Cellules solaires CdS/CuInS₂, préparées par pulvérisation chimique sans air

N. Kamoun, S. Belgacem, M. Dachraoui, R. Bennaceur

► To cite this version:

N. Kamoun, S. Belgacem, M. Dachraoui, R. Bennaceur. Cellules solaires CdS/CuInS₂, préparées par pulvérisation chimique sans air. *Revue de Physique Appliquée*, 1987, 22 (9), pp.991-998. 10.1051/rphysap:01987002209099100 . jpa-00245659

HAL Id: jpa-00245659

<https://hal.science/jpa-00245659>

Submitted on 1 Jan 1987

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
7240-7135

Cellules solaires CdS/CuInS₂, préparées par pulvérisation chimique sans air

N. Kamoun, S. Belgacem, M. Dachraoui (*) et R. Bennaceur

Laboratoire de Physique de la Matière condensée, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie

(*) Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie

(Reçu le 13 mars 1987, accepté le 18 mai 1987)

Résumé. — Nous avons étudié les propriétés structurales et optiques des couches minces de CuInS₂ préparées par pulvérisation chimique réactive sans air. L'analyse par diffraction aux rayons X a montré que ces couches sont bien cristallisées et leur orientation principale (112) est nettement privilégiée pour un rapport de concentrations $\frac{(\text{Cu(I)})}{(\text{In(III)})} = 1$ dans la solution à pulvériser. La valeur de la largeur de bande interdite, de l'ordre de 1,45 eV, a été obtenue à partir des mesures de transmission et de réflexion optiques. Les valeurs de la tension de circuit ouvert et de courant de court-circuit, de la photopile CdS/CuInS₂ réalisée, sont respectivement de l'ordre de 0,3 V et 2,7 mA.cm⁻².

Abstract. — We have studied the structural and optical properties of CuInS₂ thin layers prepared by airless spray. The X-ray diffraction analysis showed that these layers are well crystallized with (112) principal orientation which is clearly privileged for a concentration ratio $\frac{(\text{Cu(I)})}{(\text{In(III)})} = 1$ in the pulverization solution. The value of the gap, of the order of 1.45 eV, was obtained from transmission and reflection optical measurements. The values of open circuit voltage and short circuit current of CdS/CuInS₂ cell are respectively of the order of 0.3 V and 2,7 mA.cm⁻².

1. Introduction.

Au cours de ces dernières années la fabrication des composés ternaires I-III-VI₂ tels que CuInX₂ (X=S, Se, Te), utilisés en couches minces en tant qu'absorbours dans un dispositif photovoltaïque, a connu une attention considérable [1].

Le semiconducteur CuInS₂ que nous avons étudié dans le cadre de ce travail présente en effet de bonnes caractéristiques photovoltaïques :

- i) un coefficient d'absorption important ($\alpha \approx 5 \times 10^2 \text{ cm}^{-1} - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [2] ;
- ii) un gap direct de valeur $E_g \approx 1,42 \text{ eV} - 1,53 \text{ eV}$ voisin de la valeur théorique optimale pour la conversion de l'énergie solaire (1,5 eV) [2-5] ; et
- iii) il peut être fabriqué à caractère p ou n (par contrôle de l'excès ou de la déficience des atomes de soufre) permettant ainsi la réalisation d'homojonctions [6, 7] ou d'hétérojonctions telle que CdS/CuInS₂ [3, 6, 8].

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et optiques des couches minces de CuInS₂ préparées par pulvérisation chimique réactive sans air [9-11] et nous avons testé les performances photovoltaïques des cellules solaires utilisant ces couches.

2. Conditions expérimentales.

Contrairement à la méthode de pulvérisation pneumatique, proposée pour la première fois par Chamberlin et Skarman [12], la pulvérisation réactive sans air se fait sans gaz vecteur à l'aide d'un pistolet à peinture (Wagner, type 320) [10, 11]. La formation du jet de liquide se fait à travers un orifice calibré ($\varnothing = 0,5 \text{ mm}$) d'un cylindre de compression sur des substrats en verre ordinaire de 3 mm d'épaisseur et chauffés à une température de 340 °C (± 5 °C). Le débit de pulvérisation utilisé est de l'ordre de 25 ml.min⁻¹. Dans ces conditions, pour des températures plus faibles, les couches minces de

