

**PROPRIÉTÉS DES COUCHES DE CdS OBTENUES PAR
VOIE CHIMIQUE REACTIVE EN VUE D'APPLICATIONS
AUX CELLULES SOLAIRES Cu₂S-CdS**

par

**M. SAVELLI, Mme. J. BOUGNOT, J. MARUCCHI, Mme. PEROTIN,
M. SIRKIS,***

**Centre d'Études d'Électronique des Solides, CNRS
Université des Sciences et Techniques du Languedoc
Montpellier, France**

* Adresse: Arizona State University (U.S.A.)

RÉSUMÉ

Ces travaux concernent des lames minces de CdS préparées par voie chimique réactive.

Nous donnons quelques résultats relatifs à l'action du recuit sous différentes atmosphères en fonction de la température et du temps. Nous présentons les premiers résultats obtenus sur les cellules solaires $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CdS}$ fabriquées par «dipping» à partir de couches de CdS déposées sur SnO_2 .

RESUM

Aquests treballs fan referència a les làmines primes de CdS preparades per via química reactiva.

Donem alguns resultats relatius a l'acció de la recuita sota diferents atmosferes en funció de la temperatura i del temps. Presentem els primers resultats obtinguts en les cèl·lules solars $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CdS}$ fabricades per «dipping» a partir de capes de CdS dipositades damunt SnO_2 .

SUMMARY

These studies concern films of CdS prepared by means of a reactive chemistry procedure. Some results concerning the effects of heat treatment in different atmospheres on both electrical and crystallographic properties as a function of the temperature and the duration of the treatment are given.

We also present our first results obtained for $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CdS}$ solar cells produced by «dipping» films of CdS deposited on a SnO_2 layer.

INTRODUCTION

Ces dernières années, l'hétérojonction $\text{Cu}_2\text{S-CdS}$ a été étudiée d'une manière extensive en vue d'applications terrestres dans le domaine de la conversion photovoltaïque. La fabrication de ces cellules est obtenue par échange d'ions en solution aqueuse dans une solution cuivreuse d'une couche de CdS évaporé sous vide. Plus récemment VEDEL et al.,^{1, 2} et JORDAN (Baldwin-El Paso)³ ont montré qu'il était possible d'obtenir des cellules en réalisant la couche de CdS par pulvérisation chimique réactive, c'est-à-dire par «spray», sans que le rendement de conversion ne soit affecté.

Le but de nos recherches actuelles, dont nous rapportons ici certains résultats, est d'étudier le processus de fabrication de couches minces de CdS par «spray», et d'explorer les propriétés électriques de ces lames corrélativement aux paramètres de fabrication.

PREPARATION DES LAMES MINCES DE CdS

A partir de chlorure de cadmium anhydre de synthèse CdCl_2 (Merck) et de thiourée pour analyse $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (Labosi) sont réalisées deux solutions aqueuses à 0.1 mole/litre. En faisant varier les proportions de ces deux solutions, on réalise un mélange dans le rapport désiré des concentrations en ion cadmium Cd^{++} et en ion soufre S^{--} .

Une surpression du circuit liquide de l'ordre de 10^4 N/m^2 produit un flux de liquide de l'ordre de $4 \text{ cm}^3/\text{minute}$, sortant de l'injecteur dont le diamètre est de 35/100 de mm. Une arrivée d'air sous une pression de $1.2 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ réalise la vaporisation du liquide sous forme d'un aérosol homogène.

1. J. VEDEL, E. CASTEL, International Conference, Toulouse, march 1-5, 1976, Ed. CNES, pp. 333-337.

2. S. MARTINUZZI, F. CABANE-BROUTY, J. GERVAIS, A. MOSTAVAN, International Conference, Toulouse, march 1-5, 1976, Ed. CNES, pp. 303-308.

3. J. F. JORDAN, I.E.E.E. Photovoltaic Specialists Conference, Scottsdale, Arizona, may 6-8, 1975, 75CH0948-OED, pp. 508-514.

