

UNIVERSITÉ de DAKAR  
FACULTE DES SCIENCES

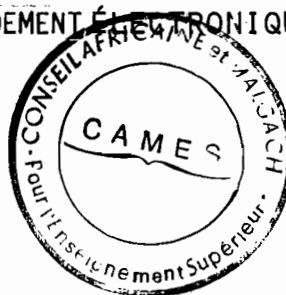
T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Dakar  
pour obtenir le grade de docteur de 3ème cycle

CELLULES SOLAIRES  $Cd_{1-y}Zn_yS/Cu_2S$  À BASE DE COUCHES  
MINCES POLYCRISTALLINES OBTENUES PAR PULVÉRISATION  
CHIMIQUE RÉACTIVE ET PAR BOMBARDEMENT ÉLECTRONIQUE.

par

Issakha YOUM



soutenue le 13 Juillet 1983 devant la commission d'examen  
Jury :

D. LAPLAZE

Président

G.W. COHEN-SOLAL

Mme BOUGNOT

M. CADENE

D. FALL

M. KANE

Examineurs



Jaglĕĕl ko samay wajjur,  
samay soppe, ak suñu askam yĕp.  
Di leen baalu ci li ma ko manu-  
la bind ci suñu lakk.

Le travail rapporté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire des Semiconducteurs et d'Energie solaire de la Faculté des Sciences de Dakar, et au Laboratoire de Physique Moléculaire et Cristalline II de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc à Montpellier (U.S.T.L. - France).

Que M. le Professeur D. LAPLAZE et M. le Professeur M. CADENE trouvent ici toute ma reconnaissance pour l'accueil qu'ils m'ont réservé dans leurs équipes respectives. Les conseils précieux qu'ils n'ont jamais cessé de me prodiguer et leurs nombreuses marques de sympathie, m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je remercie Madame J. BOUGNOT, Chargée de Recherche au C.N.R.S., et toute son équipe pour la fourniture de nombreux échantillons de CdZnS "spray" et l'utilisation des moyens techniques du laboratoire.

Madame S. DUCHEMIN, nous a beaucoup fait profité de son expérience et de sa connaissance du sujet. Je lui exprime mes sincères remerciements.

Monsieur le Professeur G.W. COHEN-SOLAL s'est beaucoup intéressé à ce travail, ses conseils nous ont beaucoup aidé. Il me fait l'honneur de participer à mon jury de thèse. Je le prie d'accepter mes remerciements.

J'adresse mes remerciements à M. le Professeur D. FALL, pour avoir bien voulu s'intéresser aux travaux de notre laboratoire et participer au jury.

Monsieur M. KANE, Maître-assistant à la Faculté des Sciences m'a prodigué ses conseils depuis mon entrée dans le laboratoire. Il a bien voulu accepter de juger ce travail. Qu'il accepte mes remerciements.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur L. MARTIN, Monsieur D. RIVIERE et notre ami R. ZOGMBI pour leur aide efficace pour les mesures optiques, la microscopie électronique et l'entretien du canon à électrons.

Je suis très reconnaissant à mes collègues et amis O. DIALLO, D. DIOP, A. WAGUE et P.M. NDIAYE pour avoir accepté de surcharger leurs emplois du temps, pour me permettre d'effectuer des stages de recherche, sans lesquels ce travail n'aurait pu être mené à son terme dans les délais impartis.

La présentation de cette thèse je la dois à Mlle R. RIEU, de l'U.S.T.L. Je la remercie vivement pour le grand soin qu'elle y a apporté et sa patience à déchiffrer mes brouillons.

# SOMMAIRE

- INTRODUCTION . . . . . 1

## Chapitre I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1- LE SULFURE MIXTE DE CADMIUM ET ZINC  $Cd_{1-y}Zn_yS$  . . . . . 3

I.1.1- Description des méthodes d'obtention du  $Cd_{1-y}Zn_yS$

I.1.2- Propriétés physiques du  $CdZnS$ .

I.2- LE SULFURE DE CUIVRE POUR CELLULE SOLAIRE  $Cu_2S$  . . . . . 10

I.2.1- Les méthodes de fabrication

I.2.2- Propriétés physiques du sulfure de cuivre

I.3- PROPRIETES DES HETEROJONCTIONS  $Cd_{1-y}Zn_yS/Cu_2S$  . . . . . 14

## Chapitre II - CARACTERISATION DES COUCHES OBTENUES PAR "SPRAY" ET PAR BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE.

II.1- STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE ET MORPHOLOGIQUE. . . . . 21

II.2- PROPRIETES OPTIQUES DES COUCHES. . . . . 33

II.3- PROPRIETES ELECTRIQUES DES COUCHES ("SPRAY") . . . . . 47

## Chapitre III - CARACTERISATION DES CELLULES

III.1- FABRICATION DU  $Cu_xS$  PAR VOIE SECHE ET JONCTION. . . . . 51

III.2- TRAITEMENTS DE RECUI DE FORMATION DE LA JONCTION. . . . . 52

III.3- CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION MESUREES A LA TEMPERATURE AMBIANTE A L'OBSCURITE ET SOUS ECLAIREMENT. . . . . 56

III.4- CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION A L'OBSCURITE ET A DIVERSES TEMPERATURES. . . . .	69
---	----

*Chapitre IV - MODELISATION DES CARACTERISTIQUES I-V DES CELLULES ET INTERPRETATION.*

IV.1- MODELISATION D'UNE CELLULE SOLAIRE . . . . .	79
IV.2- DETERMINATION DES PARAMETRES : PRINCIPE DE CALCUL. . . . .	84
IV.3- INTERPRETATION. PARAMETRES DES CELLULES FABRIQUEES PAR "SPRAY", ET EVOLUTION EN FONCTION DU POURCENTAGE DE ZINC. . . . .	107

*Chapitre V - METHODES EXPERIMENTALES DE PREPARATION DES COUCHES.*

V.1- LA METHODE DE PULVERISATION CHIMIQUE REACTIVE. . . . .	117
V.2- EVAPORATION THERMIQUE AU CANON A ELECTRONS. . . . .	123
V.3- EVAPORATION THERMIQUE. . . . .	124
V.4- EVAPORATION DU $CuCl$ ET ELABORATION DE LA CELLULE. . . . .	124
V.5- ANALYSE ELECTROCHIMIQUE DU $Cu_xS$ . . . . .	128

*Chapitre VI - TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION DES COUCHES ET DES CELLULES.*

VI.1- CARACTERISATION DES ELEMENTS DE LA CELLULE. . . . .	131
VI.2- CARACTERISATION DES CELLULES FABRIQUEES. . . . .	133

CONCLUSION

<u>BIBLIOGRAPHIE</u> . . . . .	139
--------------------------------	-----

## I N T R O D U C T I O N

Depuis la crise du pétrole des années 1970, des recherches actives se sont développées en vue de l'exploitation des sources d'énergie, dites renouvelables. L'énergie solaire y occupe une place de premier choix, en particulier le domaine de la conversion photovoltaïque. Cette dernière est la voie directe de production d'électricité à partir de l'énergie lumineuse.

La conversion photovoltaïque est cependant partagée entre deux perspectives :

- réalisation de cellules à base de matériaux monocristallins, avec de hauts rendements, mais des coûts élevés du fait d'une technologie complexe et en cours d'industrialisation,
- ou de réaliser des cellules à base de couches minces polycristallines avec des rendements plus faibles, des coûts moins élevés et une technologie plus souple.

Dans ce travail, nous avons opté pour cette dernière voie, avec les cellules CdZnS - Cu<sub>x</sub>S. Malgré les progrès réalisés dans ce domaine (rendement de 10 %), il persiste une certaine compétition entre les différentes techniques de fabrication du CdZnS et de la réalisation de l'hétérojonction. Nous avons réalisé des couches de CdZnS par pulvérisation chimique et par bombardement électronique. La couche de Cu<sub>x</sub>S est fabriquée par réaction d'échange d'ion par la voie sèche.

Dans une première partie, nous faisons une synthèse bibliographique sur les différentes techniques de préparation du CdZnS et du Cu<sub>x</sub>S ainsi que les propriétés physiques des matériaux submentionnés et de l'hétérojonction.

Dans le deuxième chapitre, nous étudions les propriétés optiques et les structures morphologiques des couches de CdZnS.

Dans le troisième chapitre, nous étudions l'effet de la température et de la durée de la réaction d'échange d'ions, et nous donnons les principales caractéristiques expérimentales des cellules.

Le quatrième chapitre est consacré à la modélisation des cellules et, enfin les chapitres V et VI sont consacrés aux techniques expérimentales de préparation des couches et de caractérisation des cellules que nous avons utilisées.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1- LE SULFURE MIXTE DE CADMIUM ET ZINC  $Cd_{1-y}Zn_yS$ .

Le sulfure de cadmium et le sulfure de zinc sont des composés binaires, résultant d'une combinaison des éléments du groupe II et VI. Le CdS et le ZnS sont miscibles en toute proportion et donnent le composé ternaire  $Cd_{1-y}Zn_yS$ .

Comme tous les composés II-VI, ils existent sous deux formes cristallographiques :

- la structure blende, constituée par deux réseaux cubiques à faces centrées,
- la structure wurtzite correspondant à des réseaux hexagonaux compacts.

Plusieurs techniques sont utilisées pour obtenir des couches minces polycristallines ou des monocristaux de  $Cd_{1-y}Zn_yS$ .

I.1.1- DESCRIPTION DES METHODES D'OBTENTION DU  $Cd_{1-y}Zn_yS$

1.1.1- Evaporation thermique.

C'est la technique la plus connue, elle a été longuement décrite dans divers articles |3|, |4|, |5|, |6|. Elle se fait généralement sous vide et les différences essentielles résident dans le moyen de chauffage des produits à évaporer.

Le procédé le plus courant consiste à chauffer le produit dans un creuset en quartz ou métallique à haut point de fusion. Parmi les autres procédés de chauffage, on peut citer le chauffage par induction ou radio-fréquence |8|, ainsi que le chauffage par bombardement électronique.



### 1.1.2- Pulvérisation cathodique réactive.

C'est une émission sous faible pression des atomes du matériau cible à la suite de son bombardement par des particules énergétiques issues d'un plasma ( $H_2$ , Ar). |27|, |37|.

### 1.1.3- Pulvérisation chimique réactive ou "spray".

C'est une méthode intéressante pour la production industrielle des cellules photovoltaïques  $Cd_{1-y} Zn_y S / Cu_x S$ .

Le procédé consiste à pulvériser une solution contenant un sel de cadmium et un sel de zinc et un composé sulfo-organique sur un substrat chaud. La réaction chimique s'effectue au contact du support chaud et produit un dépôt de CdZnS et des composés volatils.

Récemment VEDEL et al. |84| ont amélioré la technique de pulvérisation réactive, en utilisant un appareil cylindrique dans lequel la solution est fortement comprimée. Le dispositif ne nécessite pas ainsi un gaz porteur.

### 1.1.4- Préparation du monocristal.

Des cellules photovoltaïques CdZnS/Cu<sub>2</sub>S fabriquées à partir d'un monocristal ont été étudiées par un certain nombre d'auteurs |2|, |10|, |11|.

On note selon les auteurs diverses techniques de fabrication:

- croissance épitaxiale du CdS sur un monocristal de germanium |2|, |10|.
- croissance du CdZnS en phase vapeur |11|.
- transport chimique dans une atmosphère d'iode |12|, |13|, |14|.

## I.1.2- PROPRIETES PHYSIQUES DU $Cd_{1-y} Zn_y S$

### 1.2.1- Compositions des films :

Même s'il n'existe pas un écart à la stoechiométrie dans les films évaporés, l'homogénéité de composition des films est fortement dépendante de la technique employée.

En effet, l'évaporation à partir d'un creuset de la solution solide de CdZnS fait apparaître une accumulation de zinc, en surface |15|, |16|, |17|. Tandis que les films obtenus par coévaporation à partir de deux sources contenant le CdS et le ZnS sont assez homo-

gènes |18|, |19|, |20|, |21|. Cependant un gradient latéral de composition des films peut exister résultant de la disposition géométrique des sources.

Les films de meilleure homogénéité de composition ont été obtenus, à partir d'un creuset dans lequel sont taillées deux cavités concentriques surmontées d'une chambre de mixage des vapeurs |17|, |22| et par bombardement électronique du mélange des poudres de CdS et de ZnS |83|.