CuInS₂ deviennent très inhomogènes et très rugueuses présentant ainsi une mauvaise cristallinité ; de même, à des températures plus hautes, l'épaisseur des couches est très faible. La composition de la solution utilisée pour la préparation des couches minces de CuInS₂ est :

— Chlorure d'indium InCl₃:

$$3,1 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} - 6 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

— Chlorure cuivreux CuCl :

$$3,1 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} - 6 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

— Thiourée SC(NH₂)₂:

$$0,15 \text{ mol.l}^{-1} - 0,25 \text{ mol.l}^{-1}$$

— Chlorure d'ammonium NH₄Cl:

$$1,25 \text{ mol.l}^{-1}$$

— Dichlorohydrate d'hydrazine N₂ H₄, 2 HCl:

$$2,9 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} - 0,56 \text{ mol.l}^{-1}$$

La réaction globale de formation des couches sur les substrats est :

Les couches étudiées ont une épaisseur variant de 0,3 µm à 1 µm.

L'étude de la cristallinité et de l'orientation des dépôts de CuInS₂ a été faite par diffraction des rayons X en utilisant un diffractomètre à source de cobalt dont la raie d'émission K_α a une longueur d'onde λ égale à 1,79202 Å.

Les spectres de transmission $T(\lambda)$ et de réflexion $R(\lambda)$ des couches minces de CuInS₂ sont obtenus dans la gamme U.V.-visible et proche infrarouge, à l'aide d'un spectrophotomètre Beckmann U.V. 5240 équipé d'une sphère intégratrice Acta U.V. 520. L'éclairement par réflexion ainsi que par transmission se fait normalement du côté de la couche. Les mesures ont été effectuées à la température ambiante en prenant comme référence, l'air pour la transmission et le sulfate de barium pour la réflexion.

Pour la réalisation et l'étude de la cellule photovoltaïque CdS/CuInS₂, nous avons choisi la configuration Back Wall. Pour cela, nous déposons par la même technique de pulvérisation une couche transparente et conductrice d'oxyde d'étain dopée au fluor SnO₂(F) (0,5 µm, $R_0 = 10 \Omega$) sur du verre servant comme contact avant. Cette couche constitue le substrat du semi-conducteur CdS (4 µm) que nous formons aussi par la même technique et qui joue le rôle de fenêtre optique dans ce type de cellule [11]. L'hétérojonction étudiée est ensuite formée par la croissance de la couche mince de CuInS₂

$$\left(1 \text{ } \mu\text{m}, \frac{(\text{Cu(I)})}{(\text{In(III)})} = 1 \right)$$

sur la bicouche SnO₂(F)/CdS. Une couche mince d'or (700 Å) est déposée en dernière étape par évaporation thermique sous vide (10⁻⁶ torr) constituant ainsi le contact arrière de la photopile.

Les caractéristiques courant tension à l'obscurité et sous éclairage de la cellule sont relevées en utilisant une rampe de tension qui permet une variation continue de la tension de polarisation. La photopile est éclairée du côté CdS avec une lumière d'intensité 100 mW.cm⁻² ajustée à l'aide d'une cellule étalon S.A.T.

3. Résultats et discussions.

3.1 ANALYSE AUX RAYONS X. — La figure 1 représente les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de CuInS₂ déposées sur verre et sur SnO₂/Verre avec un rapport de concentrations dans la solution à pulvériser $\frac{(\text{Cu(I)})}{(\text{In(III)})}$ égal à 0,55. Ces couches cristallisent suivant la structure chalcopirite caractérisée par les trois orientations principales (112), (220) et (116).

Nous remarquons la présence d'autres phases secondaires telles que In₂S₃ et In₆S₇. La phase In₂S₃ a été aussi identifiée sur des couches de CuInS₂ préparées par évaporation thermique sous vide [13] et par pulvérisation cathodique réactive Sputtering [14]. Les autres pics d'orientations apparus correspondent à la couche de SnO₂ dont l'orientation préférentielle (200) est perpendiculaire au substrat.