Un système rotatif d'entraînement du système injecteur-vaporisateur permet un balayage, à une vitesse de 4 cm/seconde, d'une couronne circulaire sur laquelle sont placés les supports échantillons. Ces derniers sont formés de plaquettes de pyrex de $2\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 0.2\text{ cm}$, placées dans des logements adaptés dans la plaque de chauffage; un dispositif spécial permet une rotation lente de ces logements, afin d'obtenir des lames minces homogènes.

Un thermocouple positionné sur une lame témoin, est couplé au dispositif d'alimentation de la plaque chauffante; le dispositif de régulation assure une variation de la température inférieure de 5°C maximum entre deux instants encadrant l'arrivée de l'aérosol sur la plaque. Les paramètres intervenant dans cette étude sont le rapport $\text{Cd}^{++}/\text{S}^{-}$ et la température T_s du substrat, le flux du liquide ayant été gardé ici constant.

Afin d'une part de contrôler le processus de fabrication, et d'autre part d'avoir une idée précise du taux de condensation du-

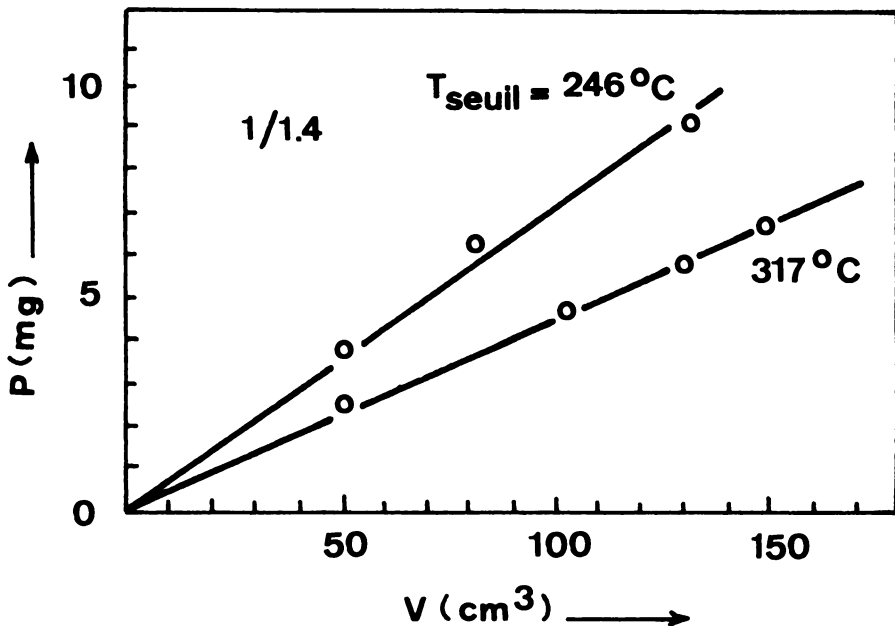


FIGURE 1. Poids de CdS condensé en fonction du volume de liquide vaporisé, pour $\text{Cd}^{++}/\text{S}^{-} = 1/1.4$.