Les films obtenus par pulvérisation chimique réactive présentent suivant les conditions expérimentales, un écart de composition par rapport à la solution de départ, croissant avec le pourcentage zinc |23|, mais semblent être assez homogènes en composition.

### 1.2.2- Structure et morphologie.

a)- Les cristaux formés à partir d'un mélange de CdS et de ZnS sont des ternaires à structure wurtzite |24| dont les paramètres du réseau varient avec la composition, conformément à la loi de Vegard. Cependant DAVIS et al. |13| signalent l'existence possible de polytypes pour  $y > 0,9$ . Les couches minces obtenus par les diverses techniques indiquées au paragraphe (I.1.1) sont polycristallines. La structure des couches obtenues, soit par évaporation thermique ou au canon à électrons, soit par "spray", est dépendante du pourcentage de zinc. Pour  $y < 0,6$  la structure des couches obtenues par évaporation est hexagonale |25|, |26|, |83|; cette structure hexagonale est également obtenue pour les couches obtenues par "spray" tant que  $y < 0,7$  |28|, |29|. Mais au-delà de  $y = 0,8$  la structure semble dépendre de la température du substrat pour les couches obtenues par évaporation thermique |26|. Contrairement aux couches obtenues par évaporation ou par "spray", les couches obtenues par "sputtering" coexiste dans une seule phase hexagonale ou cubique selon les conditions expérimentales, indépendamment de la composition |27|.

Pour toutes les couches dont la structure est hexagonale, il existe une orientation préférentielle des cristallites correspondant à l'axe d'ordre 6, perpendiculaire au substrat, même si ce dernier est amorphe (verre). Cependant, cette orientation préférentielle diminue avec le pourcentage de zinc, aussi bien pour le CdZnS obtenu par évaporation |20|, |21|, |30| que pour celui obtenu par "spray" |23|.

b)- La morphologie des couches observées au microscope électronique à balayage montre une très grande différence entre les couches évaporées et les couches "spray".

Suivant la méthode d'évaporation et le pourcentage de zinc, les surfaces présentent une densité de défauts (cratères, pics) différente. La surface est assez homogène et plate pour une vitesse d'évaporation lente |30|. Les surfaces sont généralement

texturées, la forme hexagonale apparaît faiblement déformée |17|, |21|, les sommets des cristallites apparaissent sous forme de pyramides très tronquées si les couches renferment un fort pourcentage de zinc |30|.

L'observation des tranches montre une structure colonnaire. La dimension des cristallites croît avec l'épaisseur des films, mais décroît avec le pourcentage de zinc |21|, elle dépend aussi de la granulométrie des poudres de départ |31|. La taille des grains varie de 1 à 3  $\mu\text{m}$ .

L'orientation et la dimension des cristallites peuvent être améliorées ( $y < 0,12$ ) si le  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}$  est déposée sur une couche de CdS préalablement déposée sur le support dans le même vide |31|, |32|, |33|.

Les films obtenues par "spray" ( $T_s = 300^\circ\text{C}$ ) présentent des surfaces de plus en plus grossières quand le pourcentage de zinc augmente, avec une légère amélioration quand  $y = 0,8$  |34|. Cependant,, l'aspect de la surface, la taille des grains et leur forme varient avec la température de dépôt, le temps du dépôt et dans une moindre mesure avec la nature du substrat |35|.

Lorsque le CdZnS est déposé sur une couche de CdS(Al), les perturbations de la surface augmentent, le phénomène est suivi d'une désorientation des cristallites |23|, |36|.

La taille des grains est variable, selon les conditions de préparation on trouve des valeurs allant de 0,1 à 4  $\mu\text{m}$ , avec des défauts de cristallisation ou "boules" pouvant avoir un diamètre variant de 10 à 20  $\mu\text{m}$ .

### 1.2.3- Propriétés électriques du CdZnS.

Les propriétés électriques du CdZnS sont toujours fonction du pourcentage de zinc, mais aussi des conditions de fabrication.

La conductivité du monocristal à température ambiante pour  $0 < y < 0,4$  varie de 0,5 à 2,0  $\text{mho.cm}^{-1}$  et est indépendante de l'éclairage |11|.

• Pour les monocristaux dopés à l'iode |14|, la courbe de variation (Fig. I-1) de la conductivité en fonction du pourcentage de zinc présente 4 régions :

$0 < y < 0,15$ : la conductivité décroît de 0,1 à  $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

$0,15 < y < 0,25$  : la conductivité subit une décroissance brusque de 7 à 8 décades.

$0,25 < y < 0,60$  : la conductivité présente un léger palier autour de  $10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

$0,60 < y < 1$  : elle décroît de 3 décades.

La photoconductivité de ces échantillons ne présente pas de variation abrupte, elle décroît linéairement de 5 à 6 décades.

- Cette valeur élevée de la résistivité est également observée pour les couches minces évaporées. Cependant, elle semble également dépendre de la technique de préparation. En effet, pour des couches contenant 20 % de zinc et d'épaisseur voisine de 10  $\mu\text{m}$ , les valeurs suivantes de résistivité sont données :

$2.10^3 \Omega.\text{cm}$  pour une coévaporation |18|.

$4.10^6 \Omega.\text{cm}$  pour une évaporation lente de la solution solide |21|.

Les films obtenus par évaporation à partir d'un creuset concentrique sont beaucoup moins résistants |17| à 15 % de zinc et une épaisseur de 25  $\mu\text{m}$ , une résistivité de 10  $\Omega.\text{cm}$  est obtenue |22|.

- Les films obtenus par "sputtering" sont encore plus résistants ( $10^{12} \Omega.\text{cm}$ ) pour  $y = 0,20$  ; ils sont par contre très photoconducteurs |37|.
- Lorsque  $y < 0,30$  , les couches obtenues par "spray" sont plus résistantes que les films évaporés. Les valeurs sont à peu près égales, pour des pourcentages plus élevés de zinc (Fig. I-2). Ce fait est attribué à la rétention croissante du chlore pour les forts pourcentages de zinc dans les films "spray" |38|.

La résistivité des films pulvérisés varie avec la température du substrat, la vitesse de pulvérisation et la concentration des solutions.

D'après R.H. BUBE et Al. |32| les films pulvérisés sur un substrat chauffé à 450° ont une bonne conductivité, relativement insensible à la vitesse de pulvérisation.

Cette grande résistivité des films de  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}$  peut être améliorée par des traitements thermiques |29|, |39|, |40| ou par un dopage à l'indium |18|, |41|.

La mobilité apparente  $\mu_n$  des porteurs de charges décroît avec le pourcentage de zinc, aussi bien à l'obscurité que sous éclairage. Pour les films évaporés |21| la mobilité passe  $0,1 \text{ cm}^2\text{v}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à  $0,005 \text{ cm}^2\text{v}^{-1} \text{ s}^{-1}$  lorsque  $0 < y < 0,10$ . Pour les films obtenus par "spray", la mobilité décroît jusqu'à des valeurs très faibles quand le pourcentage de zinc devient comparable à celui du cadmium |34|, |38|.

Les variations de la densité de porteurs en fonction du pourcentage de zinc donnent lieu à des résultats contradictoires. Pour les films évaporés la densité de porteurs augmente de  $5.10^{16}$  à  $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$  lorsque  $y$  varie de 0 à 0,2 |21|. Cette variation en fonc-

tion du pourcentage dépend fortement de la pureté des poudres |20|.

Dans les films pulvérisés ("spray"), la densité des porteurs croît avec  $y$  selon KWOK et al. |34|, |42|, tandis que selon CHYNOWETH et al. |38| la densité décroît avec le pourcentage de zinc. Une faible décroissance de la densité des porteurs a également été observée par KAKA |23| par des mesures optiques en infrarouge.

Dans un travail récent, KWOK et al. |43| observe que, contrairement à tous les résultats antérieurs, la densité de porteurs croît initialement avec le pourcentage de zinc, mais la tendance se renverse au-delà d'un certain pourcentage de zinc. Le point d'inflexion varie selon l'épaisseur du film. Il se situe autour de 5 % de zinc, pour les films très minces ( $\sim 2.2 \mu\text{m}$ ) et pour des films plus épais ( $4,5 \mu\text{m}$ ) il se situe autour de 35 % de zinc.

Une caractéristique des films "spray" est leur grande sensibilité à l'oxygène |40|, |44|, |45|. La figure (I-3) indique les variations de  $\mu\text{n}$  et N des films "spray" traités dans des atmosphères d'oxygène et d'azote.

MARTINUZZI et al. |40| observent une décroissance brutale de la résistivité et une forte augmentation des mobilités, après une résorption de l'oxygène par un recuit sous vide ou sous un flux d'hydrogène, sur des couches de CdS pur. Ces mêmes phénomènes ont également été observés par CHYNOWETH et al. |38| pour les faibles pourcentages de zinc.

#### 1.2.4- Propriétés optiques.

L'absorption de radiations lumineuses par les semiconducteurs peut être déterminée par différents processus. On peut distinguer trois types d'interaction :

- lorsque l'énergie des photons incidents est supérieure au gap, l'absorption de la lumière provoque un transfert d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction. On a alors une transition interbande.
- une interaction intrabande : l'absorption d'un photon par les porteurs libres se traduit par une transition entre les états différents d'une seule et même bande.
- une interaction photon-phonon qui correspond à la création d'un quantum de vibration du réseau cristallin .

Les propriétés optiques des couches minces dépendent de leurs qualités cristallographiques. En effet, suivant la morphologie des surfaces (rugosité) et en volume les couches diffusent très fortement la lumière. Ces irrégularités de surface et de volume étant plus prononcées sur les couches pulvérisées. Alors que les couches

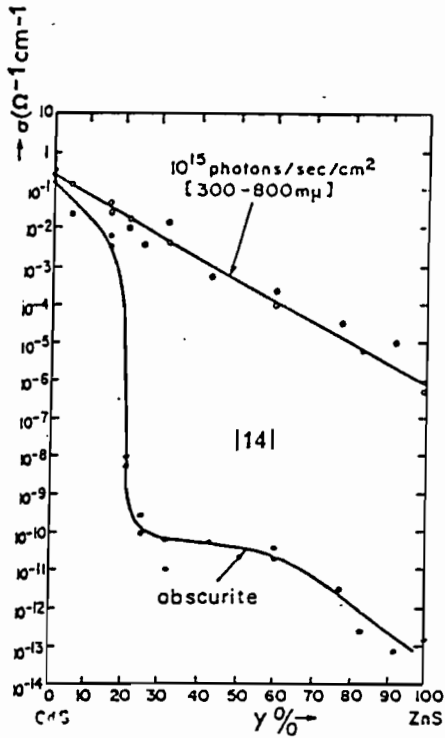


Fig. I-1

Conductivité à l'obscurité et sous éclaircissement d'un monocristal de  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}$  à la température ambiante.

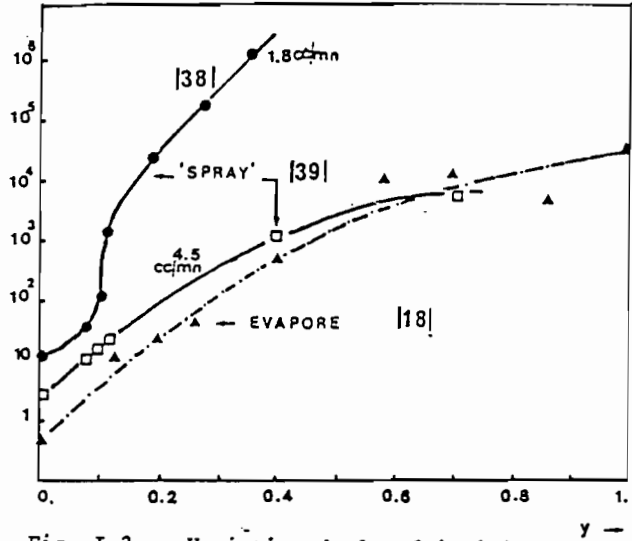


Fig. I-2 - Variation de la résistivité avec le pourcentage de zinc.