La faible largeur des différentes raies est typique d'une bonne cristallinité des couches minces de CuInS₂. L'orientation préférentielle (112) des cristallites correspondante aux plans parallèles au substrat, est privilégiée quelque soit le substrat utilisé. En effet les valeurs expérimentales des rapports d'intensité $\frac{I_{220}}{I_{112}}$ et $\frac{I_{116}}{I_{112}}$ sont plus petites que les valeurs théoriques correspondant à une répartition aléatoire des cristallites (désordre parfait) [3, 15, 16]. Nous constatons aussi que l'orientation (112) est plus prédominante lorsqu'on passe du substrat verre au substrat SnO₂/Verre (Tab. I). Ces résultats sont proches de ceux obtenus par Grindle *et al.* [14] sur des couches de CuInS₂ préparées par pulvérisation cathodique réactive.

Par ailleurs Chu *et al.* [17] ont fabriqué des couches minces de CuInS₂ par transport en phase vapeur à courte distance Close-spacing-vapor-transport et ont trouvé que les cristallites ont tendance à s'orienter plutôt suivant la direction (220).

Pour un rapport de concentration $\frac{(\text{Cu(I)})}{(\text{In(III)})}$ égal à

Fig. 1. — Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de CuInS₂ airless spray d'épaisseur 0,3 μm ($\frac{Cu(I)}{In(III)} = 0,55$). a - Substrat : verre ; b - Substrat : SnO₂(F)/verre.

[X-ray pattern diffraction of 0.3 μm thick airless sprayed CuInS₂ thin layers ($\frac{Cu(I)}{In(III)} = 0,55$). a - Substrate : Glass ; b - Substrate : SnO₂(F)/Glass.]

1, nous remarquons que les phases secondaires tendent à disparaître pour une épaisseur de la couche de l'ordre de 1 μm (Fig. 2). Dans ce cas, le degré d'orientation (112) est favorisé au détriment de la direction (220). D'autre part une élévation du rapport $\frac{Cu(I)}{In(III)}$ à la valeur 2 ne fait pas apparaître ces phases secondaires et ne perturbe pas la structure des courbes (Fig. 3). Ceci peut être attribué, lorsque la température de substrat est relativement élevée ($T_s \geq 300^\circ C$), à l'excès d'indium dans la couche plutôt qu'à celui du cuivre.

Tableau I. — Degrés d'orientations (220) et (116) théoriques et expérimentaux du CuInS₂ ($e = 0,3 \mu m$; $T_s = 340^\circ C$; $\frac{Cu(I)}{In(III)} = 0,55$).

[Theoretical and experimental (220) and (116) orientation degrees of CuInS₂ ($e = 0.3 \mu m$; $T_s = 340^\circ C$; $\frac{Cu(I)}{In(III)} = 0.55$).]

Degré d'orientation	Théorie	Expérience Substrat	
		Verre	SnO ₂
$\frac{I_{220}}{I_{112}}$	0,8	0,104	0,033
$\frac{I_{116}}{I_{112}}$	0,6	0,058	0,033

Fig. 2. — Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de CuInS₂ airless spray déposées sur verre ($\frac{Cu(I)}{In(III)} = 1$). a - Epaisseur $e = 0,3 \mu m$; b - Epaisseur $e = 1 \mu m$.

[X-ray pattern diffraction of airless sprayed CuInS₂ thin layers deposited on glass ($\frac{Cu(I)}{In(III)} = 1$). a - Thickness $e = 0.3 \mu m$; b - Thickness $e = 1 \mu m$.]

Fig. 3. — Diagramme de diffraction des rayons X d'une couche mince de CuInS₂ airless spray déposée sur verre et d'épaisseur 1 μm ($\frac{Cu(I)}{In(III)} = 2$).

[X-ray pattern diffraction of an 1 μm thick airless sprayed CuInS₂ thin layer deposited on glass ($\frac{Cu(I)}{In(III)} = 2$).]

3.2 CARACTÉRISATIONS OPTIQUES. — Sur la figure 4 sont représentés les spectres de transmission $T(\lambda)$ et de réflexion $R(\lambda)$ des couches de CuInS_2 déposées sur verre pour deux épaisseurs différentes.

Fig. 4. — Spectres de transmission et de réflexion optiques des couches minces de CuInS_2 airless spray déposées sur verre $\left(\frac{(\text{Cu(I)})}{(\text{In(III)})} = 1\right)$. (—) Epaisseur $e = 0,3 \mu\text{m}$; (---) Epaisseur $e = 1 \mu\text{m}$.

