Classification
Physics Abstracts
72.40 — 71.35

Effet du rapport Cu/In sur la structure des couches minces de CuInS_2 airless spray. Application : conversion photovoltaïque

S. Belgacem, M. Amlouk et R. Bennaceur

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

(Reçu le 18 juin 1990, accepté le 16 août 1990)

Résumé. — Les couches minces semiconductrices de CuInS_2 sont préparées par la technique de pulvérisation réactive et sans air (P.S.A.), avec différents rapports de concentrations Cu/In en solution variant de 0,8 à 1,3. Nous avons constaté par analyse aux rayons X qu'un excès d'indium engendre l'apparition de phases indésirables telles que In_2S_3 et In_6S_7 . Pour un rapport Cu/In supérieur ou égal à 1, avec une concentration d'indium de 3×10^{-2} M, ces phases disparaissent. L'obtention des couches de CuInS_2 proche de la stœchiométrie (Cu/In en couche égal à 1) nécessite un rapport Cu/In en solution égal à 1,1. Pour cette valeur, les dépôts sont bien cristallisés et orientés préférentiellement suivant la direction (112). D'autre part l'étude des caractéristiques intensité-potential des cellules CdS/CuInS_2 , formées par adjonction du sulfure de cadmium à ce type de couches, montre que leurs performances sont étroitement liées à la composition chimique et l'épaisseur de l'absorbeur CuInS_2 . Pour une épaisseur de 0,5 μm , nous avons constaté que le processus de transport est gouverné par le processus de génération-recombinaison (facteur d'idéalité $A < 2$) lorsque le rapport Cu/In est égal à 1,1. Les caractéristiques photovoltaïques sont relativement améliorées pour une épaisseur optimale de 1 μm . En particulier le facteur A et le courant de fuite I_s ont diminué respectivement de 1,98 à 1,46 et de 4,28 μA à 0,34 μA suite à une diminution des défauts de structure, agissant en tant que centres de recombinaison dans le matériau. Dans ces conditions, la tension de circuit ouvert V_∞ est de 350 mV, le courant de court-circuit I_∞ est de 4,6 mA.cm^{-2} et le rendement η est de l'ordre de 1 % ($P = 100 \text{ mW.cm}^{-2}$).

Abstract. — The thin semiconducting layers of CuInS_2 are elaborated by the airless spray technique, with different ratio Cu/In in the solution varying from 0.8 to 1.3. The X ray analysis showed that two undesirable phases In_2S_3 and In_6S_7 coexist with the CuInS_2 compound. When the ratio of Cu/In is greater than 1, with a concentration of indium of the order 3×10^{-2} M, these phases disappear. A CuInS_2 layers nearly stoichiometric (Cu/In in the layer equal to 1) are obtained when the ratio Cu/In in the solution is equal to 1.1. At this value the layers are well crystallised and oriented preferentially in the direction (112). On the other hand the study of the $I - V$ characteristic of the CdS/CuInS_2 cells formed by the addition of cadmium sulfide to this layers showed that the performances are closely connected to the chemical composition and the thickness of the absorber CuInS_2 . For the thickness of 0.5 μm we have noted that the transport process are governed by the generation-recombination process (ideality factor $A < 2$) when the ratio Cu/In is equal to 1.1. The photovoltaic characteristics are relatively improved for an optimal thickness of 1 μm . In particular the factor A and leakage current I_s are lowered respectively from 1.98 to 1.46 and from 4.28 μA to 0.34 μA subsequently to the lowering of the structure defects acting as recombination centers in the material. Under these conditions, the open circuit voltage V_∞ is equal to 350 mV, the short circuit current I_∞ of the order of 4.6 mA.cm^{-2} and the efficiency η of the order of 1 % ($P = 100 \text{ mW.cm}^{-2}$).

1. Introduction.

L'attention considérable qu'a connue l'utilisation des ternaires I-III-VI₂ de type chalcopyrite et des alliages, dérivés de ces ternaires, en tant que semi-conducteurs actifs dans le domaine de la conversion

photovoltaïque s'est accrue récemment depuis les travaux de Shewchun *et al.* [1] et Loferski *et al.* [2] qui ont montré les possibilités d'application de ces matériaux dans ce domaine.

Parmi ces ternaires, le composé CuInS_2 présente un intérêt particulier du fait que sa largeur de bande

interdite E_g est de l'ordre de 1,5 eV très proche de l'optimum théorique pour la conversion de l'énergie solaire [3-5]. D'autre part, les transitions étant directes avec un coefficient d'absorption élevée ($\alpha \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$), des épaisseurs faibles (quelques microns) peuvent être utilisées pour la réalisation des dispositifs solaires et minimisent ainsi le coût du matériau. En plus, l'emploi des techniques de fabrication de ce composé en couche mince polycristalline à faible coût et à caractère n ou p, permettant ainsi la réalisation d'homojonctions ou d'hétérojonctions, fait que le développement de cette filière apparaît important et très prometteur.