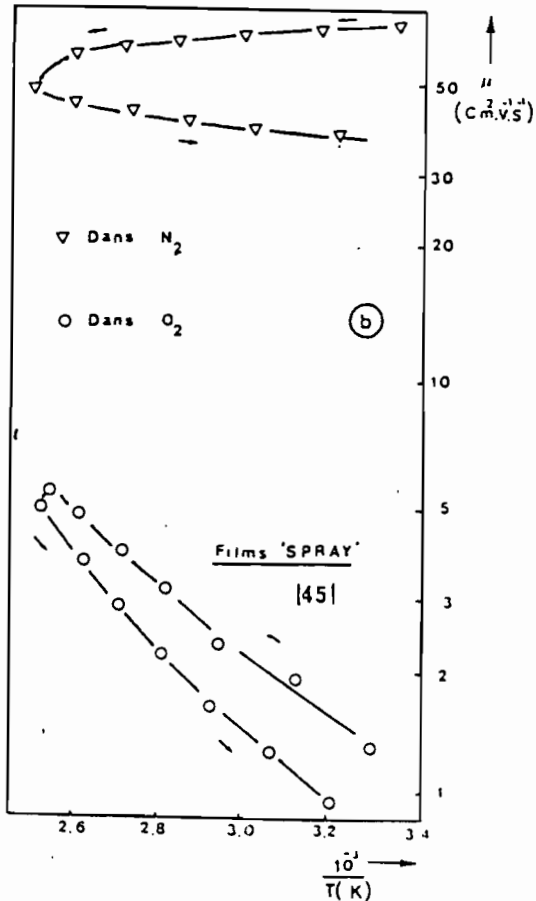
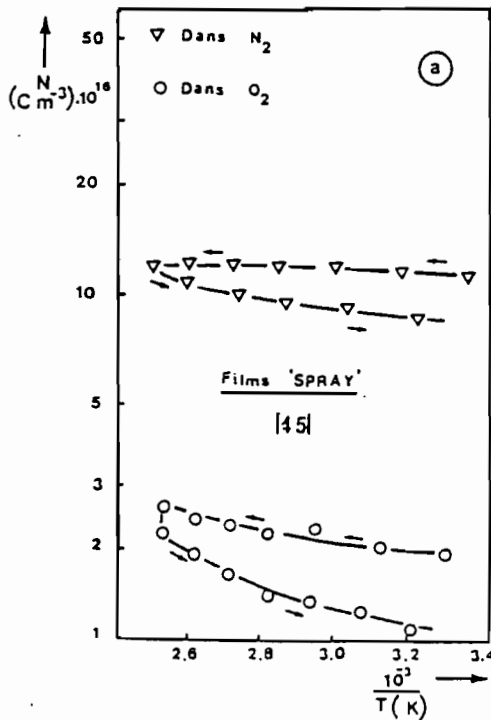


Fig. I-3 - Variation de la densité de porteurs (a) et de la mobilité (b) des couches de CdS placées dans diverses atmosphères.

évacuées diffusent environ 13 à 15 % de la lumière incidente ( $\lambda = 0,6 \mu\text{m}$ ) |16|, les couches pulvérisées diffusent presque la totalité de la lumière reçue, d'autant plus que l'épaisseur augmente |23|. Pour le CdS pulvérisé, la variation spectrale de la transmission optique n'est comparable à celle des couches évaporées que pour une température du substrat élevée  $T_s > 380^\circ\text{C}$  et  $S/\text{Cd} = 1$  |40| à condition que l'on considère la transmission totale (spéculaire et diffuse).

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\lambda)$  décroît lorsque le pourcentage de zinc augmente aussi bien pour les couches évaporées thermiquement |20| ou au canon à électrons |58| que pour les couches pulvérisées |23|, |46|.

La variation  $E_g(y)$  du gap en fonction du pourcentage de zinc dépend de la cristallinité des couches, donc des méthodes de préparation. La figure I-4 résume les formes de variation indiquées dans la littérature.

## I.2- LE SULFURE DE CUIVRE POUR CELLULES SOLAIRES. (Cu<sub>2</sub>S)

### I.2.1- LES METHODES DE FABRICATION.

Plusieurs méthodes sont actuellement utilisées pour fabriquer le sulfure de cuivre dans les cellules solaires CdS - Cu<sub>2</sub>S.

#### 2.1.1- Réaction d'échange d'ions en phase liquide.

Ce procédé proposé par CUSANO |47| a été par la suite développé par la CLEVITE Co |48|.

Un film de CdS est immergé dans une solution aqueuse de chlorure cuivreux (CuCl) désoxygéné (trempage). Le pH de la solution est soigneusement contrôlé, ainsi que la température à laquelle on effectue la réaction d'échange d'ions



Cette réaction donne une couche insoluble de Cu<sub>2</sub>S et le CdCl<sub>2</sub> se dissout dans la solution. Généralement un décapage de la surface du CdS à l'acide chlorhydrique précède le trempage. Ce décapage permet d'éliminer la couche superficielle d'oxyde donc d'activer la couche de CdS et d'attaquer préférentiellement les joints de grains; il permet de plus, d'obtenir une surface texturée ce qui diminue les pertes par réflexion |17| |49| et augmente la surface de jonction.

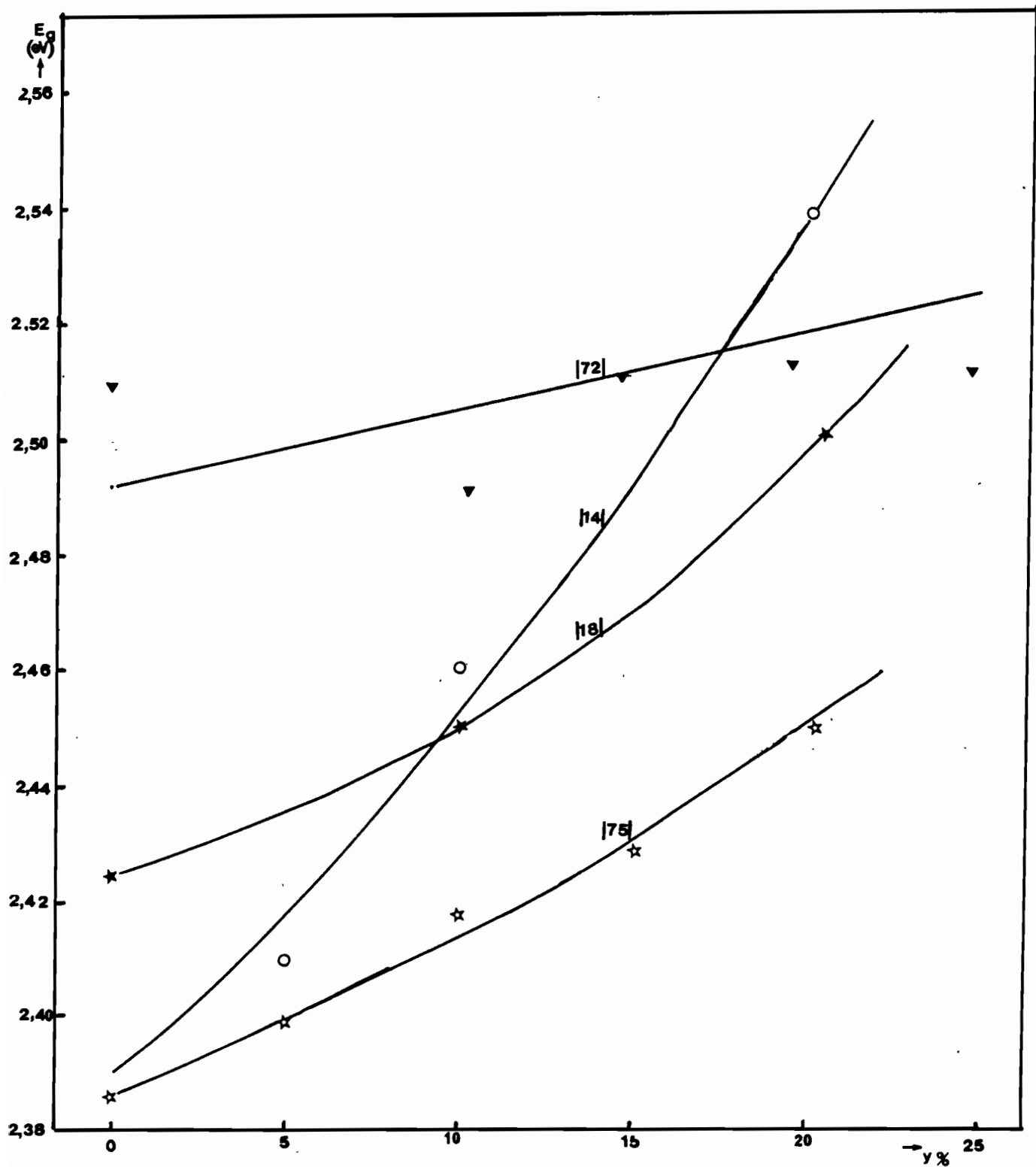


Fig. I-4 - Variation du gap en fonction du pourcentage de zinc.



La réaction d'échange d'ions conduit à une véritable croissance topotaxique : les atomes de cuivre prenant la place des atomes de cadmium alors que le réseau du soufre est inchangé.

La stoechiométrie du  $\text{Cu}_2\text{S}$  obtenue par ce procédé dépend des conditions de trempage, température, pH et durée. Une recharge de cuivre [50], [51], [52] permet non seulement d'améliorer la stoechiométrie, mais aussi de former une couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$  qui réduit les pertes par recombinaison en surface.

Le principal avantage de la méthode est de réaliser directement la jonction p-n grâce à la croissance topotaxique, d'obtenir des cristallites de  $\text{Cu}_2\text{S}$  de la variété chalcocite dont l'axe c est quasi normal au substrat et qui, de ce fait, présenteront pour les photons solaires le coefficient d'absorption optique le plus élevé.

### 2.1.2- Dépôt électrochimique.

La figure (I-5) donne le principe de cette technique. C'est en fait une électrolyse avec anode en cuivre soluble, la cathode étant constituée par du CdS. Cette technique a permis d'obtenir des cellules de rendement de 6 à 8 % avec des couches de CdS obtenues par frittage [53]. VEDEL [85] en modifiant la composition de l'électrolyte, a obtenu des rendements de 7 % avec des couches de CdS évaporées thermiquement.

### 2.1.3- Les techniques de dépôt sous vide.

L'évaporation thermique du  $\text{Cu}_2\text{S}$  a été tentée pour la première fois par CARLSON [1], mais la stoechiométrie est très faible à cause de la dissociation du produit. L'évaporation flash donne de meilleurs résultats.

Sous certaines conditions portant sur le température du substrat, la vitesse d'évaporation et l'épaisseur de la couche, on parvient à obtenir des couches dont la stoechiométrie est très voisine de 2 [54], [55].

Actuellement un effort est fait pour utiliser la pulvérisation cathodique pour la fabrication des couches de  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Certaines couches ont été fabriquées par pulvérisation cathodique réactive, en utilisant une atmosphère composée d'un mélange d'argon et avec un peu de gaz réactif ( $\text{H}_2$  ou  $\text{H}_2\text{S}$ ) [56], [57]. La résistivité peut être contrôlée et elle varie de  $10^{-3}$  à  $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  pour  $x \approx 2$ .

Ces techniques de dépôt sous vide produisent des couches de  $\text{Cu}_2\text{S}$  indépendantes de tout support de CdS, mais leur principal désavantage consiste à la désorientation des cristallites à cause de l'absence de croissance topotaxique.

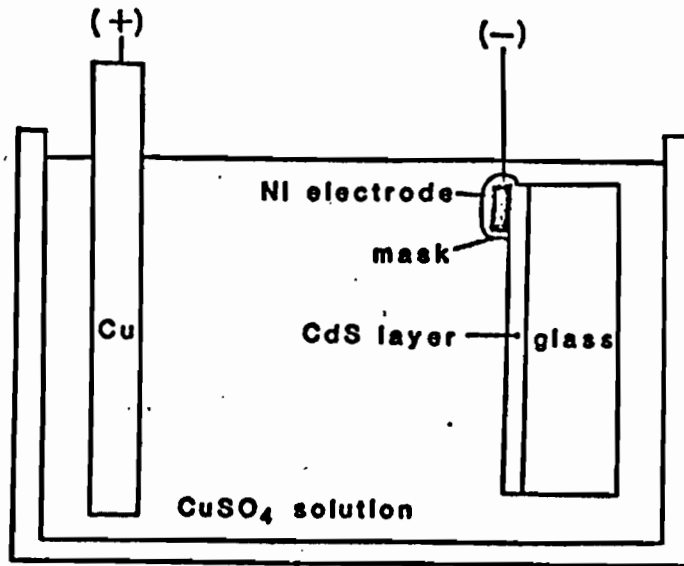


Fig. I-5 - Appareil pour le dépôt d'une couche de  $\text{Cu}_x\text{S}$  par électrolyse.

