

CELLULES SOLAIRES AU $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cd}_{1-Y}\text{Zn}_Y\text{S}$: INFLUENCE DE LA COMPOSITION EN SULFURE DE ZINC SUR LE RENDEMENT PHOTOVOLTAÏQUE

M. DACHRAOUI

Laboratoire de chimie analytique – Département de chimie, Campus universitaire
Faculté de Sciences 1060 Tunis

RÉSUMÉ : Nous avons réalisé des photopiles au $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cd}_{1-Y}\text{Zn}_Y\text{S}$ ($0 \leq Y \leq 0,35$) à partir des bicouches $\text{CdS}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cd}_{1-Y}\text{Zn}_Y\text{S}$ préparées par pulvérisation hydraulique dite "basse pression" sur les substrats en verre chauffés. Le Cu_2S est formé au détriment de $\text{Cd}_{1-Y}\text{Zn}_Y\text{S}$ par réaction d'échange d'ions à 90°C dans une solution aqueuse de Cu (I). La solution solide $(\text{CdZn})\text{S}$ est plus riche en zinc que la solution à pulvériser. Les rendements des photopiles réalisées avec ces couches atteignent 4,4 % pour une composition en sulfure de zinc égale à 0,12.

1. Introduction

L'élaboration de photopiles à base de couches minces, pour lesquelles l'inconvénient d'un rendement faible serait compensé par leur bas prix de revient, a suscité l'intéressement de plusieurs groupes de recherche dans le monde. De toutes ces cellules la photopile $\text{CdS}-\text{Cu}_2\text{S}$ est considérée comme étant des plus avantageuses. En effet le CdS obtenu par pulvérisation chimique réactive [1] et le Cu_2S par réaction d'échange d'ions [2, 3] sont des matériaux préparés par des techniques considérées comme les moins coûteuses. Afin de remédier le plus possible à l'écart élevé entre les rendements théorique et expérimental attribué au désaccord entre les paramètres de réseau des deux composés $\text{CdS}-\text{Cu}_2\text{S}$ et à la différence de leurs affinités électroniques [4, 5] nous avons envisagé l'utilisation du composé ternaire $\text{Cd}_{1-Y}\text{Zn}_Y\text{S}$.

Nous avons fabriqué des hétérojonctions $\text{Cd}_{1-Y}\text{Zn}_Y\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}$ ($0 \leq Y \leq 0,35$) à éclairage arrière en utilisant des bicouches CdS (dopé Aluminium)- $\text{Cd}_{1-Y}\text{Zn}_Y\text{S}$. Lors de sa formation par réaction d'échange d'ions le sulfure de cuivre peut, en progressant le long des joints de grain de $(\text{CdZn})\text{S}$, atteindre l'électrode négative et provoquer un court-circuit de la cellule. Pour remédier à cet inconvénient nous avons utilisé une couche d'arrêt ($\text{CdS}, \text{Al}_2\text{O}_3$), située entre la couche de SnO_2 et celle du sulfure mixte de cadmium et de zinc.

La coupe d'une photopile standard est donnée sur

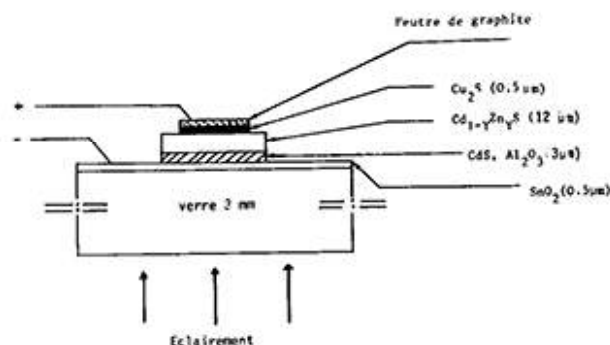


Fig. 1 : Structure Backwall $\text{Cd}_{1-Y}\text{Zn}_Y\text{S}/\text{Cu}_2\text{S}$.

la figure 1. Pour la tester un contact à laque d'argent est pris sur l'électrode transparente et conductrice (SnO_2), un contact au feutre de graphite est appliqué sur la couche de Cu_2S .