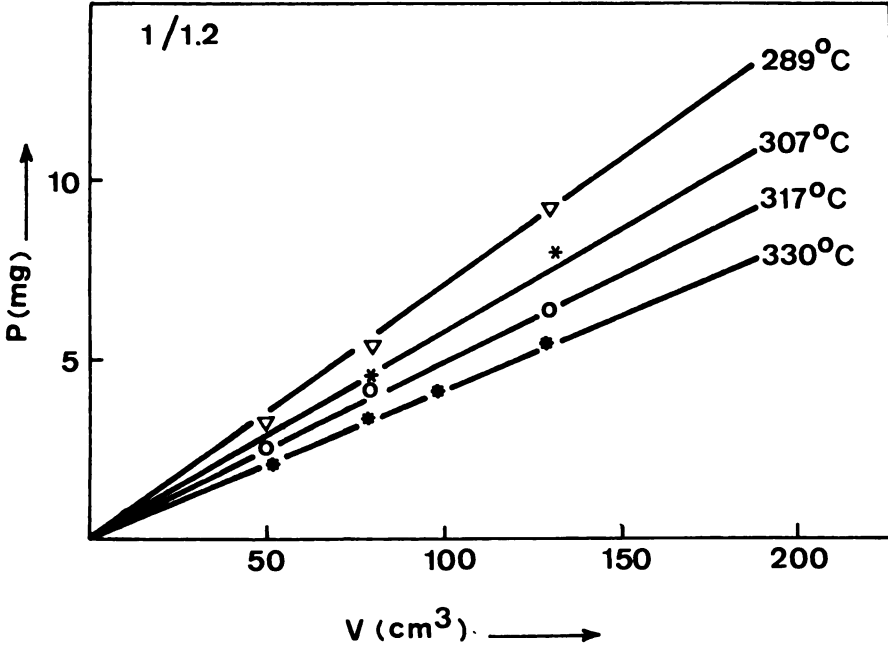


FIGURE 2. Poids de CdS condensé en fonction du volume de liquide vaporisé, pour $Cd^{++}/S^{--}=1/1.2$.

rant la croissance du dépôt, nous avons tracé des abaques donnant la variation du poids de matière déposée en fonction du volume du liquide utilisé pour les différents rapports de concentration Cd^{++}/S^{--} suivants: 1/1, 1/1,2 et 1/1,4 et pour différentes températures du support comprises entre 251°C et 330°C (voir figures 1, 2 et 3).

Nous avons fait figurer sur chacun de ces diagrammes la courbe de température de seuil au dessous de laquelle toute la matière arrivant se condense sur le substrat. On peut voir sur les figures 1, 2 et 3 que le taux de condensation est d'autant moins important que la température du substrat augmente par rapport à celle correspondant au seuil.

PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES

La figure 4 montre la variation de la résistivité en fonction de l'épaisseur, pour une température de fabrication de CdS voisine de 317°C environ et pour des rapports de concentration Cd^{++}/S^{--}

égaux à 1/1 et 1/1,2. Au commencement on note: pour les faibles épaisseurs une forte décroissance de ρ liée à l'amélioration de la cristallinité, ensuite un palier, puis une nouvelle diminution de la résistivité due sans doute à un effet thermique. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par WILSON et WOODS⁴ sur des lames évaporées sous vide.

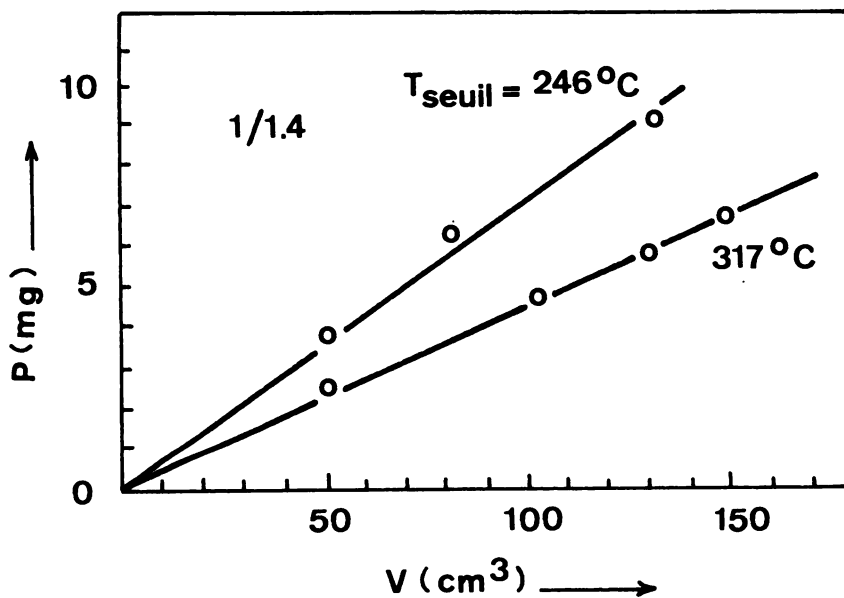


FIGURE 3. Poids de CdS condensé en fonction du volume de liquide vaporisé, pour $\text{Cd}^{2+}/\text{S}^{2-} = 1/1.4$.