[Optical transmission and reflection spectra of airless sprayed CuInS_2 thin layers deposited on glass $\left(\frac{(\text{Cu(I)})}{(\text{In(III)})} = 1\right)$. (—) Thickness $e = 0.3 \mu\text{m}$; (---) Thickness $e = 1 \mu\text{m}$.]

Nous observons une très faible transmission des couches dans le visible, région pour laquelle la couche de CdS est transparente [11]. De même, nous constatons que la valeur de transmission ($\approx 70\%$) de la couche d'épaisseur $0,3 \mu\text{m}$, pour des longueurs d'onde supérieures à $1 \mu\text{m}$, est pratiquement la même que celle des couches de CdS préparées par le même procédé de fabrication mais d'épaisseur six fois plus grande ($2 \mu\text{m}$) [11]. Ceci montre que la couche de CuInS_2 utilisé est un bon absorbeur. D'autre part, dans la même région ($\lambda > 1 \mu\text{m}$), nous remarquons que $T(\lambda)$ et $R(\lambda)$ ne présentent pas de franges d'interférence, ce qui prouve que le pouvoir de diffusion optique de ce type de couche est très important. L'absence de ces franges a été aussi constatée dans le cas des couches de CdS « airless spray » déjà citées. Ceci n'est pas le cas des couches de CdS , ayant la même épaisseur, et formées par évaporation thermique sous vide [18]. La diffusion optique, qui est étroitement liée aux inhomogénéités des couches en surface et en volume (boules de surface, phases secondaires, inclusions, joints de grain, ...) [19], semble ainsi dépendre de la technique de fabrication utilisée.

Le front d'absorption moyenne de ces couches est très net et correspond à des longueurs d'onde comprises entre $0,7 \mu\text{m}$ et $1 \mu\text{m}$. Dans cette zone,

l'expression approchée de la transmission est de la forme :

$$T(\lambda) = (1 - R(\lambda))^2 \exp(-\alpha e)$$

e est l'épaisseur de la couche et α son coefficient d'absorption. La réflexion à l'interface couche/substrat est supposée négligeable.

L'exploitation des spectres $T(\lambda)$ et $R(\lambda)$ confinés à cette région pour le calcul de l'absorption α en fonction de l'énergie $h\nu$ montre bien que ces couches sont fortement absorbantes ($\alpha \geq 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) (Fig. 5).

La valeur de la largeur de bande interdite E_g a été déterminée à partir de la relation [20] :

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (B = \text{constante})$$

valable dans le cas des transitions directes (Fig. 6).

Fig. 5. — Variation du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie $h\nu$ des couches minces de CuInS_2 airless spray déposées sur verre. (●—●) Epaisseur $e = 0,3 \mu\text{m}$; (●- - -●) Epaisseur $e = 1 \mu\text{m}$.

[Variation of the absorption coefficient α as a function of the energy $h\nu$ of airless sprayed CuInS_2 thin layers deposited on glass. (●—●) Thickness $e = 0.3 \mu\text{m}$; (●- - -●) Thickness $e = 1 \mu\text{m}$.]

Fig. 6. — Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ des couches minces de CuInS₂ airless spray déposées sur verre. (●—●—●) Epaisseur $e = 0,3 \mu\text{m}$; (●- - -●) Epaisseur $e = 1 \mu\text{m}$.

[Variation of $(\alpha h\nu)^2$ as a function of the energy $h\nu$ of airless sprayed CuInS₂ thin layers deposited on glass. (●—●—●) Thickness $e = 0,3 \mu\text{m}$; (●- - -●) Thickness $e = 1 \mu\text{m}$.]

Les valeurs de E_g obtenues pour les épaisseurs $0,3 \mu\text{m}$ et $1 \mu\text{m}$ sont légèrement différentes, soient respectivement $1,47 \text{ eV}$ et $1,45 \text{ eV}$. Ce léger écart peut être attribué aux inhomogénéités que présentent ces couches. En effet, lors de la déposition un certain nombre de défauts tels que les inclusions et les phases secondaires de caractéristiques différentes de celles du CuInS₂ peuvent apparaître dans la couche avec une densité différente d'une épaisseur à une autre et affectent en particulier sa structure (Fig. 2). Le coefficient d'absorption $\alpha(h\nu)$ obtenu correspond alors à un milieu effectif formé par du CuInS₂ et de ces perturbations et non du composé seul. Une étude plus rigoureuse tenant compte de ces inhomogénéités doit être reprise pour élaborer une nouvelle approche de calcul qui permette d'expliquer cet écart.