2. Conditions expérimentales

La préparation des films polycristallins des couches a été réalisée par pulvérisation réactive dite "basse pression" mettant en jeu un appareil souple et facilement réalisable : le liquide est mis sous pression (7 à 15 bars) par un gaz comprimé, pour passer à travers une buse spéciale, ce qui occasionne son aérosolisation [6].

Sur la figure 2 est représenté le dispositif général de la pulvérisation. La platine chauffante est une plaque de cuivre ($35\text{ cm} \times 25\text{ cm} \times 1\text{ cm}$) ayant subi un

nickelage "electroless" [7] qui résiste bien à l'oxydation mais pourtant se détériore à la longue par exposition à l'atmosphère sulfureuse et chloruante que dégage la pulvérisation. Cela nous a amenés à protéger la plaque chauffante avec un feuillard de graphite (Carbone Lorraire, type "papyex"). Ne disposant pas de source de chaleur de puissance et de dimensions convenables, une base chauffante adéquate aux dimensions de la plaque a été réalisée à l'aide d'une résistance boudinée en Ni (80 %) - Cr (20 %) insérée dans un bloc réfractaire spécialement usiné. La source de chaleur est modulée par un régulateur de température (Chauvin Arnoux, modèle Statop 2MG). Le thermocouple de commande (chromel alumel) est placé dans le métal de la plaque. La dimension du verre ordinaire utilisé comme substrat est de 5 cm x 5 cm x 0,3 cm.

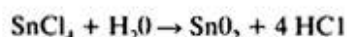
En présence de pulvérisation, la température de surface des échantillons a été évaluée à 440 °C. Pour des raisons de facilité de réalisation, tel qu'un déplacement suivant une seule direction de la buse, nous avons adopté pour notre système de pulvérisation une buse à jet plat (Spraying Systems n° 60 (XII)) ayant un orifice de diamètre équivalent égal à 0,23 mm et fournissant un débit de 65 ml mn⁻¹ sous une pression de 7 bars. L'angle de pulvérisation est de 60 degrés.

La buse est portée par un pistolet automatique (Spraying systems n° 24 AUA autojet) dont l'ouverture est commandée pneumatiquement par une électrovanne.

L'électrode transparente et conductrice d'oxyde d'étain de la photopile Cd_{1-y}Zn_yS-Cu₂S a été obtenue par pulvérisation réactive dite "basse pression" d'une solution alcoolique de chlorure d'étain (IV) de composition [8] :

SnCl ₄ anhydre :	25 ml.l ⁻¹
NH ₄ F :	5 g.l ⁻¹
H ₂ O :	7,2 ml.l ⁻¹
Solvant :	méthanol

L'oxyde d'étain est dopé au fluor. Le fluor se substituant à l'oxygène agit en tant que donneur et diminue la résistivité de la couche formée. La réaction de synthèse à 440 °C est la suivante :



Les meilleurs résultats couramment obtenus sont d'environ 10 Ω de résistance carrée pour une épaisseur de la couche de l'ordre de 0,5 μm, soit une résistivité de 5.10⁻⁴ Ω.cm.

Une couche de CdS,Al₂O₃ (3 μm) a été ensuite déposée par la même technique et à la même tempé-

rature. La composition de la solution aqueuse pulvérisée est :

CdCl ₂ :	0,4 M
Sc (NH ₂) ₂ :	0,4 M
AlCl ₃ .6H ₂ O :	0,1 M

Constatant l'existence au bout de quelques minutes d'un trouble jaune-vert du complexe mixte de chlorure de cadmium et de zinc-thiourée, nous avons adopté lors de la préparation de la troisième couche de Cd_{1-y}Zn_yS la technique des solutions mères : à partir des solutions mères (1 M) préalablement chauffées à 60 °C de CdCl₂, ZnCl₂ et SC (NH₂)₂, nous choisissons les proportions désirées de Zn/Cd.