L'influence des recuits sous atmosphère d'hydrogène ou d'air sur la résistivité ρ , la mobilité μ et la densité des porteurs n , à la température ambiante, est montrée sur les figures 5, 6 et 7. Les courbes sont obtenues point par point; les traitements thermiques étant effectués par palier successif de 5 minutes dans le cas de l'hydrogène, et de 30 minutes dans le cas de l'air.

Il est évident que les recuits ont un double effet: l'augmentation de la densité des porteurs et l'augmentation de la mobilité. On note que l'on obtient des mobilités plus élevées sous H_2 .

4. J. I. B. WILSON, J. WOODS, J. Phys. Chem. Solids, 34, 1973, pp. 171-181.

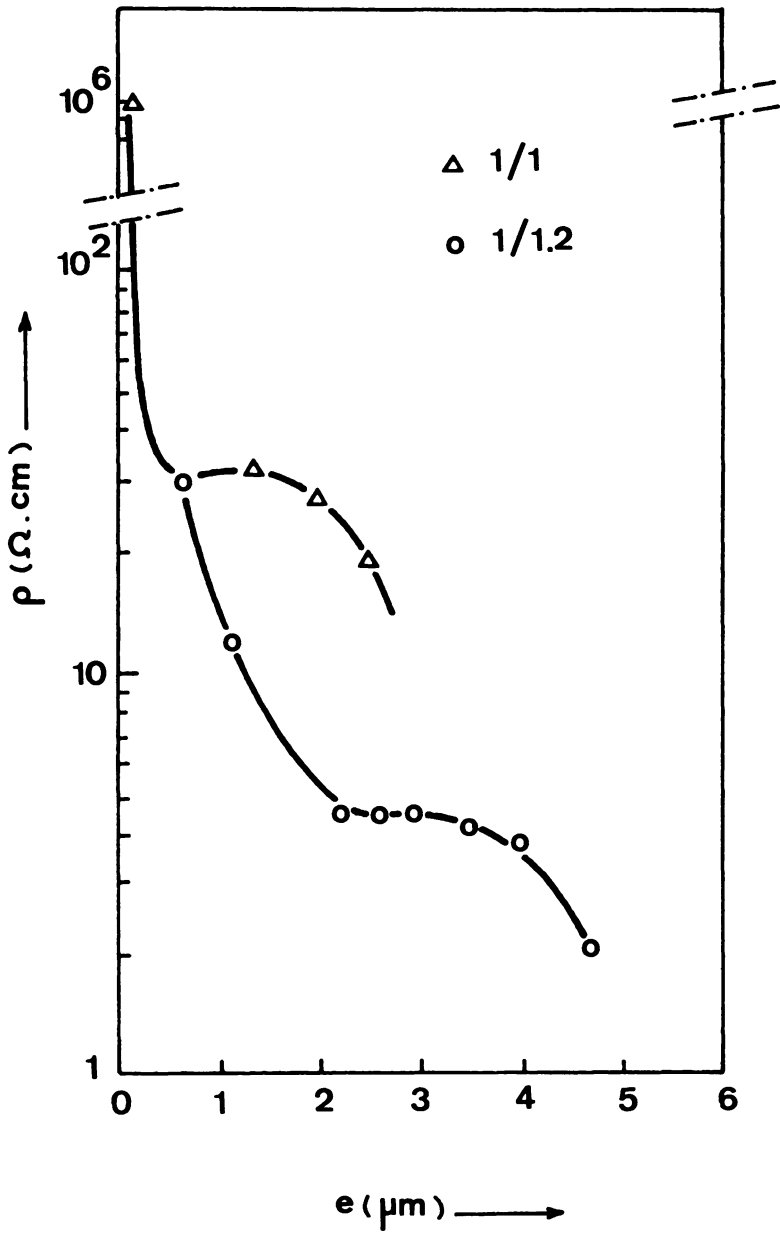


FIGURE 4. Variation de la résistivité en fonction de l'épaisseur du CdS déposé.