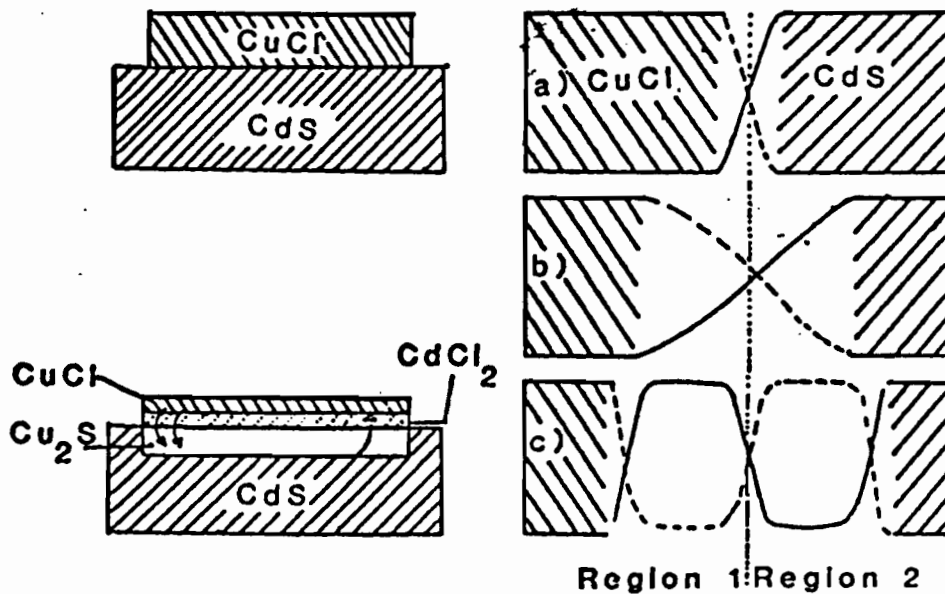


Fig. I-6 - (a) Principe de la réaction d'échange  $\text{CuCl} - \text{CdS}$  en phase solide.

(b) Profils de concentration de Cd (—) et de Cu (---) au voisinage de la surface du CdS avant la réaction (...)

#### 2.1.4- Formation par réaction en phase solide.

Cette méthode consiste à évaporer du CuCl pur sur un substrat de CdS et par un recuit convenable, de provoquer la même réaction que celle obtenue par trempage [2], [59]. Comme le montre la figure (I-6) en jonction se développe dans le CdS avec les avantages des techniques de dépôt sous vide et de la croissance topotaxique. Le CuCl excédentaire et le CdCl<sub>2</sub> produit au cours de la réaction sont éliminés par un rinçage à l'alcool méthylique.

Les données cristallographiques indiquent une croissance topotaxique et une épaisseur de Cu<sub>2</sub>S plus uniforme [60].

Le principal problème vient de la pureté du CuCl qui doit être exempt de CuCl<sub>2</sub>

#### I.2.2- PROPRIETES PHYSIQUES DU SULFURE DE CUIVRE.

Le sulfure de cuivre existe sous plusieurs formes cristallographiques. Le diagramme des phases du système Cu-S est très complexe, même dans le domaine de composition voisin de Cu<sub>2</sub>S (Figure I-7). Il est donc plus commode de le noter Cu<sub>x</sub>S, puisque ses propriétés dépendent beaucoup de la stoechiométrie x. La variété chalcocite Cu<sub>2</sub>S s'est révélée la mieux adaptée aux cellules solaires. La figure (I-8) indique l'évolution du courant de court-circuit en fonction de x [61]. La figure (I-9) indique l'évolution de la résistivité en fonction de x [62], [63].

Semiconducteur dégénéré de type p, sa densité de porteurs est régie par la loi  $p = 2 \cdot 10^{22} (2-x) \text{ cm}^{-3}$ , principalement due aux lacunes de cuivre. Ses propriétés optiques lui confèrent le rôle d'absorbant dans les cellules solaires CdZnS/Cu<sub>2</sub>S.

Les propriétés optiques étudiées par plusieurs auteurs [54] [55], [62 à 66] montrent une certaine disparité dans les résultats et les interprétations, mais il en ressort que le Cu<sub>2</sub>S serait un semiconducteur à gap indirect de 1,2 eV et son coefficient d'absorption varie de 10<sup>3</sup> à 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup> et dépend des conditions de fabrication (figure I-10).

#### I.3- PROPRIETES DES HETEROJONCTIONS Cd<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>/Cu<sub>x</sub>S

Les hétérojonctions p-n peuvent être obtenues en associant n'importe quelle méthode de préparation du CdZnS avec une méthode quelconque de préparation du Cu<sub>x</sub>S. Cependant des résultats reproductibles ne sont obtenus que si la couche<sup>x</sup> de Cu<sub>2</sub>S est réalisée par réaction d'ions, donc par croissance topotaxique. Les deux méthodes utilisant la réaction d'échange d'ions (réaction en phase solide ou en phase liquide) ont toutes

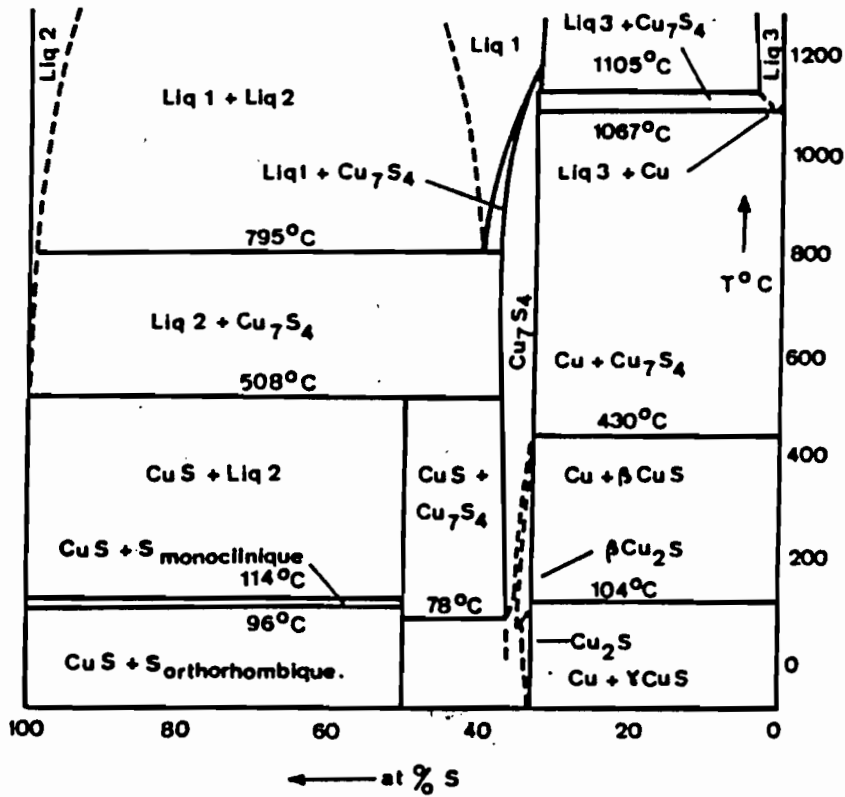


Fig. I-7(a)- Diagramme général des phases du système Cu-S

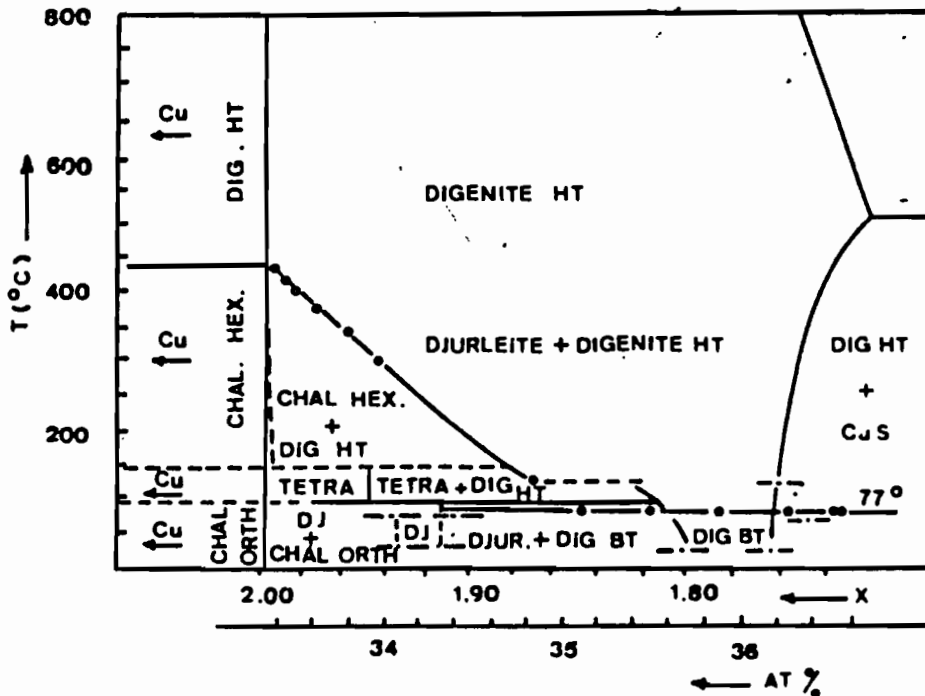


Fig. I-7(b) - Diagramme des phases des composés  $Cu_xS$  pour  $1,77 < x < 2$

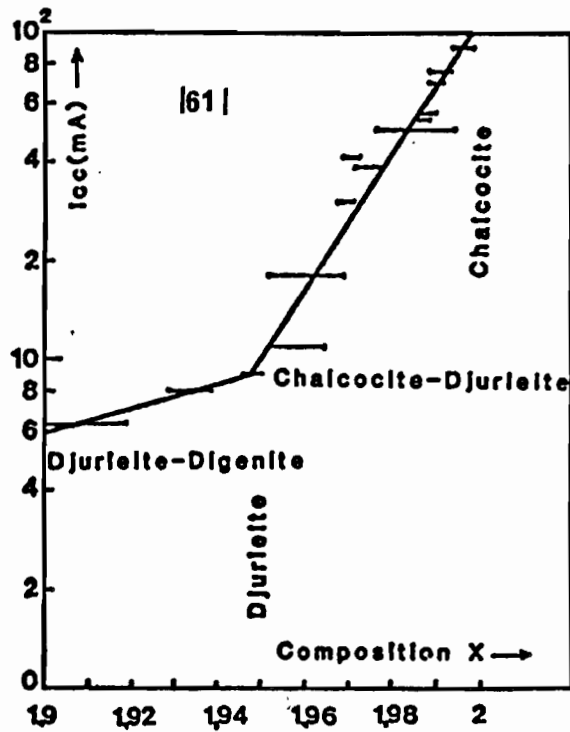


Fig. I-8 - Variation du photocourant avec la composition  $x$  des couches de  $Cu_xS$

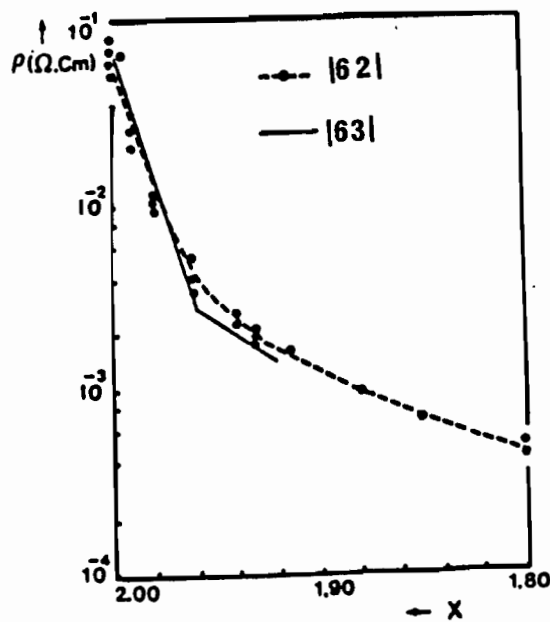


Fig. I-9 - Evolution de la résistivité des filons de  $Cu_xS$  avec la stoechiométrie  $x$ .