Dans ce travail, nous étudions d'abord l'influence du rapport de concentrations Cu/In en solution sur la qualité de structure des couches minces de CuInS_2 préparées par pulvérisation chimique sans air [6, 7]. Ensuite, à partir des caractéristiques courant-tension, nous testerons les performances photovoltaïques des cellules solaires réalisées par adjonction du CdS à ce type de couches.

2. Conditions expérimentales.

La description de la technique de pulvérisation chimique sans air (P.S.A.) que nous avons utilisée a été présentée dans nos travaux antérieurs [7, 8]. Les substrats utilisés sont en verre ordinaire de dimensions $30 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$. Le débit de pulvérisation et la température de substrat sont maintenus constants respectivement à $25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ et 340°C .

La composition de la solution à pulvériser est la suivante :

InCl_3	$3 \times 10^{-2} \text{ M}$
$\text{CuCl}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$	$2,1 \times 10^{-2} \text{ M} - 4,5 \times 10^{-2} \text{ M}$
$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (Thiourée)	$9 \times 10^{-2} \text{ M} - 0,195 \text{ M}$
pH = 1,5-2,5 (HCl)	

et la formation des dépôts résulte d'une réaction endothermique d'équation globale :

Les deux paramètres étudiés sont essentiellement l'épaisseur des couches ($0,5\text{-}2 \mu\text{m}$) et le rapport de concentrations de Cu/In en solution ($0,8\text{-}1,3$).

La détermination de la cristallinité et de l'orientation des dépôts a été faite par diffraction de 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 $1,78992 \text{ \AA}$.

Pour la réalisation et l'étude de la cellule photovoltaïque $\text{CdS}/\text{CuInS}_2$, nous avons choisi la configuration « à face arrière » (Back wall) pour laquelle l'éclairement est effectué du côté du $\text{CdS}(\text{n})$ qui joue ainsi le rôle de la couche frontale pour l'hétérojonction (fenêtre optique), laissant alors le rôle de base pour le $\text{CuInS}_2(\text{p})$ (absorbeur). La structure de la cellule standard est présentée sur la figure 1 ainsi que la coupe correspondante observée par microscopie électronique à balayage (JSM 35). Nous déposons par la même technique P.S.A. une couche mince transparente et conductrice d'oxyde d'étain dopé au fluor (F/Sn en poids at. = 8,96 %) sur le substrat verre ordinaire servant comme contact avant. Cette couche constitue le substrat du semiconducteur CdS que nous formons aussi par la même technique [9, 10]. L'hétérojonction étudiée est ensuite formée par la croissance de la couche mince de CuInS_2 , d'épaisseur variant de $0,5$ à $2 \mu\text{m}$, sur la bicouche SnO_2/CdS . Une couche mince d'or ($\approx 700 \text{ \AA}$) est déposée en dernière étape par évaporation thermique sous vide (10^{-6} torr) constituant ainsi le contact arrière de la photopile. Pour tester la

Fig. 1. — Coupe de la cellule $\text{CdS}/\text{CuInS}_2$.

[$\text{CdS}/\text{CuInS}_2$ cross section.]

Fig. 2. — Diagrammes de diffraction de rayons X de CuInS_2 airless spray pour différents rapports de concentration Cu/In.

[X ray patterns diffraction of airless sprayed CuInS_2 for differents ratio of the Cu/In concentration.]

cellule, un contact à la laque d'argent est pris directement sur l'électrode transparente et un contact en graphite est appliqué sur la couche d'or [9]. La surface active de la cellule étudiée est de 0,125 cm².

Les mesures des caractéristiques courant-tension à l'obscurité et sous éclairement sont réalisées à l'aide d'une rampe de tension (Tacussel type PRT 20-2X avec tiroir type TP-PRT) permettant une variation continue de la tension de polarisation de la cellule. L'éclairement de la cellule est obtenu à l'aide d'une lampe solaire quartz-iode (Sunnex type 20). Sa puissance est calibrée par une photopile étalon au silicium (S.A.T.) à 100 mW.cm⁻² correspondant à un éclairement solaire moyen (AM1).

3. Résultats et discussions.

3.1 ANALYSE AUX RAYONS X. — Sur la figure 2 sont représentés les diagrammes de diffraction de rayons X des couches minces de CuInS₂ déposées sur verre avec un rapport Cu/In en solution variant de 0,8 à 1,3 par pas de 0,1. Ces diagrammes montrent que ces couches cristallisent suivant la structure chalcoppyrite caractérisée par les trois orientations principales (112), (220) et (116). D'autre part nous remarquons la présence d'autres phases secondaires telles que In₂S₃ et In₆S₇ pour les rapports Cu/In inférieurs ou égaux à 1. Ces phases se manifestent de moins en moins lorsque la concentration de cuivre augmente (Cu/In ≥ 1,1), en particulier la phase In₆S₇ disparaît complètement. Il ressort de ces résultats qu'à la température des substrats 340 °C, l'apparition ou non des phases, secondaires à base d'indium peut être essentiellement à l'origine de l'excès ou non d'indium dans la couche plutôt que du cuivre [8]. La phase In₂S₃ a été aussi identifiée sur des couches de CuInS₂ préparées par évaporation thermique sous vide [11] et par pulvérisation cathodique réactive (Sputtering) [12].