Lorsque les produits mis en jeu sont toxiques (Cd, S,...) et possèdent une valeur importante, il est intéressant de pouvoir les récupérer. A cet effet, les effluents gazeux sont aspirés à travers un filtre à poussière et lavés par passage à travers un rideau d'eau (figure 2). L'eau de lavage est mise en circulation par une pompe dans un circuit fermé comprenant un filtre et un bac de décantation. On peut de cette manière envisager la récupération de certains éléments intéressants. La composition des couches de la solution solide (CdZn)S formée a été obtenue par analyse par absorption atomique, après mise en solution dans l'acide chlorhydrique dilué au tiers. Le sulfure cuivreux est formé par réaction d'échange d'ions à partir du sulfure mixte de cadmium et de zinc dans une solution aqueuse de chlorure de cuivre (I) portée à une température de 90 °C sous un flux d'azote :

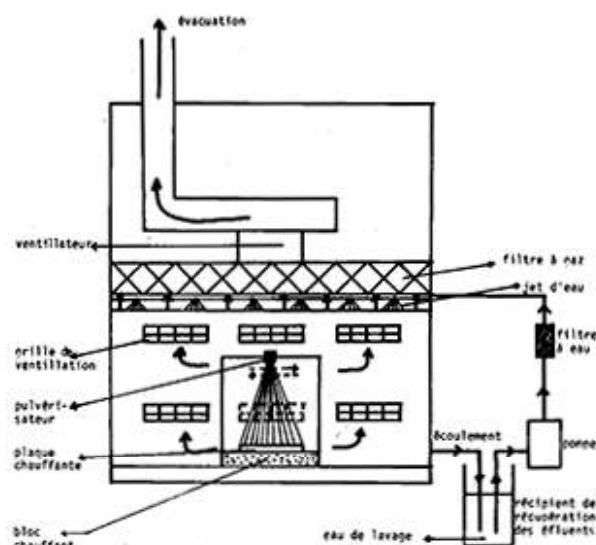
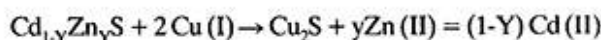
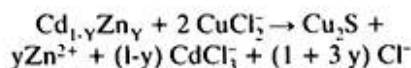


Fig. 2 : Dispositif général de la pulvérisation hydraulique dite "basse pression" et de traitement des effluents.



En milieu chlorure, le complexe de l'ion cuivreux majoritaire, et soluble à la température 90 °C, est la forme CuCl_2^- [9]. La réaction précédente devient donc :



Contrairement à ce que laissent supposer ces deux réactions le sulfure cuivreux n'est pas stoechiométrique : le produit de cette transformation est noté Cu_XS avec $X < 2$. L'écart à la stoechiométrie ($\delta = 2 - X$) est alors fortement dépendant de la base $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}$. La composition de la solution d'échange d'ions utilisée est la suivante [9] :

NaCl :	20 g.l ⁻¹
$\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6$:	25 g.l ⁻¹
$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$:	5 g.l ⁻¹
CuCl :	4 g.l ⁻¹

Le réducteur (dichlorhydrate d'hydrazine : $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$) que nous avons choisi sert à éviter la formation de Cu (II) dans la solution aqueuse. Les performances des cellules $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}$ sont déduites des courbes courant-tension tracées en coordonnées métriques, courbes qui donnent instantanément la valeur du courant de court-circuit (I_{cc}), la tension en circuit ouvert (V_{CO}) et surtout le rendement énergétique (η) au point de puissance maximum de la cellule solaire. La puissance de l'éclairement est réglée à la valeur de 100 mW par cm² en prenant pour référence le courant de court-circuit d'une cellule étalonée au silicium (provenance SAT).