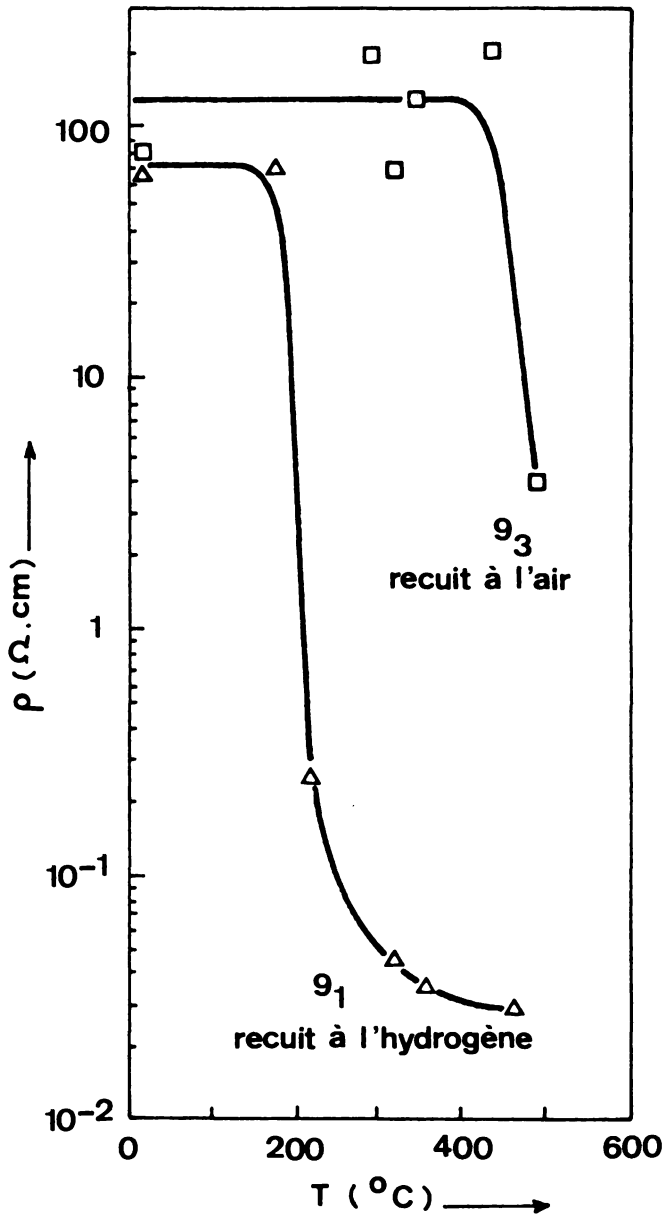


FIGURE 5. Variation de la résistivité ambiante en fonction de la température de recuit. Ces lames de la série n.° 9, d'épaisseur $5 \mu\text{m}$ sont fabriquées avec un rapport $\text{Cd}^{++}/\text{S}^{-} = 1/1$ à la température de 317°C .

$$\mu_{\text{H}_2} \sim 50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$T_{\text{recuit}} = 460^\circ\text{C}$$

$$\mu_{\text{air}} \sim 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Dans l'air des températures de recuit supérieures à 500°C environ se traduisent par la destruction de la couche de CdS.