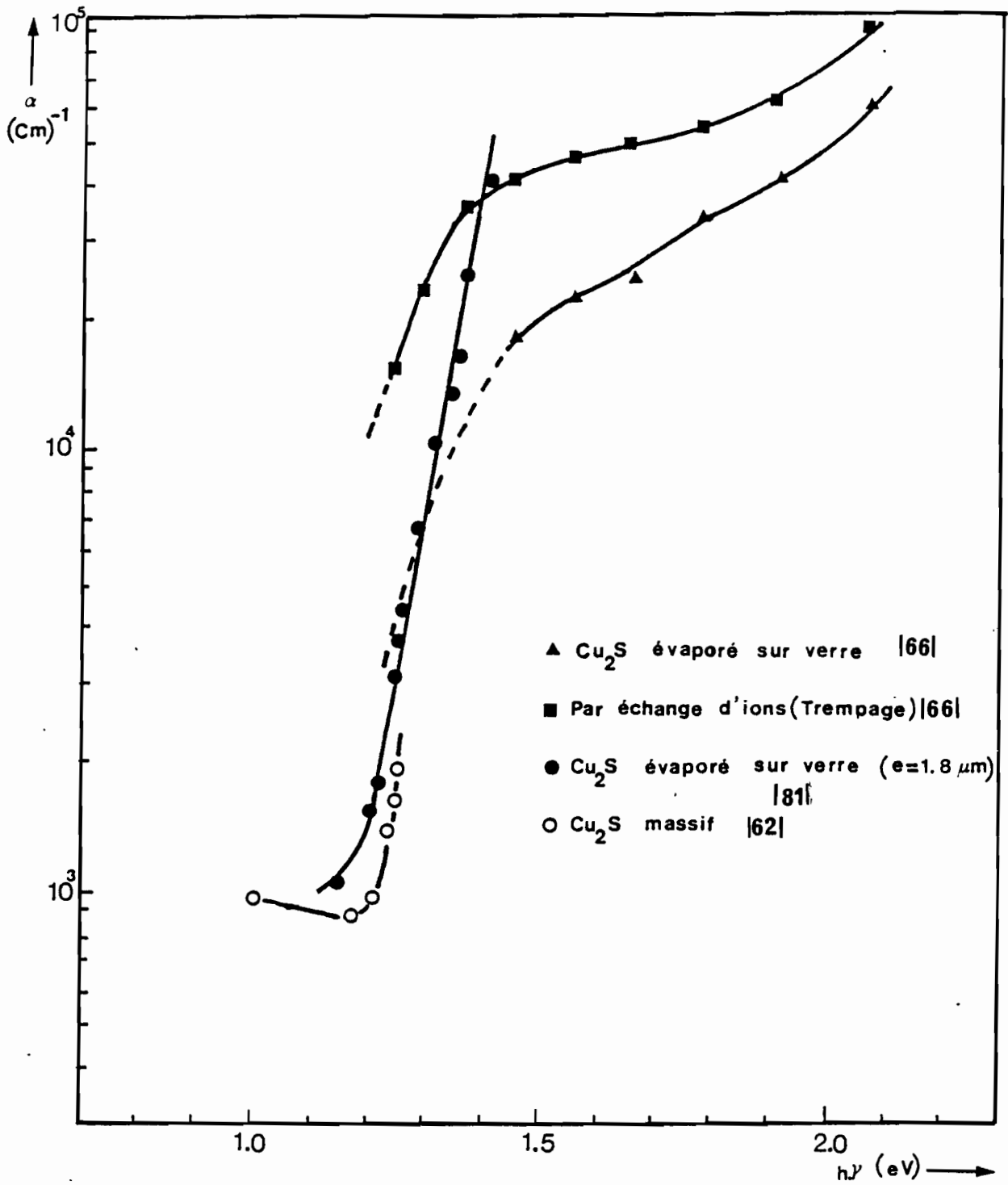


Fig. I-10 - Variation du coefficient d'absorption des films minces de  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

des propriétés photovoltaïques voisines. Dans l'état actuel de la technologie, le rendement des cellules CdS/Cu<sub>2</sub>S est limité aux environs de 10 % [67] et vraisemblablement à cause de la différence des affinités électroniques et du désaccord des paramètres des réseaux cristallins des deux composés.

Comme indiqué dans le tableau I-1, l'affinité électronique et la constante de réseau du ZnS sont plus faibles que celles du Cu<sub>2</sub>S. Il est donc possible d'obtenir une composition y du composé ternaire Cd<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>S dont l'affinité soit très voisine de celle du Cu<sub>2</sub>S. En supposant une variation linéaire de l'affinité électronique avec y, une valeur de y comprise entre 0,15 et 0,20 doit conduire à l'accord des affinités électroniques [86]. L'accord des paramètres du réseau s'obtient pour des valeurs de y plus élevées (y = 0,46 [30]); mais compte tenu de la variation de la résistivité des films avec y, la valeur y=0,2 semble être une limite à ne pas dépasser pour obtenir de bonnes cellules photovoltaïques.

Des phototensions de 0,7 V [18,68] ont été obtenues avec du CdZnS (y ~ 0,20), mais le courant de court-circuit décroît très fortement. Des exemples de variation de la tension de circuit ouvert et du courant de court-circuit avec le pourcentage de zinc sont indiquées par les figures (I-11). La décroissance du courant de court-circuit avec le pourcentage de zinc ne peut être expliquée de manière simple par un seul mécanisme, et les facteurs couramment proposés sont :

- 1)- L'existence d'un pic de discontinuité de la bande de conduction ("spike") résultant d'un excès de zinc dans la jonction [41].
- 2)- La réduction de l'épaisseur du Cu<sub>x</sub>S formé sur le CdZnS, résultant d'une diminution de la vitesse de croissance du Cu<sub>x</sub>S avec le pourcentage de zinc [11], [69]. OKTIK et al. [11] constatent qu'en plus de ce phénomène, il se produit une augmentation de la proportion de djurleite dans la couche de sulfure de cuivre.
- 3)- BÖER [70] suppose l'existence du pic de discontinuité de la bande de conduction même pour le CdS pur. Lorsque le pourcentage de zinc croît, l'amplitude du pic décroît; cependant sa largeur augmente. Cette augmentation de la largeur rend la traversée des photoélectrons générés plus difficile et diminue de ce fait le courant de court-circuit.
- 4)- Dans deux études récentes, MARTINUZZI et al. [32-33], pour les couches CdZnS évaporées thermiquement et KAKA [23] pour les couches "spray", pensent que les défauts cristallins contribuent de façon prépondérante à la dégradation du photocourant.

CdS		Cu <sub>2</sub> S (β)	ZnS
a (Å)	4,136	11,974 ( $\frac{a}{3} = 3,9913$ )	3,814
b (Å)		27,643	
c (Å)	6,714	13,487 ( $\frac{c}{2} = 6,7435$ )	6,258
χ (eV)	4,79	4,65 (?)	3,9

TABLEAU I-1

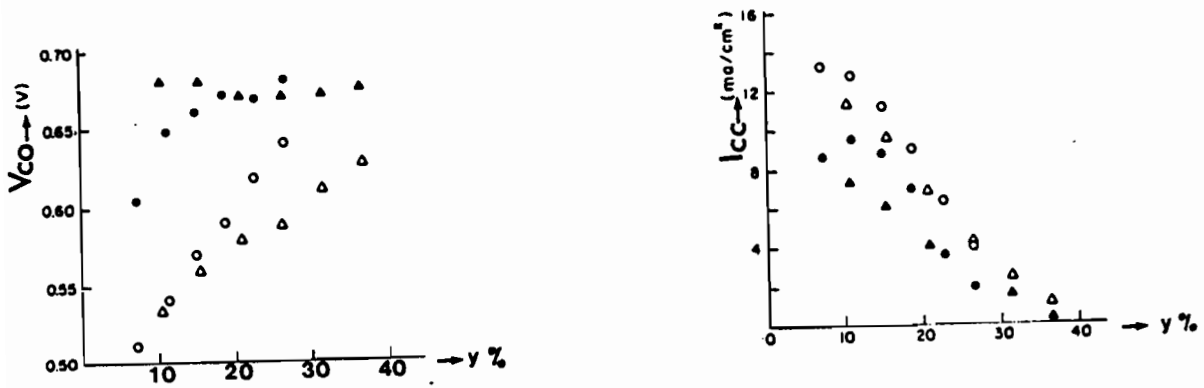
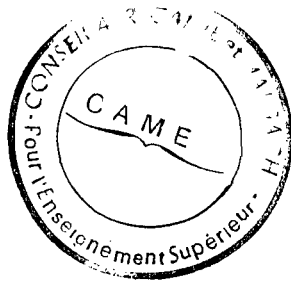


Figure I-11 - Variation de  $V_{CO}$  et  $I_{CC}$  en fonction du pourcentage de zinc [41]

- ▲ réaction en phase solide
- △ réaction en phase liquide





## CHAPITRE II

---

### CARACTERISATION DES COUCHES

---

#### II.1- STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE ET MORPHOLOGIQUE.

Afin d'obtenir des renseignements sur la structure cristallographique des couches préparées, ainsi que sur leur morphologie de surface et de section, nous avons étudié la diffraction des rayons X et observé la morphologie des couches au microscope électronique à balayage (M.E.B.).

##### II.1.1- DIFFRACTION DES RAYONS X.

Les spectres obtenus permettent d'identifier les principaux pics, et l'étude de leur intensité relative permet de déduire l'orientation des cristallites.

- Seuls les pics correspondant à la réflexion de Bragg sur les plans réticulaires (002) sont observés sur les couches déposées au canon à électrons (figure II-1). Ce qui implique une orientation préférentielle de l'axe d'ordre 6, perpendiculairement au substrat.
- Les couches déposées par pulvérisation ont des spectres où apparaissent plusieurs pics correspondant aux plans réticulaires (002), (100), (101), (110), (103) (Fig. II-2). Cependant, le pic le plus intense correspond aux plans (002), impliquant l'orientation de l'axe d'ordre 6 perpendiculairement au substrat. L'apparition des autres pics montre qu'il existe une certaine désorientation des cristallites.

Nous avons étudié l'influence du zinc, de l'épaisseur et du substrat sur l'orientation des dépôts.

##### a)- Influence du zinc.

Lorsque le pourcentage en zinc augmente, la position des pics se déplace, indiquant une variation des paramètres du réseau cristallin. La figure II-3 représente la variation du paramètre  $c$  en fonction de  $y$ .