Quel que soit le rapport Cu/In étudié, l'orientation (112) des cristallites, correspondante au plan parallèle au substrat, est préférentielle, tableau I. Son degré d'orientation est meilleur pour les rapports 1,

Tableau I. — Degrés d'orientation (220) et (116) du CuInS₂ airless spray.

[Degrees of orientation (220) and (116) of airless sprayed CuInS₂.]

Cu/In en solution		0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3
Degré d'orientation	$\frac{I_{220}}{I_{112}}$	0,380	0,338	0,192	0,169	0,159	0,284
	$\frac{I_{116}}{I_{112}}$	0,107	0,200	0,098	0,084	0,079	0,146

1,1 et 1,2. Seulement, vu que les raies correspondant au rapport 1,1 paraissent plus fines que celles correspondant à ceux de 1 et 1,2, nous pouvons dire que la meilleure qualité de structure correspond au rapport en solution liquide égal à 1,1. En effet, en analysant par polarographie à impulsion constante, nous avons constaté par ailleurs que le rapport Cu/In dans le solide est légèrement inférieur à celui en solution liquide de départ [13]. Afin d'avoir des couches stœchiométriques dont le rapport est 1, il faut que ce rapport en solution soit égal à 1,1.

3.2 CARACTÉRISTIQUES COURANT-TENSION

3.2.1 Influence du rapport Cu/In. — Sur la figure 3 sont représentées les caractéristiques $I(V)$ à l'obscurité et sous éclairement de la cellule CdS/CuInS₂ pour différentes valeurs du rapport Cu/In en solution. L'épaisseur de la couche de CuInS₂ est fixée à 0,5 μm. Notons que ces mesures sont des moyennes vérifiées séparément sur quatre ou cinq échantillons.

Nous constatons d'abord la manifestation d'un effet photovoltaïque dans l'hétérojonction pour tous les rapports étudiés. Pour des rapports inférieurs à 0,9 ou supérieurs à 1,2, cet effet est très pauvre. D'autre part, nous observons un croisement très marqué des caractéristiques à l'obscurité et sous éclairement. Ce recoupement est apparemment dû

Fig. 3. — Influence du rapport Cu/In en solution sur les caractéristiques $I(V)$ à l'obscurité et sous-éclairage de la cellule CdS/CuInS₂ airless spray.

[Effect of the ratio Cu/In in the solution on the $I(V)$ characteristics of the airless sprayed CdS/CuInS₂ cell in the dark and under illumination.]

au fait que les couches formant la jonction sont très résistantes et qu'en particulier le semiconducteur CdS est photoconducteur.

Cette étude montre que la cellule réalisée avec un rapport égal à 1,1 est plus performante. Ceci est en bon accord avec les résultats décrits au paragraphe précédent 3.1 sur l'amélioration de la qualité cristalline du CuInS₂ avec ce rapport (augmentation de la taille des cristallites ($\approx 0,5\text{ }\mu\text{m}$) ayant des raies de diffraction plus fines, meilleure orientation, bonne stœchiométrie du composé et très peu de phases secondaires dans la couche).

La détermination des paramètres photovoltaïques R_s , R_{sh} , I_s , I_{ph} , A , FF et η , respectivement les résistances série et shunt, les courants de saturation et photogénéré, les facteurs d'idéalité et de forme et le rendement de la cellule, a été effectuée à partir de la relation empirique suivante :

$$I = I_{ph} - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} - I_s \left[\exp \left(\frac{V + R_s I}{A k_B T} \right) - 1 \right]$$

reliant la tension de polarisation V de la cellule au courant I débité dans un circuit simple équivalent à une seule diode.

Normalement, R_s et R_{sh} devraient être calculés à partir des pentes dV/dI de la courbe $I(V)$ respectivement aux polarisations directes élevées (quadrant C₁) et aux polarisations inverses élevées (quadrant C₂). Mais pour éviter de telles polarisations que les cellules solaires ne peuvent pratiquement supporter, on se limite aux polarisations directes du quadrant C₃ et on utilise la méthode numérique d'ajustement développée par Charles *et al.* [14]. Dans le but de rendre cette méthode plus rapide et convergente, quant à la résolution de cette équation en terme de A et au point de fonctionnement maximum (I_m , V_m), nous avons appliqué la méthode de résolution d'équations non linéaires de Mueller [15] au lieu

de celle de Newton que les auteurs ont utilisée. De même, connaissant les bonnes valeurs de A , R_s et R_{sh} , nous avons aussi appliqué cette méthode dans toute la gamme de potentiel du quadrant C₃ pour le calcul du courant I à partir de la même équation. Enfin, les valeurs de la tension de circuit ouvert V_{co} et du courant de court-circuit I_{cc} sont déterminées directement à partir des courbes expérimentales $I(V)$.