Gorska *et al.* [4] ont obtenu par des calculs similaires, sur des couches minces de CuInS₂ spray, une valeur de E_g plus faible, soit $1,42 \text{ eV}$. Par ailleurs, Bhattacharya *et al.* [5] ont effectué des mesures photoélectrochimiques de réponse spectrale (photocourant J en fonction de la longueur d'onde λ) de la jonction CuInS₂ (Electrodéposition)/Electrolyte (2 M KOH ; 1,4 M Na₂S ; 2,6 M S) sous un éclairage AM1, et ont déduit, par extrapolation de la courbe $(Jh\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ limitée à la zone d'absorption moyenne, le même ordre de grandeur de E_g ($1,45 \text{ eV}$). Pour des couches minces de CuInS₂ évaporées, Sun *et al.* [2] ont trouvé plutôt des valeurs de E_g relativement élevées de l'ordre de $1,54 \text{ eV}$.

Cette dispersion des valeurs de E_g provient probablement de l'état cristallin des couches qui sont réalisées par des techniques de fabrication différentes. Dans le cas des couches minces polycristallines, la valeur de E_g est en effet étroitement liée au processus de croissance des grains, aux paramètres de réseau et à l'orientation et la stoechiométrie des couches [2].

3.3 CARACTÉRISTIQUE COURANT-TENSION DE L'HÉTÉROJONCTION CdS/CuInS₂. — Sur la figure 7 nous avons représenté les caractéristiques I - V à l'obscurité et sous éclairage de la cellule CdS/CuInS₂ non traitée (surface active $0,125 \text{ cm}^2$). Nous constatons la manifestation d'un effet photovoltaïque dans l'hétérojonction pour lequel la tension de circuit ouvert V_{CO} est de $0,3 \text{ V}$ et le courant de court-circuit I_{cc} est $2,74 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Le rendement η correspondant est de l'ordre de $0,28 \%$. En exposant la photopile non encapsulée à l'air et à la température ambiante pendant quarante jours, la tension de circuit ouvert est restée pratiquement inchangée mais le courant de court-circuit a chuté à la valeur $1,98 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ et s'est stabilisé par la suite. La cellule est devenue ainsi relativement stable.

Dans le tableau II sont rassemblés les paramètres photovoltaïques de la cellule étudiée. La valeur du photocourant I_{ph} ($3,2 \text{ mA}$) rend bien compte du caractère absorbeur de la couche de CuInS₂ dans la cellule. La valeur du facteur de qualité A ($2, 2$) montre que le processus de transport par génération recombinaison est prédominant [1, 6]. Son accroissement au cours du temps [3, 1] peut être expliqué par une contribution de plus en plus importante de l'effet Tunnel [21].

La faible valeur de la résistance shunt R_{sh} (186Ω) montre l'existence d'une fuite importante ($I_s = 7 \mu\text{A}$) due probablement à la pénétration du CuInS₂ formé au cours de la pulvérisation dans les joints de grain de la couche de CdS [11]. Ceci a limité le facteur de forme FF à la valeur 34% .

De même nous observons un grand écart entre les

Fig. 7. — Caractéristiques I - V à l'obscurité et sous éclaircissement de la cellule $\text{SnO}_2(\text{F})/\text{CdS}/\text{CuInS}_2/\text{Au}$.
[I - V characteristics in darkness and under illumination of $\text{SnO}_2(\text{F})/\text{CdS}/\text{CuInS}_2/\text{Au}$ cell.]

valeurs de la résistance série R_s à l'obscurité et sous éclaircissement ($2\text{ k}\Omega - 31\text{ k}\Omega$). Cet écart est apparemment dû au fait que les couches formant la jonction sont très résistantes et qu'en particulier le semiconducteur CdS est photoconducteur.

Les valeurs du facteur de qualité et de la résistance shunt montrent bien qu'un meilleur contrôle de l'interface est nécessaire. En effet la présence du CuInS_2 aux joints de grain du CdS réduit énormément les performances photovoltaïques de la cellule. Pour cela, une étude systématique du traitement thermique avant et après l'association des deux matériaux s'avère nécessaire.