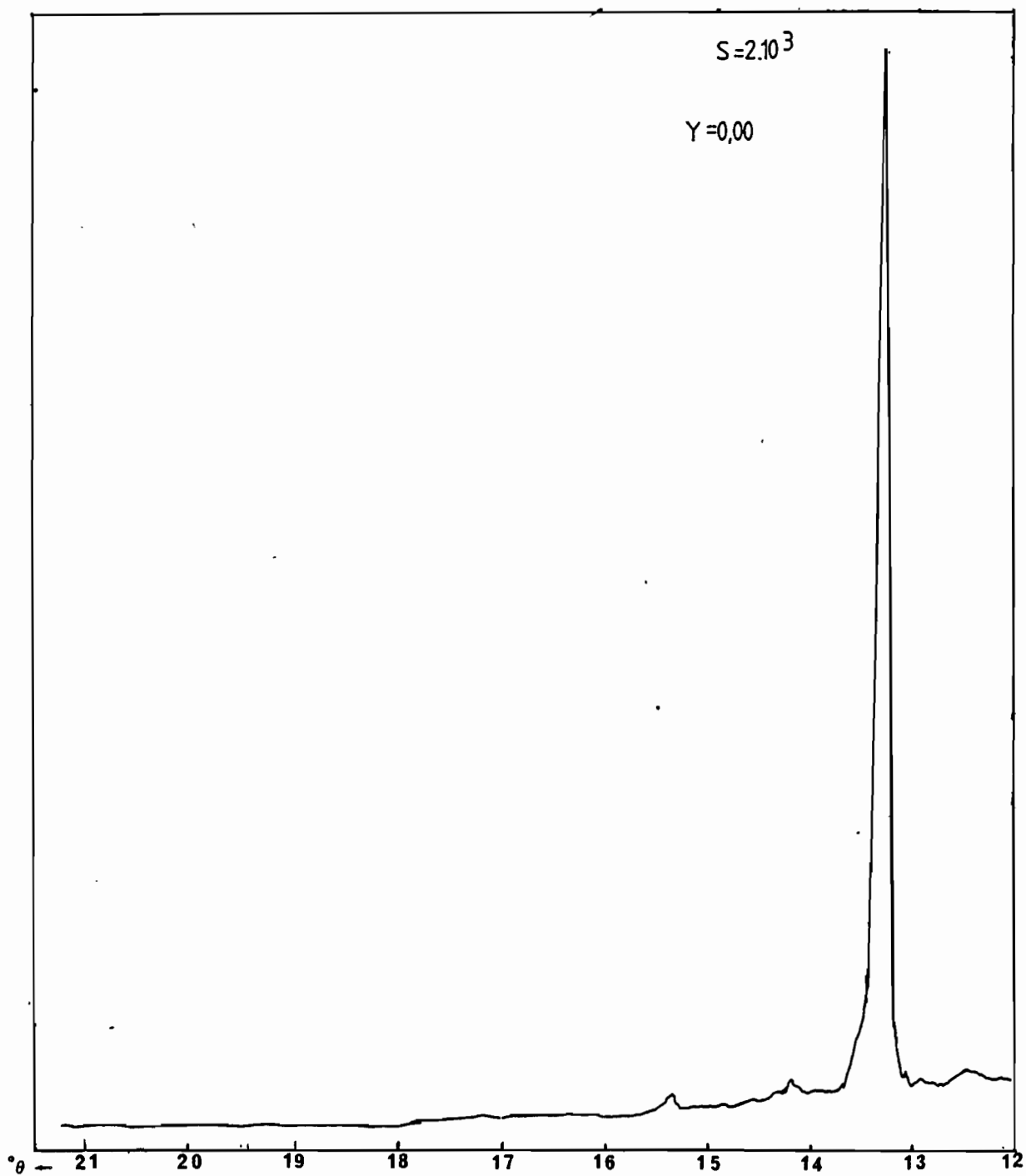


Fig. II-1 - Spectre de diffraction des R-X  
d'une couche évaporée au canon

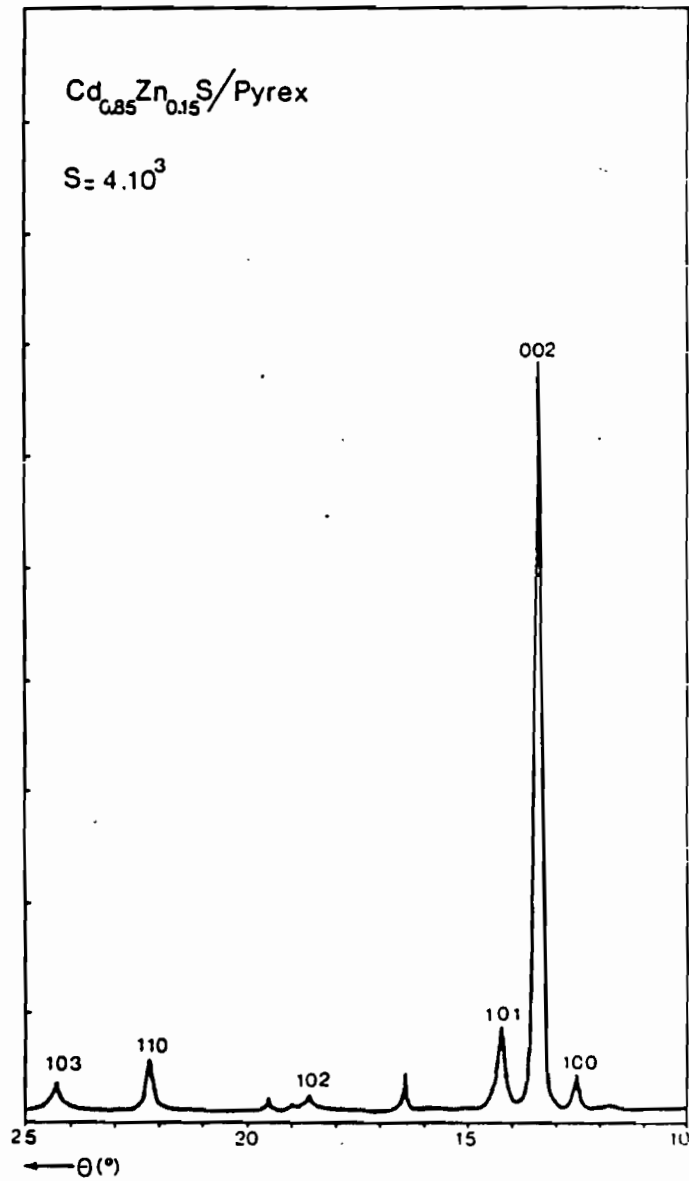


Fig. II-2 - Spectre de diffraction des R-X d'une couche "spray".

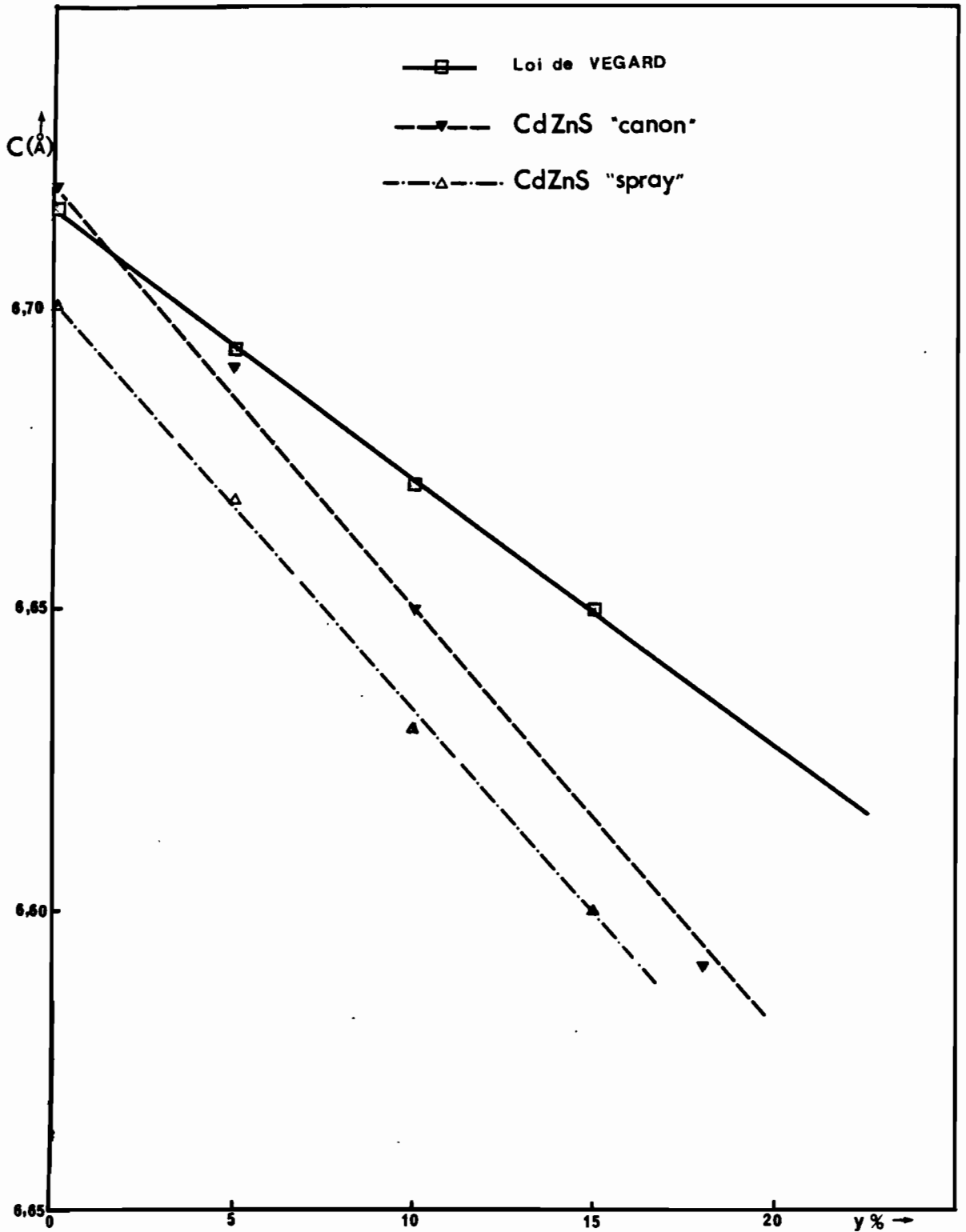


Fig. II-3 - Variation du paramètre  $c$  du réseau cristallin en fonction du pourcentage de zinc.

- Pour les couches déposées par bombardement électronique, à épaisseur comparable, l'introduction du zinc diminue légèrement l'orientation préférentielle des cristallites. On observe par exemple pour  $y = 0,14$  une légère diminution de l'intensité du pic (002) et un élargissement du pic. Ce dernier est dû, soit à des cristallites de plus faible dimension, soit à une inhomogénéité de composition en zinc (Fig. II-4). Des travaux précédents [7] ont montré que les couches de notre type présentent une bonne homogénéité de composition.
- Pour les couches déposées par pulvérisation, on constate que le rapport des intensités des pics (002) et (101) diminue alors que le rapport entre les intensités des pics (100) et (101) augmente, ce qui indique que l'orientation préférentielle diminue beaucoup plus fortement avec les pourcentages de zinc (Fig. II-5).

#### b)- Influence de l'épaisseur.

- L'augmentation de l'épaisseur des couches évaporées au canon à électron, ne diminue pas l'orientation des cristallites dans la direction perpendiculaire au substrat. Comme on peut le voir sur la figure (II-6), le pic (002) est plus intense et la largeur à mi-hauteur légèrement plus faible sur la couche moins épaisse.

Les couches pulvérisées présentent également une meilleure cristallisation si l'épaisseur de la couche augmente. La largeur du pic à mi-hauteur diminue très rapidement en dessous de  $2 \mu\text{m}$ , puis décroît faiblement au-delà de  $3 \mu\text{m}$  (Fig. II-7).

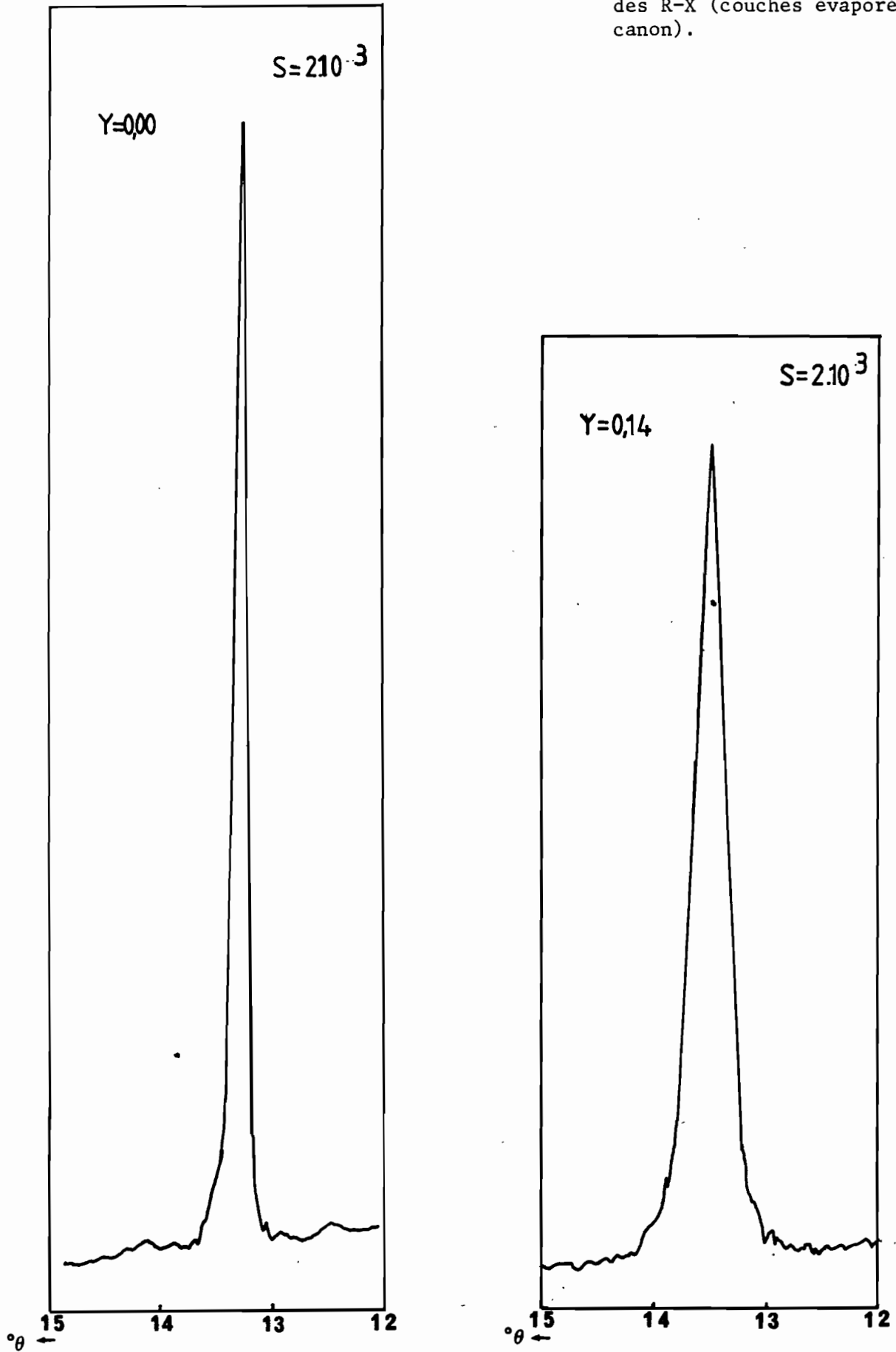
#### c)- Influence du support.