Dans le tableau II, sont rassemblés les paramètres photovoltaïques donnant un meilleur accord avec l'expérience des cellules réalisées par les rapports 1 et 1,1. Pour les autres rapports, vue que les couches minces sont mal cristallisées donnant lieu à une structure photovoltaïque plus complexe, la méthode précédemment décrite et s'appuyant sur l'équation d'une seule diode n'a pas été appliquée. On constate que ces paramètres sont fortement dépendants de la valeur du rapport Cu/In, en particulier les valeurs de I_{cc} et V_{co} , figure 4. Les valeurs du photocourant I_{ph} ($2,3\text{-}3,8\text{ mA.cm}^{-2}$) rendent bien compte du caractère absorbeur de la couche de CuInS₂. Pour le rapport 1,1 la valeur du facteur de qualité A (1,989) montre que le processus de transport par génération-recombinaison est prédominant. Son accroissement (> 2) pour le rapport 1 peut être expliqué par une contribution de plus en plus importante de l'effet tunnel.

Cet effet tunnel est assisté à travers les états d'interface produits par le désaccord de réseaux et surtout par les impuretés introduites (outre les impuretés contenues dans les réactifs, Cd, Cu, In, Cl, thiourée, celles contenues dans les solvants) et les défauts de structures en volume (dislocations, inclusions d'air, phases secondaires, ...) et en surface (nodules, boules de surface, ...) formés dans les couches au cours des différentes étapes de la fabrication [16]. En effet, les impuretés jouent un rôle

Tableau II. — Paramètres photovoltaïques de la cellule CdS/CuInS₂ airless spray (CuInS₂ : [In] = 3×10^{-2} M ; $e = 0,5\text{ }\mu\text{m}$).
[Photovoltaic parameters of airless sprayed CdS/CuInS₂ solar cell (CuInS₂ : [In] = 3×10^{-2} ; $e = 0.5\text{ }\mu\text{m}$).]

		I_{cc} (mA.cm ⁻²)	V_{co} (V)	FF	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)	η (%)	A	I_{ph} (mA.cm ⁻²)	I_s (μA)
Cu In	0,9	1,415	0,230	—	—	—	—	—	—	—
	1,0	2,150	0,265	0,27	75,3	119	0,155	2,597	3,813	28,39
	1,1	2,297	0,312	0,53	7,8	1 903	0,383	1,989	2,308	4,283
	1,2	0,480	0,125	—	—	—	—	—	—	—

Fig. 4. — Variation de V_{co} et I_{cc} en fonction du rapport Cu/In en solution.

[Variation of V_{co} and I_{cc} versus of the ratio Cu/In in the solution.]

important dans le processus de croissance cristalline et de recristallisation. Elles agissent comme sites de nucléation, ce qui se traduit par des couches ayant des cristallites de taille petite et présentant une surface, en particulier celle du CdS, perturbée par de nombreux agglomérats. La taille et la densité de ces défauts sont liées à la dimension de la goutte de l'aérosol et à la vitesse de croissance de la couche, mais aussi à la nature et à l'épaisseur du support SnO_2 . Ces perturbations affectent la qualité de la jonction et rendent l'effet des états d'interface important : sous l'effet de l'éclairement, les impuretés ou défauts, introduisant des niveaux d'énergie localisés dans les bandes interdites des matériaux, peuvent être ionisés et réduisent la largeur de la zone de charge d'espace, ce qui augmente les possibilités de conduction par effet tunnel. Cependant, les paramètres V_{co} , I_{cc} et FF se dégradent et le rendement η sera limité.

L'élévation de la valeur de A explique ainsi les faibles valeurs de R_{sh} (100-1 900 Ω) et montre l'existence de fuites importantes traduites par les valeurs élevées du courant de saturation I_s (4-30 μA). Les fuites sont dues probablement à la pénétration du $CuInS_2$ formé au cours de la pulvérisation dans les joints de grain de la couche de CdS. En effet l'existence du $CuInS_2$ dans les joints de grain forme une structure découpée comme dans le cas des cellules CdS/ Cu_2S en couches minces [17] : l'éclairement favorise un découpage (juxtaposition d'autant de microdiodes que de grains fonctionnant en parallèle) augmentant ainsi les conductions ohmiques dans les joints de grain et diminue la valeur de R_{sh} . Ce phénomène en plus de celui de dépiégeage font que la tension de circuit ouvert est faible. Sa valeur est de 312 mV pour le rapport 1,1.

De même, les grandes valeurs de R_s à l'obscurité et même sous éclaircissement ($> 2 \Omega$) engendrent la réduction du courant de court-circuit dans ces cellules (2,297 mA pour Cu/In = 1,1). Comme nous l'avons remarqué tout à fait au début de ce paragraphe, cette résistance série élevée est en général attribuée à une importante résistivité des couches de CdS et $CuInS_2$ dont les structures sont discontinues (inclusion d'air). Dans ces conditions et pour cette première étude, les caractéristiques photovoltaïques optimisées correspondent au rapport 1,1 avec un rendement de 0,38 % et un facteur de forme de 0,53.