De même la nouvelle structure des cellules solaires formées à partir des bicouches de CuInX_2 telle que $\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$ [1, 22], peut apporter des améliorations à la qualité du type de cellule que nous étudions (Fig. 8).

Fig. 8. — Structure de la cellule $\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$ réalisée par évaporation thermique sous vide d'après Noufi *et al.* (22).
[$\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$ cell structure realized by thermal evaporation in vacuum by Noufi *et al.* (22)].

Enfin, nous avons reporté dans le tableau III quelques résultats obtenus dans la littérature sur des hétérojonctions similaires réalisées par deux techniques différentes. Kazmerski [1, 6] a constaté une importante valeur de R_s qu'il a attribuée en partie au contact arrière Zn-Au de la photopile. Il explique par ailleurs que la réduction de I_{cc} à des valeurs faibles est due partiellement au fait que l'accord de maille entre le CdS et le CuInS_2 est relativement élevé (5,56 %). Gorska *et al.* [4] attribue la très faible valeur de I_{cc} surtout au fait que la couche de CdS « spray » est fortement résistante ($\approx 200\Omega.\text{cm}^{-1}$). Ces résultats concordent avec ceux de Wagner (23) obtenus sur des cellules CdS (évaporé)/ CuInS_2 (monocristal).

4. Conclusion.

Les couches minces de CuInS_2 ont été préparées par pulvérisation chimique sans air.
A une température de substrat relativement élevée de l'ordre de 340°C et pour des rapports de concen-

Tableau II. — Paramètres photovoltaïques de la cellule $\text{SnO}_2(\text{F})/\text{CdS}/\text{CuInS}_2/\text{Au}$.
[Photovoltaic parameters of the $\text{SnO}_2(\text{F})/\text{CdS}/\text{CuInS}_2/\text{Au}$ cell.]

I_{cc} ($\text{mA}.\text{cm}^{-2}$)	V_{co} (V)	FF	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)	η (%)	A	I_{ph} ($\text{mA}.\text{cm}^{-2}$)	I_s (μA)
2,74	0,3	0,34	31	186	0,28	2,2	3,2	7

Tableau III. — *Résumé de quelques résultats obtenus sur des hétérojonctions CdS/CuInS₂.*
[Summary of some results obtained for CdS/CuInS₂ heterojunctions.]

Conditions de Fabrication	Traitement Thermique	Surface (cm ²)	V _{co} (V)	I _{cc} (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)	Réf.
— CuInS ₂ (2 μm — 4 μm) évaporé à double sources (CuInS ₂ ; S) T _s = 450 K	T = 355 K 10 min 10 ⁻¹ Pa	0,124	0,47	12,08	0,45	2,55	(1,8)
— CdS (4 μm — 6 μm) évaporé T _s = 475 K Structure Backwall Contact arrière Zn-Au Contact avant grille (I _n)		0,25	0,51	12,5	0,51	3,25	(1,6)
— CuInS ₂ ($\lesssim$ 1 μm) Spray Solution aqueuse : CuCl ₂ ; InCl ₃ et thiourée (ou N-N-diméthyl thiourée) acidifiée par HCl et maintenu à 100 °C T _s = 180 °C — 300 °C	T = 400 °C 15 min sous vide		0,2	0,04			(4)
— CdS monocristal			0,1	0,8			
— CdS spray			0,25	0,004			
— CuInS ₂ monocristal — CdS évaporé T _s = 200 °C			0,42			0,8	(23)

Eclairement sous AM1.

trations de cuivre et d'indium en solution $0,5 < \frac{(\text{Cu(I)})}{(\text{In(III)})} < 2$, les dépôts de CuInS₂ obtenus sont bien cristallisés et leur orientation principale (112) est privilégiée.

Nous avons constaté qu'un excès d'indium engendre l'apparition de phases secondaires indésirables tels que In₂ S₃ et In₆ S₇. Pour les couches d'épaisseur 1 μm correspondant à un rapport $\frac{(\text{Cu(I)})}{(\text{In(III)})}$ égal à 1, ces phases disparaissent.