On observe aussi que la densité des porteurs n augmente beaucoup plus sous l'action de l'hydrogène

$$n_{\text{H}_2}/\text{cm}^3 \sim 4 \cdot 10^{18}$$

$$T_{\text{recuit}} = 460^\circ\text{C}$$

$$n_{\text{air}}/\text{cm}^3 \sim 2 \cdot 10^{17}$$

ÉTUDE AUX RAYONS X

Généralement, le recuit à l'air présente un affinement des pics de rayons X, ce qui prouve une amélioration de la taille des grains de la couche (voir par exemple figures 8a et 8b). Cependant, on note une modification de l'orientation des grains après le recuit à l'air, le pic (10.1) devenant prépondérant (figure 8), dans le cas de lame de CdS fabriquée avec une concentration $\text{Cd}^{++}/\text{S}^{--}$ égale à 1/1,2. Ce changement n'est pas observé dans le cas de recuit en atmosphère inerte.⁵

CONCLUSION

Nous avons étudié l'influence de différents paramètres de fabrication (température du substrat, rapport des ions $\text{Cd}^{++}/\text{S}^{--}$) sur la croissance de couches de CdS. L'étude comparative des recuits sous H_2 et air a été entreprise afin d'obtenir un CdS présentant des propriétés électriques compatibles à la réalisation ultérieure des cellules solaires.

Les premiers résultats montrent que, dans tous les cas, l'hydrogène a une action plus efficace que l'air. Ceci se traduit par une variation plus grande de la résistivité, de la mobilité et de la densité des porteurs.