3.2.2 Influence de l'épaisseur. — Nous avons aussi étudié l'évolution des caractéristiques de la cellule en faisant varier l'épaisseur de la couche mince de $CuInS_2$. En effet, lorsque l'épaisseur est faible, un court-circuit de la cellule, dû à la pénétration du contact arrière (Au) jusqu'au CdS risque de se produire. Si elle croît, l'absorption augmente mais la densité des défauts de structure et donc la résistance de la cellule augmentent aussi, ce qui laisse croire à l'existence d'une épaisseur optimale. En nous référant aux courbes précédentes (variation de Cu/In) nous avons fixé le rapport Cu/In à 1,1 avec une concentration d'indium égale à 3×10^{-2} M et nous avons déterminé cette épaisseur optimale en réalisant le même type de caractéristique $I(V)$ sur ces cellules pour des épaisseurs variant de 0,5 à 2 μm (Fig. 5, Tab. III).

Fig. 5. — Influence de l'épaisseur du $CuInS_2$ sur les caractéristiques $I(V)$ sous éclaircissement de la cellule CdS/ $CuInS_2$ airless spray.

[Effect of the thickness of $CuInS_2$ on the $I(V)$ characteristics of the airless sprayed CdS/ $CuInS_2$ cell under illumination.]

Tableau III. — Paramètres photovoltaïques de la cellule CdS/CuInS₂ airless spray (CuInS₂ : Cu/In = 1,1 ; [In] = 3 × 10⁻² M).
[Photovoltaic parameters of airless sprayed CdS/CuInS₂ solar cell (CuInS₂ : Cu/In = 1.1 ; [In] = 3 × 10⁻² M).]

		I_{cc} (mA.cm ⁻²)	V_{co} (V)	FF	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)	η (%)	A	I_{ph} (mA.cm ⁻²)	I_s (μA)
e (μm)	0,5	2,297	0,312	0,53	7,8	1 903	0,383	1,989	2,308	4,283
	1,0	4,592	0,350	0,58	8,3	2 325	0,945	1,467	4,609	0,348
	1,5	2,759	0,350	0,32	56,6	200	0,314	2,075	3,582	2,291
	2,0	2,680	0,300	0,50	9,3	1 164	0,407	1,984	2,706	6,124

Là encore, on constate que les paramètres photovoltaïques sont liés à l'épaisseur de l'absorbeur. Le courant de court-circuit dépend de ce paramètre beaucoup plus que la tension en circuit ouvert, qui semble avoir une variation avec l'épaisseur moins critique, figure 6.

L'épaisseur optimale est de 1 μm pour laquelle le V_{co} est légèrement amélioré (350 mV) mais la valeur de I_{cc} a doublé par rapport à celle relative à l'épaisseur 0,5 μm et atteint 4,59 mA. Le courant de fuite est aussi minimisé (0,348 μA) suite à une amélioration de la résistance shunt qui devient relativement plus grande de l'ordre de 2 325 Ω. Le facteur de qualité A correspondant a par conséquent diminué, mais sa valeur de 1,46 indique toujours que dans de telle structure le mécanisme de conduction est un courant de génération recombinaison. Dans ces conditions ($e = 1 \mu m$), le facteur de forme FF est de l'ordre de 0,58 et le rendement atteint est

de 0,94 %. Pour des épaisseurs supérieures à 1 μm on constate les mêmes phénomènes observés pour les rapports inférieurs ou supérieurs à 1,1 correspondant à l'épaisseur 0,5 μm, en particulier le processus par effet tunnel. Ceci indique certes que la coexistence des deux mécanismes de génération recombinaison et de conduction par effet tunnel est en quelque sorte tributaire de la technique de préparation des dépôts avec laquelle un certain nombre d'états d'interface est toujours présent, comme c'est d'ailleurs le cas avec la technique classique (pneumatique).

Les mêmes observations (A voisin ou supérieur à 2) ont été aussi reportées par d'autres auteurs en réalisant des dispositifs de type CdS/Cu₂S [18-20], CdS/CdTe [21] et CdS/CuInSe₂ [22-25]. Le tableau IV regroupe quelques résultats obtenus dans la littérature sur des hétérojonctions similaires à base de CuInS₂. Kazmerski [5, 26, 27] attribue les faibles valeurs de I_{cc} à la valeur relativement élevée de l'accord de maille entre le CdS et le CuInS₂ (5,5 %). Par ailleurs Gorska *et al.* [28] ont obtenu une très faible valeur de I_{cc} qui est due en partie au fait que le dépôt CdS est très résistant ($\approx 200 \Omega.cm$). Afin d'améliorer la phototension et le courant de collecte, Agnihotri *et al.* [30] ont remplacé le CdS par du CdZnS et utilisé une bicouche de CuInS₂ à grande et à faible résistivité. Ils ont obtenu un courant de court-circuit de 8,25 mA, une tension de circuit ouvert de 440 mV, un facteur de forme FF de 0,278 et un rendement correspondant de 2,66 %. Ils expliquent que la faible valeur de FF est due à une faible valeur de R_{sh} et à une valeur élevée de R_s . Ces défauts sont à l'origine respectivement d'une grande résistivité des couches de CdZnS et du phénomène de recombinaison dans les joints de grain et les nombreux défauts dans les couches déposées. De même, dans le but de parfaire les performances photovoltaïques de ce type d'hétérostructures fonctionnant en configuration back-wall, Chopra *et al.*