Les cellules CdZnS/Cu<sub>2</sub>S fabriquées par pulvérisation sont des bicouches : la couche de CdZnS croît sur une couche de CdS (Al). Il est donc utile d'étudier l'influence de cette couche sur la cristallinité des couches. La figure (II-8) représente le spectre de diffraction de la couche de CdS(Al); on constate que la couche est très désorientée. On peut voir (Fig. II-9) en comparant le spectre des deux couches l'une déposée sur verre pyrex, l'autre sur la couche de CdS(Al), que l'intensité du pic (002) est plus grande pour la couche déposée sur verre, ce qui implique une meilleure cristallisation sur ce dernier support. On peut donc dire que la désorientation de la couche de CdS(Al) se répercute sur la couche de CdZnS spray.

#### d)- Fluctuation de cristallinité.

L'intensité du pic (002) peut varier avec les échantillons d'une même série de fabrication ou d'une série à une autre. Ce phé-

Fig. II-4 - Influence du pourcentage de zinc sur le spectre de diffraction des R-X (couches évaporées au canon).



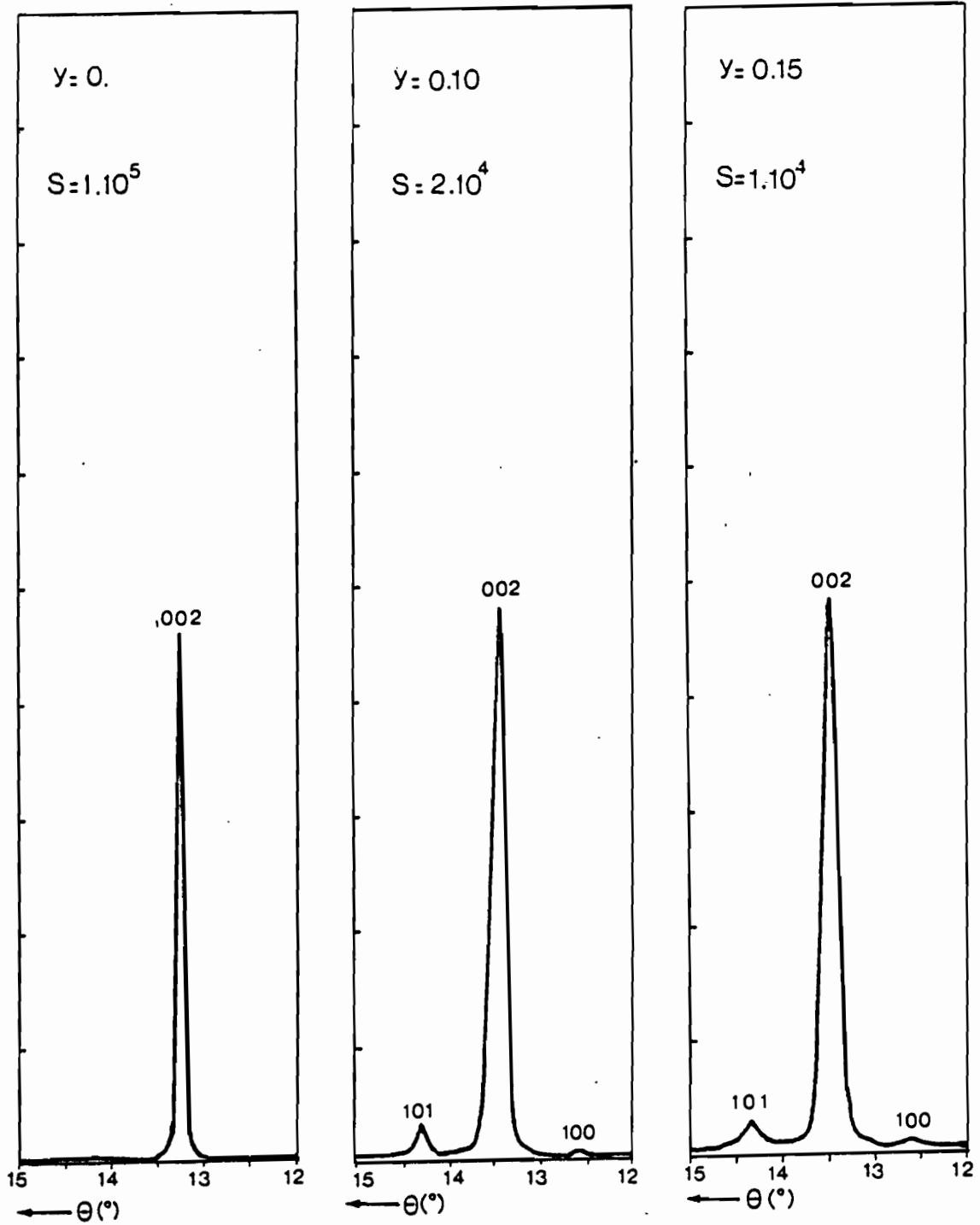


Fig. II-5 - Influence du pourcentage de zinc sur le spectre de diffraction des R-X (couches "spray").



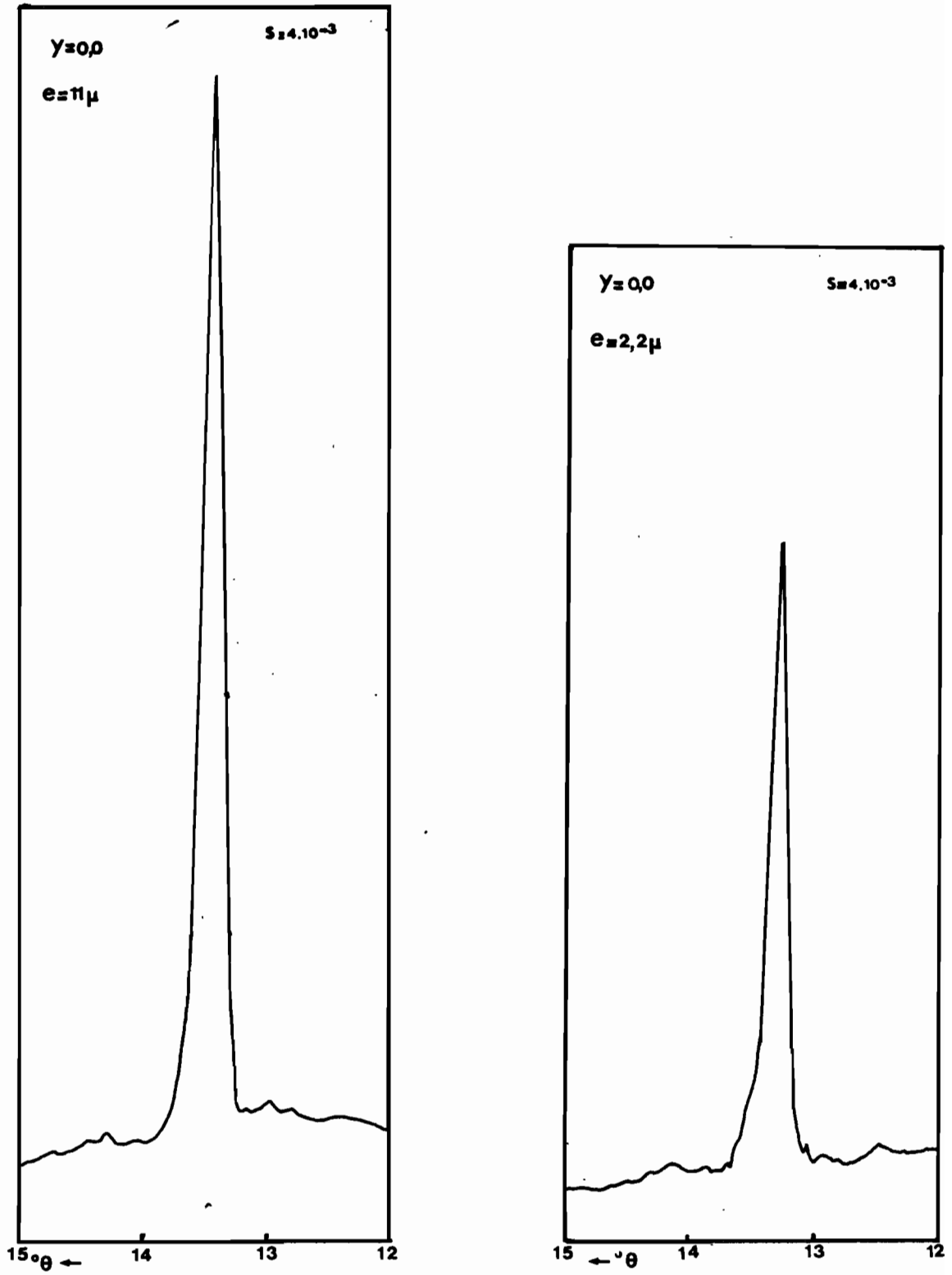


Fig. II-6 - Influence de l'épaisseur sur le spectre de diffraction des R-X (couches évaporées au canon).

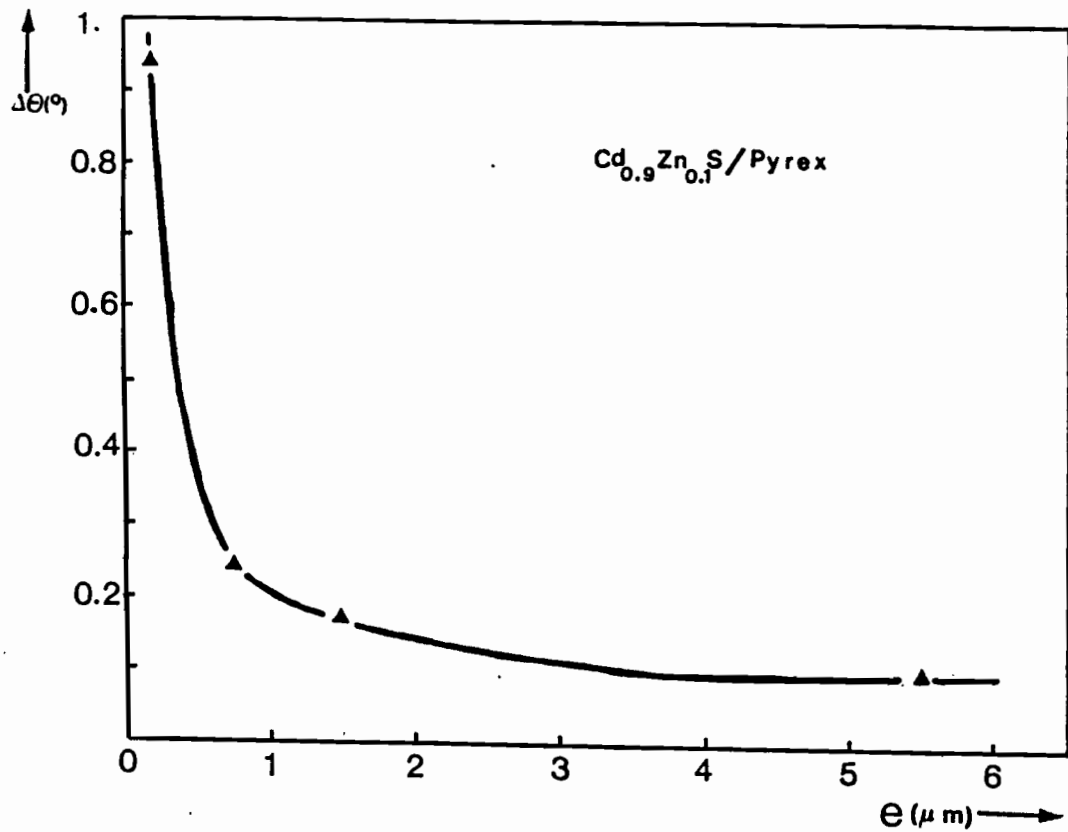


Fig. II-7 - Influence de l'épaisseur sur la largeur à mi-auteur du pic (002) (couches "spray").