5. R. R. CHAMBERLIN and J. S. SCHARMAN, J. of the Electrochemical Soc., 113, n.º 1, 1966. pp. 86-89.

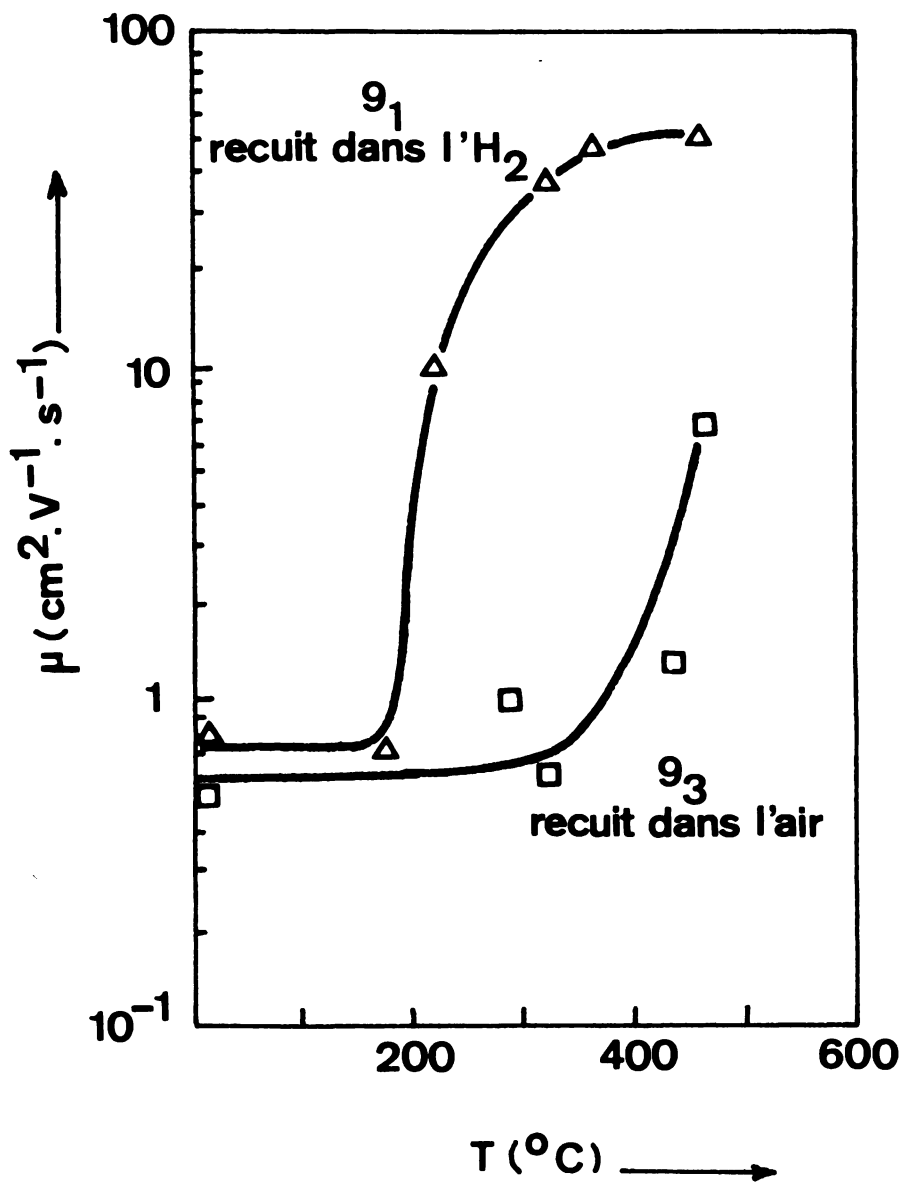


FIGURE 6. Variation de la mobilité en fonction de la température de recuit pour les lames de CdS de la série n.° 9.