Fig. 6. — Variation du V_{co} et I_{cc} en fonction de l'épaisseur de la couche de CuInS₂.
[Variation of V_{co} and I_{cc} versus the thickness of CuInS₂ layer.]

Tableau IV. — *Résumé de quelques résultats obtenus sur des hétérojonctions à base de CuInS₂ (éclairage AM1 ; * structure Back wall).*[Summary of some results obtained on heterojunction based on CuInS₂ (AM1 illumination ; * Back wall structure).]

Conditions de fabrication	Traitement thermique	Surface (cm ²)	V_{∞} (V)	I_{∞} (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)	Réf.
— CuInS ₂ (2-4 μ m) évaporé ; $T_s = 450$ K	$T = 355$ K 10 min 10^{-1} Pa	0,124	0,47	12,08	0,45	2,55	[5, 26]
— CdS (4-6 μ m) évaporé ; $T_s = 475$ K Contact arrière Zn-Au Contact avant grille In		0,25	0,51	12,5	0,51	3,25	[5, 27] *
— CuInS ₂ (≤ 1 μ m) spray ; $T_s = 180-300$ °C	$T = 400$ °C 15 min sous vide		0,2	0,04			[28]
— 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	[29]
— Bicouche de CuInS ₂ spray ; $T_s = 300$ °C 1 : 1 : 4 (0,5 μ m ; 0,1-1 Ω cm) 1,2 : 1 : 4 (1,5 μ m ; 0,1-1 Ω cm) — Cd _{0,85} Zn _{0,15} S spray ; $T_s = 350$ °C dopé à l'In 5 % mol (1,5 μ m ; 50 Ω cm) Contact arrière Au Contact avant In ₂ O ₃ : Sn		0,38	0,44	8,25	0,278	2,66	[30] *
— Bicouche de CuInS ₂ spray (excès de Cu 12 %) $T_s = 550$ K ; pH = 5,2 $T_s = 500$ K ; pH = 4,2 ZnO spray (1 μ m) $T_s = 600$ K dopé à l'In 3 % at. Contact arrière Al	$T = 575$ K 120 min sous vide	0,03	0,28	13,3	0,38	2	[31] *

[31] ont utilisé une couche semiconductrice d'oxyde de zinc dopé à l'indium (3 %) comme fenêtre optique de la photopile et une couche intermédiaire de CuInS₂ à grande résistivité pour éviter l'attaque chimique de l'oxyde ZnO lors de la pulvérisation du CuInS₂ actif de faible résistivité. Suite à un traitement thermique approprié de la jonction (sous vide, à 575 K et pendant 120 min) ils ont amélioré les caractéristiques photovoltaïques de la cellule (qui ne montrait pas initialement de photoréponse) avec une augmentation de la résistance R_{sh} et du facteur

FF (respectivement aux valeurs de 4 k Ω et 0,38) et une diminution de la résistance R_s à 145 Ω et le facteur de qualité A de 3,5 à 1,5. Les valeurs optimales du V_{∞} , I_{∞} et η obtenues sont respectivement 280 mV, 13,3 mA.cm⁻² et 2 %. L'étude de la caractéristique $I(V)$ en fonction de la température leur a permis de montrer que le mécanisme de transport dans ce type de cellule est gouverné par les effets de recombinaison et tunnel à travers l'interface de la jonction.

Fig. 7. — Caractéristiques $I(V)$ de la cellule CdS/CuInS₂ airless spray (CuInS₂: Cu/In = 1,1 ; $e = 1\text{ }\mu\text{m}$) : (—) après formation de la jonction, (-----) après une année à l'air et à la température ambiante.

[$I(V)$ characteristics of the airless sprayed CdS/CuInS₂ cell (CuInS₂: Cu/In = 1.1 ; $e = 1\text{ }\mu\text{m}$) : (—) after the junction formation, (-----) after one year in air and at ambient temperature.]