3. Résultats et discussions

3.1. Composition des couches $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}$

Les résultats de l'analyse des couches sont représentés sur la figure 3 où l'on a porté la variation de la fraction molaire en sulfure de zinc de la solution solide formée :

$$Y (\text{solide}) = \frac{n (\text{ZnS})}{n (\text{CdS}) + n (\text{ZnS})}$$

avec celle de la solution projetée :

$$Y (\text{solution}) = \frac{[\text{Zn (II)}]}{[\text{Zn (II)}] + [\text{Cd (II)}]}$$

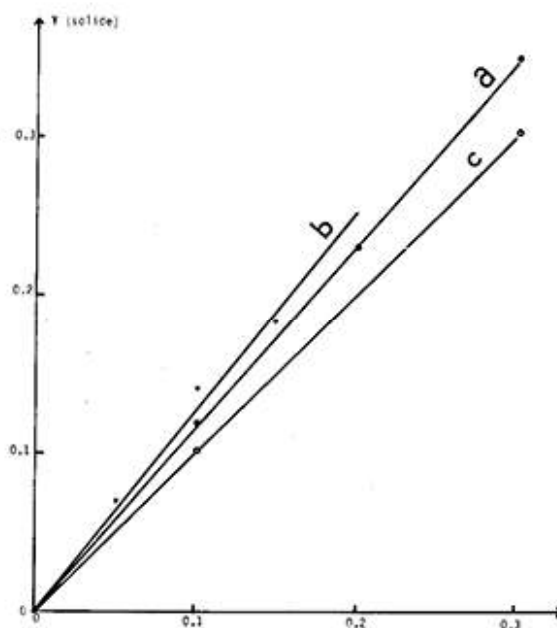


Fig. 3 : Variation de $Y_{(\text{solide})}$ des couches $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}$ préparées par pulvérisation réactive en fonction de $Y_{(\text{solution})}$: a : Nos résultats ; b : Duchemin et Col. (10) ; c : Reshmwala et Col. (11)

On remarque que le solide est toujours plus riche en zinc que le soluté, cet enrichissement en zinc peut être mis sous la forme :

$$Y (\text{solide}) = Y (\text{solution}) \cdot 1,167$$

Nos résultats sont en accord avec ceux de Duchemin et Col. [10], qui d'ailleurs avaient opéré par pulvérisation pneumatique à la même température de substrat que nous. Les analyses étant réalisées à la microsonde de Castaing. Ayant employé une température plus basse (200 °C) de la même méthode de fabrication, Reshmwal [11] signale une égalité entre la composition de la couche, analysée par spectrophotométrie d'absorption atomique, et celle de la solution. On peut rendre compte de l'ensemble de nos résultats en faisant intervenir la plus grande volatilité du sulfure de cadmium : la différence des pressions partielles de CdS et de ZnS croît avec la température [12]. La phase chauffée s'enrichit donc en sulfure de zinc suite de la vaporisation plus facile du sulfure de cadmium.

3.2. Caractéristiques courant-tension

Les meilleures caractéristiques photovoltaïques I-V obtenues à l'obscurité et sous éclaircissement pour différentes proportions en zinc sont représentées sur la figure 4.

