminium. Le traitement de formation de la jonction est identique au précédent ; le contact arrière est de la laque d'argent.

La figure 13 nous montre la caractéristique I - V sous éclaircissement et à l'obscurité de ce dispositif

$$\begin{aligned} V_{co} &= 390 \text{ mV} \\ I_{cc} &= 19 \text{ mA} \\ F_R &= 0,41 & s &= 1 \text{ cm}^2 \\ \eta &= 3,5 \% \\ R_s &= 7 \Omega. \end{aligned}$$

Les séries de cellules fabriquées avec une couche sous-jacente de CdS(Al) conduisent à des résultats reproductibles. En général, nous n'avons pas de problème de court-circuit entre le Cu_2S et l'électrode transparente. Les caractéristiques I - V sous éclaircissement des couches (Figs. 13a et 13b) illustrent bien l'aspect néfaste de la résistance série sur le rendement.

7. Conclusion. — La résistance série des 2 cellules présentées figures 1a et 1b, comprise entre 7 et 12 Ω , est due principalement à l'électrode transparente.

Technologiquement, il sera possible de diminuer par exemple, au moyen d'une grille, cette résistance série. Nous avons tracé (en pointillés) sur les figures 13a et 13b, les caractéristiques des 2 cellules dans le cas où cette résistance série est ramenée à 1 Ω ; on obtient respectivement 3 % et 4,5 % pour le rendement. Afin d'améliorer les performances de ces photopiles, il est important de travailler sur les 3 points suivants :

- Utiliser des produits chimiques (CdCl_2 , thiourée) de pureté électronique. La diminution du nombre d'impuretés à l'interface entraînera une augmentation du V_{co} et du facteur de remplissage.
- Diminuer la résistance série de la cellule en agissant sur les électrodes collectrices.
- Accroître le nombre de photons arrivant sur le Cu_2S en jouant sur l'épaisseur et la qualité cristalline des bicouches CdS(Al)-CdS afin d'augmenter la transparence de l'ensemble.

Ces améliorations devraient conduire à des rendements de 7 % minimum.

Remerciements. — Nous remercions le PIRDES (C.N.R.S.), le COMES et la CCE pour leur soutien sur ce programme.

N.B. Depuis l'envoi de cet article juillet 1979, grâce à l'optimisation de certains paramètres de fabrication le rendement maximum obtenu sur des cellules structure B est de 6,3 % pour $s = 1 \text{ cm}^2$ et sous AM1.

Ces derniers résultats vont faire l'objet d'une prochaine publication.

Bibliographie

- [1] CHAMBERLIN, R. R. et SKARMAN, R. S., *J. Electrochem. Soc.* **113** (1966).
- [2] SAVELLI, M. *et al.*, Rapport de contrat CEE n° 159-76-7 ES F, 31 Déc. 1977.
- [3] MARUCCHI, J., PEROTIN, M., OUDEACOMAR, BOUGNOT, J., SAVELLI, M., Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference Washington D.C., 5-8 June 1978, p. 298-302.
- [4] OUDEACOMAR, Thèse de Docteur-Ingénieur, USTL Montpellier, 11 juillet 1979.
- [5] FOSTER, N. F., *J. Appl. Phys.* **38** (1967) 149.
- [6] LAHAYE, J., DUTAUT, M., 1979, Photovoltaic Solar Energy Conference, Berlin 23-26 April 1979.
- [7] LAMPKIN, C. *et al.*, *J. Vac. Sci. Techn.* **15** (1978) 352.
- [8] BERG, R. S., NASBY, R. D., Sandia Laboratories Report SAND-76-0665 New Mexico, USA.
- [9] BERG, R. S., NASBY, R. D., Sandia Laboratories Energy Report SAND 76-0737 New Mexico, USA.
- [10] CHOPRA, K. L., *Thin Film Phenomena* (McGraw-Hill Book Cy) 1969, p. 749.
- [11] BOER, K. W., Proc. Conf. on the Physics of Solar Energy Arab Development Institute (1977) p. 332-342.
- [12] LUQUET, H., Thèse d'Etat, Montpellier, juin 1977.
- [13] MICHELETTI, F. B., MARK, P., *J. Appl. Lett.* **10** (1967) 136.
- [14] WU, C., FEIGELSON, R., BUBE, R. H., *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 756.
- [15] MARTINUZZI, S., CABANE-BROUTY, F., OUALID, T., GERVAIS, J., MOSTAVAN, A., GRAMER, J. L., *Proc. Int. Conf. on Solar Energy*, Luxembourg (1977) Sept. 27-30, p. 581.
- [16] PARTAIN, L. D., OAKES, J. J., GRENFIELD, I. G., Int. Workshop on CdS Solar Cells, Univ. Delaware USA, 1 April-30 May 1975, p. 346, 1975.
- [17] SINGH, V. P., *Proc. IEEE Washington*, 1978, p. 507-512.
- [18] MARTINUZZI, S. *et al.*, *Revue Phys. Appl.* **14** (1979) 237.