La valeur de la largeur de bande interdite E_g obtenue (1,45 eV-1,47 eV) est proche de l'opti-

mum pour la conversion de l'énergie solaire (1,5 eV). Son amélioration nécessite encore une optimisation des conditions expérimentales de fabrication des couches.

L'étude des caractéristiques I-V de la cellule CdS/CuInS₂ et son évolution au cours du temps (sans encapsulation, à l'air et à la température ambiante) ont montré que ce type de photopile est relativement stable. Son étude s'avère donc intéressante et doit être complétée par d'autres caractérisations telles que le contrôle de la stoechiométrie, de l'état cristallin et des propriétés électriques des couches dans le but de faire des photopiles plus efficaces.

Bibliographie

[1] KAZMERSKI, L. L. and WAGNER, S., in *Current Topics in photovoltaics*, COUTTS, T. J. and MEAKIN, J. D. Eds, (Academic Press, New York) 1985, p. 41-109.

[2] SUN, L. Y., KAZMERSKI, L. L., CLARK, A. H., IRELAND, P. J. and MORTON, D. W., *J. Vacuum Sci. Technol.* **15** (1978) 265.

[3] SHAY, J. L. and WERNICK, J. H., *Ternary chalcopyrite semiconductors : Growth Electronic Properties and Applications* (Pergamon, New York) 1975.

[4] GORSKA, M., BEAULIEU, R., LOFERSKI, J. J. and ROESSLER, B., *Solar Energy Materials* **1** (1979) 313.

[5] BHATTACHARYA, R. N., CAHEN, D. and HODES, G., *Solar Energy Materials* **10** (1984) 41.

[6] KAZMERSKI, L. L., in *Ternary Compounds 1977* **35**, (Inst. Phys., London) 1977, pp. 217-228.

- [7] KAZMERSKI, L. L. and SANBORN, G. A., *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 3178.
  - [8] KAZMERSKI, L. L., WHITE, F. R., AYYAGARI, M. S., JUANG, Y. J. and PATERSON, R. P., *J. Vac. Sci. Technol.* **14** (1977) 65.
  - [9] LEVART, M., THIEBAUT, B. and VEDEL, J., *Int. J. Solar Energy* **1** (1983) 451.
  - [10] DACHRAOUI, M., BELGACEM, S., BENNACEUR, R. et LATROUS, H., *J. Soc. Chim. Tunisie* **2** (1985) 59.
  - [11] BEN SAID, M. A., BELGACEM, S., DACHRAOUI, M., BENNACEUR, R. et BOUCHRIHA, H., *Revue Phys. Appl.* **21** (1986) 407.
  - [12] CHAMBERLIN, R. R. and SKARMAN, J., *J. Electrochem. Soc.* **113** (1966) 86.
  - [13] KAZMERSKI, L. L., AYYAGARI, M. S. and SANBORN, G. A., *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 4865.
  - [14] GRINDLE, S.P., SMITH, C. W. and MITTLEMAN, S. D., *Appl. Phys. Lett.* **35** (1979) 24.
  - [15] PICOT and PIERROT, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* **86** (1963) 7.
  - [16] KAZMERSKI, L. L., AYYAGARI, M. S., SANBORN, G. A., WHITE, F. R. and MERRIL, A. J., *Thin Solid Films* **37** (1976) 323.
  - [17] CHU, T. L., CHU, S. S., CHIEN, C. P. and LO, D. H., *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 2020.
  - [18] DIALLO, A. O., *Thèse de Doctorat de 3^e cycle, U.S.T.L., Montpellier* (1981).
  - [19] BELGACEM, S., SAUREL, J. M. and BOUGNOT, J., *Thin Solid Films* **92** (1982) 199.
  - [20] JOHNSON, E. J., *Semiconductors and Semimetals*, 3, WILLARDSON, R. K. and BEER, A. C., Eds. (Academic Press, New York) 1967, p. 157.
  - [21] MILNES, A. G. and FEUCHT, D. L., *Heterojunctions and Metal-semiconductor Junctions* (Academic Press, New York) 1972.
  - [22] NOUFI, R., SOUZA, P. and OSTERWALD, C., *Solar Cells* **15** (1985) 87.
  - [23] WAGNER, S., in *Ternary Compounds 1977*, vol. 35, HOLAH, G. D., Ed. (Inst. Phys., London) 1977, pp. 205-216.
-