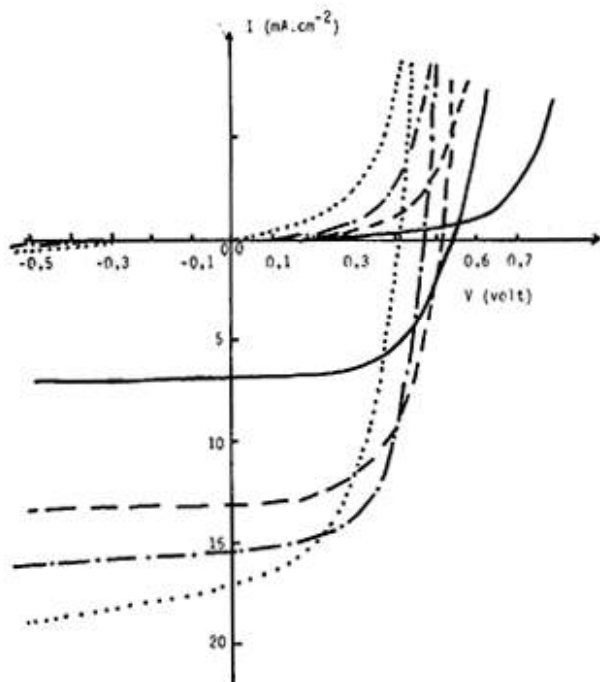


Fig. 4 : Caractéristiques I-V des photodiodes $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}$ à différentes fractions molaires en ZnS :
 $y = 0$; - - - $y = 0,12$;
 - . - $y = 0,23$; — $y = 0,35$.

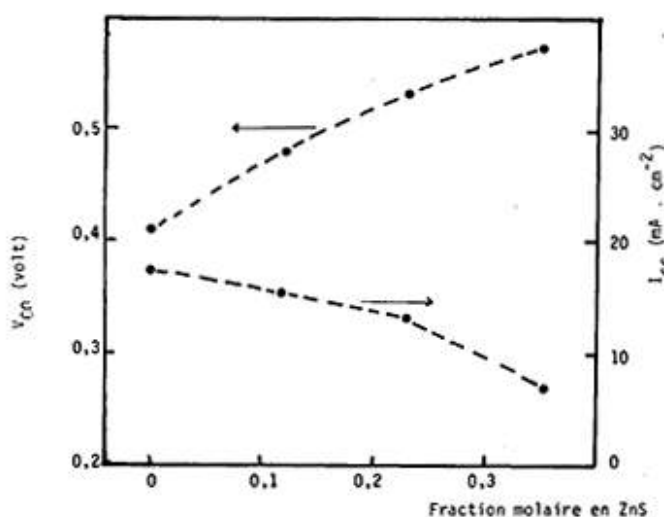


Fig. 5 : Variation de la tension de circuit ouvert (V_{CO}) et du courant de court-circuit (I_{CC}) avec la fraction molaire en ZnS des cellules $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}$.

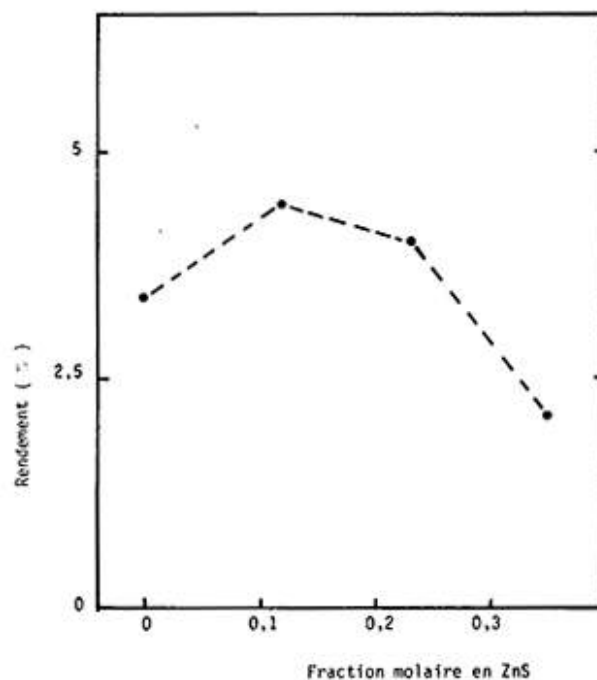


Fig. 6 : Variation du rendement photovoltaïque (h) avec la fraction molaire en ZnS des cellules $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}$.