3.2.3 Stabilité de la photopile. — Pour étudier la dégradation de la photopile, nous avons suivi l'évolution de la caractéristique $I(V)$ de la cellule correspondante au CuInS₂ d'épaisseur 1 μm et de rapport Cu/In = 1,1 à l'air et à la température ambiante pendant une année. Nous constatons qu'au bout d'une courte durée (environ 30 jours) une diminution de courant de court-circuit I_{∞} qui passe de 4,592 mA à 3,900 mA, et une chute de la tension de circuit ouvert à la valeur de 285 mV, figure 7. Ceci a engendré une décroissance du rendement qui devient 0,58 % avec une perte du facteur de forme

$FF(0,51)$. Pour une durée plus longue (une année) nous avons remarqué un ralentissement de la dégradation. Les caractéristiques de la cellule sont devenues plus stables, tableau V.

Les résultats photovoltaïques, quoique encore médiocres en comparaison des résultats obtenus sur les cellules de la filière CdS/Cu₂S spray (6-7 %) ou évaporé (9-11 %), pour lesquelles on a voulu remplacer l'absorbeur Cu₂S par CuInS₂, et leur évolution au cours du temps (sans encapsulation, à l'air et à la température ambiante) montrent que ce type de photopile est relativement plus stable. Ceci provient de la différence de structure des matériaux Cu₂S et CuInS₂. La structure chalcopyrite est relativement simple comparée à la phase chalcocite Cu₂S. En effet, la dégradation de la cellule CdS/Cu₂S est attribuée à la migration du cuivre dans le CdS suite à une oxydation, et donc la phase Cu₂S se détériore et se transforme en une autre phase la djurleite Cu_{1,96}S, ce qui provoque une diminution importante du courant photogénéré, qui finit dans la plupart des cas par s'annuler. Par contre le composé CuInS₂ existe en une seule phase à faible température, et les atomes de cuivre sont cependant fortement liés dans le réseau de la chalcopyrite Cu-In-S [5, 11, 32]. Dans la même perspective d'emploi pour la conversion photovoltaïque, étant donné que les conditions d'élaboration du composé CuInS₂ en couches minces, comparées à celles du CuInSe₂, sont moins toxiques, plus simples et moins onéreuses, on attache actuellement une importance de plus en plus grande à son optimisation.

4. Conclusion.

Les couches minces de CuInS₂ ont été préparées par la méthode de pulvérisation chimique réactive en phase liquide et sans air (P.S.A.). Nous avons montré l'effet du rapport Cu/In sur l'état cristallin des couches. Nous avons constaté que leur degré d'orientation (112) est surtout meilleur pour le rapport en solution 1,1, qui correspond à un rapport en couche égal à 1.

Tableau V. — Evolution des paramètres photovoltaïques de la cellule CdS/CuInS₂ airless spray en fonction du temps.

[Evolution of photovoltaic parameters of airless sprayed CdS/CuInS₂ solar cell versus time.]

	I_{∞} (mA.cm ⁻²)	V_{co} (V)	FF	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)	η (%)	A	I_{ph} (mA.cm ⁻²)	I_s (μA)
Après fabrication	4,592	0,350	0,58	8,3	2 325	0,945	1,467	4,609	0,348
Au bout d'une année	3,860	0,260	0,45	8,6	2 290	0,460	2,204	3,912	35,71

Les relevés des caractéristiques $I(V)$ nous ont permis d'obtenir des renseignements sur les matériaux eux-mêmes et sur le fonctionnement de la photopile. Les résultats obtenus montrent qu'il est possible de fabriquer entièrement par la technique simple et peu coûteuse de pulvérisation chimique sans air une cellule solaire de type CdS/CuInS₂ de performances assez comparables à celle préparée par évaporation thermique ou par pulvérisation pneumatique, et dont les caractéristiques photovoltaïques sont relativement stables. Ces performances dépendent beaucoup des propriétés physiques des couches actives, en particulier de la composition chimique et l'épaisseur de l'absorbeur CuInS₂. Le rendement maximal obtenu sous un éclaircissement de 100 mW.cm⁻² est de l'ordre de 1 % et correspond à une épaisseur de CuInS₂ de 1 µm et un rapport en solution Cu/In = 1,1. La tension de circuit ouvert et le courant de court-circuit correspondants sont respectivement de l'ordre de 350 mV et 4,6 mA.cm⁻².

D'autre part, nous avons constaté que le processus de transport est gouverné par le phénomène de génération recombinaison et l'effet tunnel ($1,5 < A < 3$).

L'étude du fonctionnement de ce type de photopiles réalisées par la méthode P.S.A. s'avère donc intéressante et se poursuit dans l'amélioration de la tension de circuit ouvert et surtout du courant de court-circuit qui sont encore faibles, en développant d'autres voies complémentaires telles que :

— Le remplacement de la fenêtre CdS par d'autres matériaux tels que CdZnS et ZnO susceptibles de donner un meilleur accord de mailles avec le CuInS₂ et donc une meilleure qualité de la jonction conduisant à un V_{co} plus élevé.

— La nouvelle structure des cellules solaires formée à partir de bicouches de CuInX₂ (X = S, Se ou Te) qui peut apporter des améliorations à la collecte du courant.