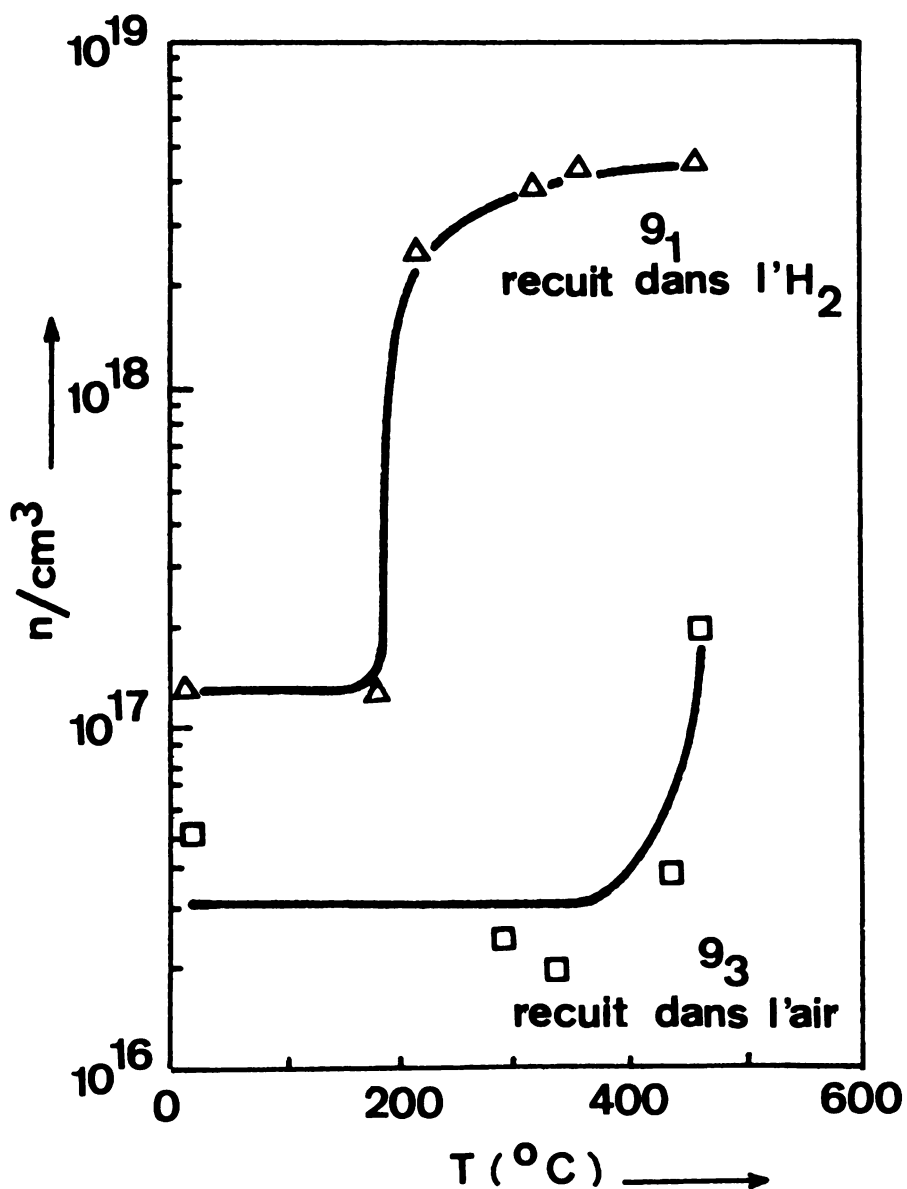


FIGURE 7. Variation de la densité de porteurs en fonction de la température de recuit pour les lames de CdS de la série n.° 9.

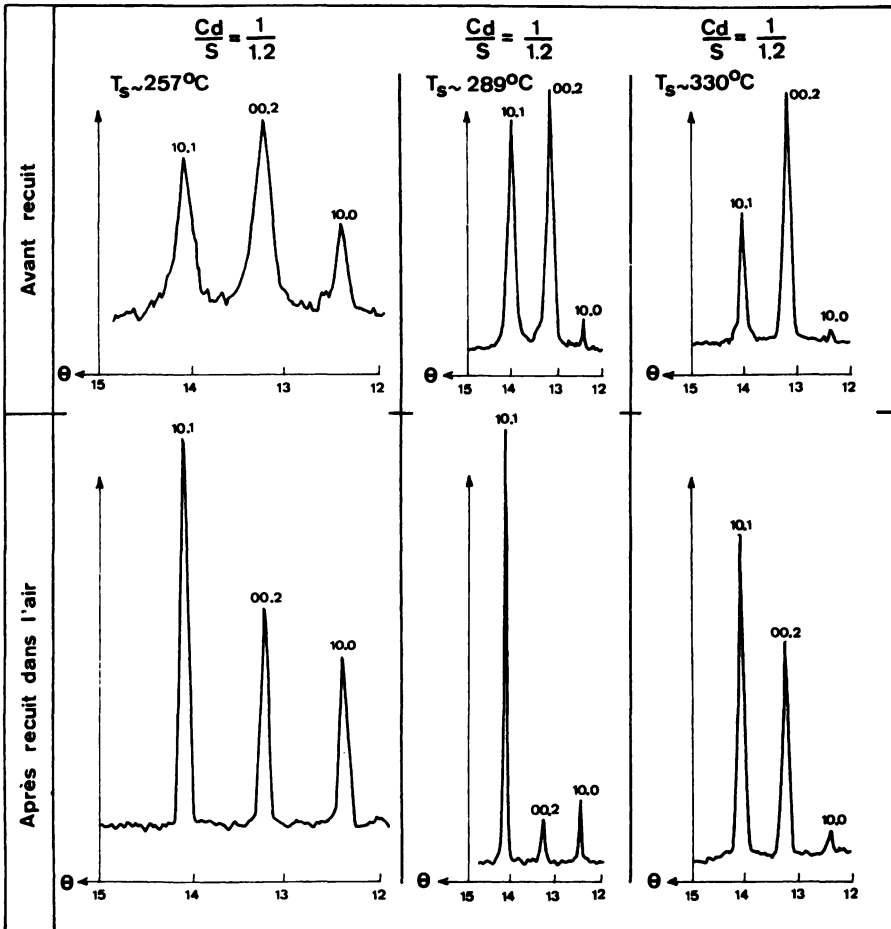


FIGURE 8. Spectres de rayons X montrant l'amélioration de la cristallinité de lames de CdS par des recuits à l'air ($T_{recuit} \sim 500^\circ C$ pendant 1/2 heure).