L'augmentation observée de la tension de circuit ouvert (V_{CO}) avec la teneur en zinc (figure 5) est conforme à la théorie qui montre que cette augmentation est due essentiellement à la réduction de l'écart des affinités électroniques des deux matériaux $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}$ et Cu_2S [3, 5, 13]. La décroissance du courant de court-circuit (I_{CC}) observée dans la même figure peut être attribuée à une augmentation de la résistivité des couches de sulfure mixte de cadmium et de zinc qui devient rapide au delà de $y = 0,15$. Burton [14] explique cette diminution par un modèle géométrique mettant en jeu des "microdiodes" dues à l'accumulation de zinc à l'interface $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}$. Cette accumulation est d'autant plus importante que le Cu_2S est épais, surtout lorsque ce dernier est formé par réaction d'échange d'ions à partir des couches de $(\text{CdZn})\text{S}$ qui deviennent de plus en plus pulvérulente avec l'augmentation de y .

La figure 6 représente la variation du rendement photovoltaïque avec la fraction molaire en sulfure de zinc. Le meilleur rendement observé (4,4 %) correspond à $y = 0,12$. Ce résultat concorde avec celui de Banerjee et Col. [15] qui obtiennent un rendement maximal de 5,6 % pour $y = 0,1$ pour le même type de photodiodes dans lesquelles le $(\text{CdZn})\text{S}$ est également obtenu par pulvérisation pneumatique et le Cu_2S par réaction d'échange d'ions.

Conclusion

Ce travail décrit la fabrication de photopiles $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}$. Nous avons observé une augmentation de la tension en circuit ouvert avec le pourcentage en zinc (y) comme l'on pouvait s'y attendre d'après les résultats de la littérature. Cependant, l'accumulation de zinc à l'interface fait diminuer le courant de court-circuit et ne permet pas d'obtenir des photopiles performantes puisque le meilleur rendement obtenu est de 4,4 % avec une cellule à 12 % de zinc.

soumis en janvier 1986

accepté en avril 1986

BIBLIOGRAPHIE

1. Chamberlain R.R., Skarman J.S. - *J. Electrochem. Soc.* **113**, 1966, 86.
2. Shirland F.A. - *Adv. Energy. Conversion*, 1966, **6**, 201.
3. Cook W.R. Jr., Shiozawa L., Augustine F. - *J. of Appl. Phys.*, juin 1970, **41**, n° 7, 3058-3063.
4. Rothwarf A., Barnett A.M. - *Ieee Trans. Electron. Dev.* ED 24, 1977, 381.
5. Burton L.C., Baron B., Hench T.L., Meakin J.D. - *Tech. Rep.*, IEC/PV/TR/77/3, 1977.
6. Levrat M., Vedel J., Dachraoui M. - Société française de Chimie, 1985, (à paraître).
7. Lowenheim F.A. - *Modern Electroplating*, Ed. Wiley, 699-708.
8. Maris O. - Thèse de Docteur Ingénieur, Montpellier 1980.
9. Thiebaut B., Vedel J. - *Int. J. Sol. Energy*, **1**, 1983, 361.
10. Duchemin S., Kaka M., Youm L., Bougnot J., Cadene M. Séminaire sur les Cellules Solaires $\text{CdS}-\text{Cu}_2\text{S}$, Montpellier 7-8, juillet 1983.
11. Reshamwala N.A. - *3rd E.C. Phot. Solar. Energy. Conf.*, (Cannes-France) 1980, 787.
12. Mills K.C. - *Thermodynamic data for inorganic sulphides, Selenides and tellurides*, London Butterworths, 1974.
13. Bennacer R., Hall R.B., Rothwarf A., Heterojunction, Energy band Lineups in $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}$ solar cells, Third E.C. Phot. Sol. Energy. Conference, D. Reidel 1980, Holland, 793-797.
14. Burton L.C., 14 th. I.E.E.E. Phot. Spec. Conf., San Diego 1980.
15. Banerjee A., Das S.R., Thakoor A.P., Randhawa H.S., Chopra K.L. - *Solide State. Electronic*, 1979, **22**, 495-499.