Bibliographie

- [1] SHEWCHUN J., LOFERSKI J. J., WOLD A., ARNOTT R., DEMEO E. A., BEAULIEU R., WU C. C. and HUANG H. L., Proc. 11th IEEE Photov. Spec. (Conf. Scottsdale, AZ, May 6-8 1975) p. 480.
- [2] LOFERSKI J. J., SCHEWCHUN J., ROESSLER B., BEAULIEU R., PIEKOSZEWESKI J., GORSKA M. and CHAPMAN G., Proc. 13th IEEE Photov. Spec. Conf. (Washington DC, June 1978) p. 190.
- [3] SHAY J. L. and WERNICK J. H., « Ternary Chalcopyrite Semiconductors : Growth, Electronic Properties and Applications », Ed. B. R. Pamplin (Pergamon Press, New York) 1975.
- [4] LOFERSKI J. J., *Appl. Phys.* **27** (1956) 777.
- [5] KAZMERSKI L. L. and WAGNER S., Current Topics in Photovoltaics, Eds. T. J. Coutts and J. D. Meakin (Academic Press, New York) 1985, p. 41.
- [6] LEVART M., THIEBAULT B. and VEDEL J., *Int. J. Sol. Energy* **1** (1983) 451.
- [7] DACHRAOUI M., BELGACEM S., BENNACEUR R. et LATROUS H., *J. Soc. Chim. Tunisie* **2** (1985) 59.
- [8] KAMOUN N., BELGACEM S., DACHRAOUI M. et BENNACEUR R., *Revue Phys. Appl.* **22** (1987) 991.
- [9] BEN SAID M. A., BELGACEM S., DACHRAOUI M., BENNACEUR R. et BOUCHRIHA H., *Rev. Phys. Appl.* **7** (1986) 407.
- [10] AMLOUK M., DACHRAOUI M., BELGACEM S. and BENNACEUR R., *Sol. Energy Mater.* **15** (1987) 453.
- [11] KAZMERSKI L. L., AYYAGARI M. S. and SANBORN G. A., *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 4865.
- [12] GRINDLE S. P., SMITH C. W. and MITTLEMAN S. D., *Appl. Phys. Lett.* **35** (1979) 24.
- [13] MNARI M., DACHRAOUI M., BELGACEM S. et LATROUS H., *J. Soc. Chim. (Tunisie)* acceptée pour publication (1990).
- [14] CHARLES J. P., ABDELKRIM M., MOY Y. M. and MIALHE P., *Sol. Cells* **4** (1981) 169.
- [15] VIGNES J., « Algorithmes numériques, Analyse et mise en œuvre, équations et systèmes non linéaires », T. 2 (Collection Langages et algorithmes de l'informatique) 1980, p. 56.
- [16] BELGACEM S., Thèse de Doctorat d'Etat, Tunis (1990).
- [17] PEROTIN M., Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Montpellier (1981).
- [18] FAHRENBRUCH A. F. and BUBE R. H., *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 1264.
- [19] ROTHWART A., PHILLIPS J. P. and WYETH N. C., Proc. 13th IEEE Photov. Spec. Conf. (Washington, DC, June 1978) p. 399.
- [20] LUQUET H., PEROTIN M., DHOUB A., BOUGNOT J. and SAVELLI M., *Solar Cells* **13** (1984-1985) 201.
- [21] MITCHELL K. W., FAHRENBRUCH A. L. and BUBE R. H., *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 4365.
- [22] KAZMERSKI L. L., WHITE F. R. and MORGAN G. K., *Appl. Phys. Lett.* **29** (1976) 268.
- [23] MICKELSEN R. A. and CHEN W. S., *Appl. Phys. Lett.* **36** (1980) 371.
- [24] HEGEDUS S. S., *IEEE Trans. Electron Devices* ED-**31** (1984) 629.
- [25] DUCHEMIN S., BOUGNOT J., EL GHIZAL A. and BELGHIT K., 9th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference (Fribourg, Sept. 1989).
- [26] KAZMERSKI L. L., WHITE F. R., AYYAGARI M. S., JUANG Y. J. and PATERSON R. P., *J. Vac. Sci. Technol.* **14** (1977) 65.
- [27] KAZMERSKI L. L., *Ternary Compounds* **35** (Inst. Phys., London) 1977, 217-228.
- [28] GORSKA M., BEAULIEU R., LOFERSKI J. J. and ROESSLER B., *Sol. Energy Mater.* **1** (1979) 313.
- [29] WAGNER S., in Ternary Compounds, Ed. G. D.

- Holah (Inst. Phys. London) **35** (1977) pp. 205-216.
- [30] RAJARAM P., THANGARAJ R., SHARMA A. K. and AGNIHOTRI, *Sol. Cells*, **14** (1985) 123.
- [31] TIWARI A. N., PANDYA D. K. and CHOPRA K. L., *Sol. Cells* **22** (1987) 263.
- [32] KAZMERSKI L. L., AYYAGARI M. S., WHITE F. R. and MERRIL A. J., *Thin Solid Films* **37** (1976) 323.
-