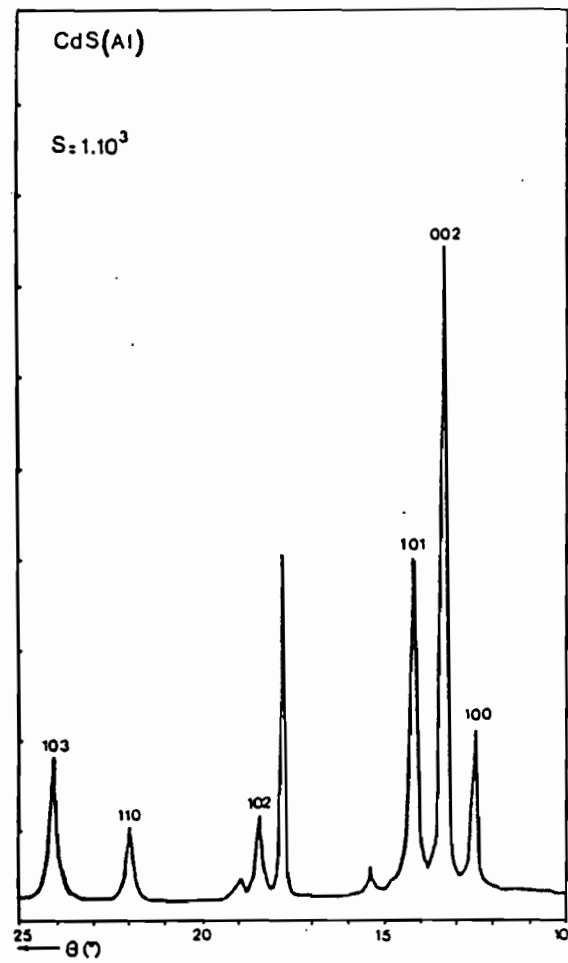


Fig. II-8 - Spectre de diffraction de la couche de CdS(Al).

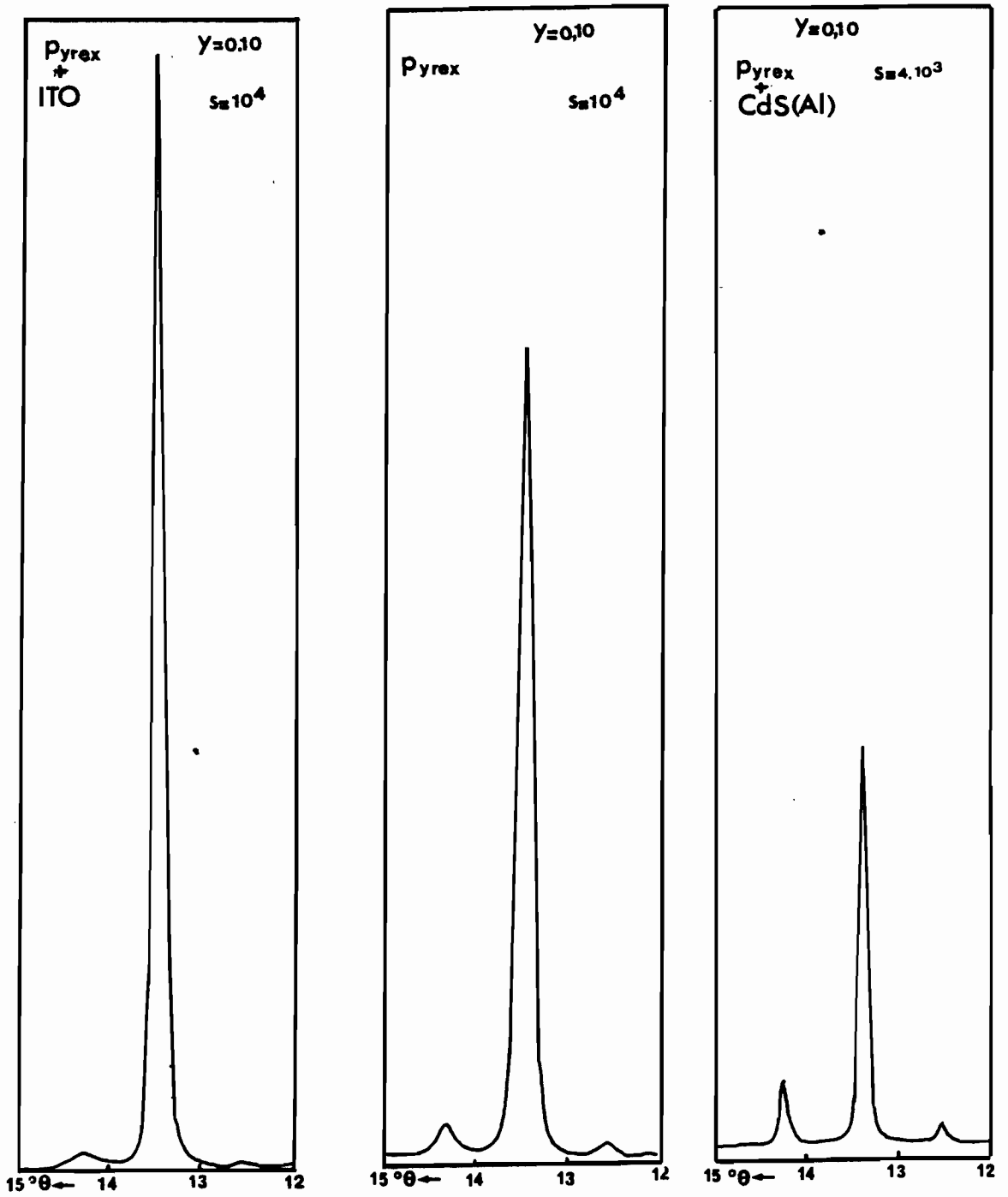


Fig. II-9 - Influence du support sur le spectre de diffraction des R-X "spray".

nomène dénote une fluctuation de la cristallinité. Il est plus marqué sur les couches pulvérisées, surtout si elles sont déposées sur la couche de CdS(Al)

## II.1.2- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.

L'observation au microscope électronique à balayage des tranches de l'échantillon permet d'étudier l'organisation des cristallites et de corroborer les éléments fournis par la diffraction des rayons X.

L'observation des surfaces donne des indications sur leur rugosité, cette dernière influe sur les caractéristiques du dispositif.

### 1.2.1- Observation des surfaces.

- Les surfaces des couches évaporées au canon sont constituées d'un fond formé des sommets des cristallites juxtaposées (photo 1). Il se détache des boules de dimensions variables, très faiblement réparties sur la surface. La dimension de ces boules varie entre 3,5 et 7  $\mu\text{m}$ .

Lorsque le pourcentage de zinc varie, l'aspect des surfaces n'est pas modifié de façon sensible. (Photos 2, 4, 5, pour différents pourcentages au zinc).

La variation de l'épaisseur des couches n'introduit pas de différence visible à l'aspect des surfaces (Photos 1, 2). Cependant, la taille des cristallites varie sensiblement avec le support conducteur, comme on peut le voir sur les photos 2 et 3, montrant respectivement une surface de CdS pur déposé sur le verre mince Battracon-Balzars et la surface d'une couche de CdS déposé sur le verre épais corning. Le diamètre des cristallites a plus que triplé de 0,4  $\mu\text{m}$  à 1,4  $\mu\text{m}$ .

- Les surfaces des couches pulvérisées présentent une grande densité de boules, en particulier lorsque la couche de CdZn est déposée sur une couche de CdS(Al). La surface très grossière est presque entièrement couverte de boules (photo 6) dont le diamètre peut atteindre 20  $\mu\text{m}$ . Ces boules sont constituées d'agglomérats de cristallites orientés radialement par rapport à la surface de la boule (photo 7).

Les boules sont souvent creuses (Photo 8) et naissent dès le début de la croissance (Photo 9). L'introduction du zinc ne modifie pas la densité des boules, mais semble en modifier la taille (Photos 6, 10).

### 1.2.2- Observation des tranches.

D'une manière générale, l'observation des sections des couches au microscope électronique à balayage montre une orientation des cristallites, colonnaire, perpendiculaire au substrat, quel que soit le type de fabrication.

- Pour les couches évaporées au canon à électrons la taille des cristallites est relativement uniforme de la base au sommet. L'introduction du zinc ne modifie pas la croissance colonnaire. Les cristallites restent toujours très petits (Photos 11, 13, 14).

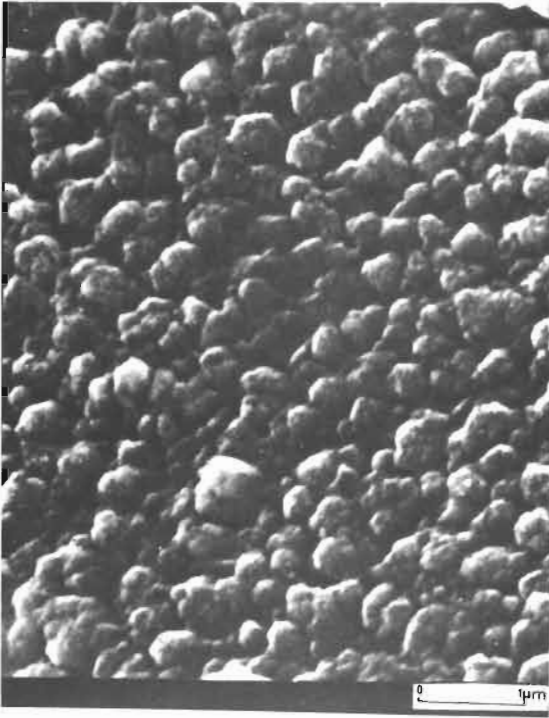
La photo 12 montre une section de CdS déposé sur verre conducteur épais, indiquant une augmentation de la dimension des cristallites.

- Les couches pulvérisées montrent une certaine désorientation en particulier, lorsqu'elles croissent sur la couche de CdS(Al), résultant de la structure très désorientée et de la non planéité de la couche de CdS(Al). Les cristallites ont parfois une désorientation importante par rapport à la normale (Photo 15). La présence de boules en surface introduit une inhomogénéité d'épaisseur. L'épaisseur moyenne des couches peut être multipliée par trois au niveau des boules (Photo 16). Ces défauts jouent certainement un rôle important au niveau des propriétés optiques et électriques, mais peuvent aussi gêner la croissance du sulfure de cuivre sur la couche de CdZnS.

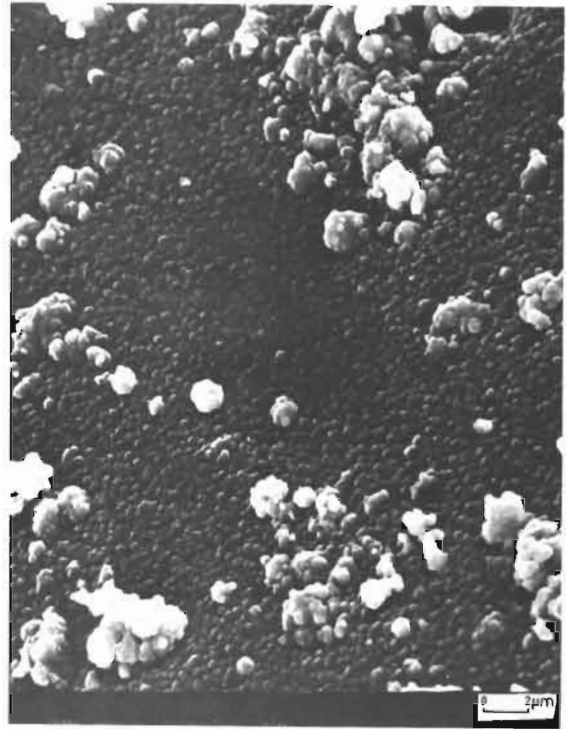
La taille des cristallites augmente avec l'épaisseur (Photos 15, 17). La croissance en diamètre des cristallites explique le nombre important des dislocations dans les couches pulvérisées. L'introduction du zinc diminue la taille des cristallites (Photos 15, 17). Leur diamètre passe de 2  $\mu\text{m}$  pour le CdS pur à 1,5  $\mu\text{m}$  pour  $y = 0,15$ .

### - Conclusion

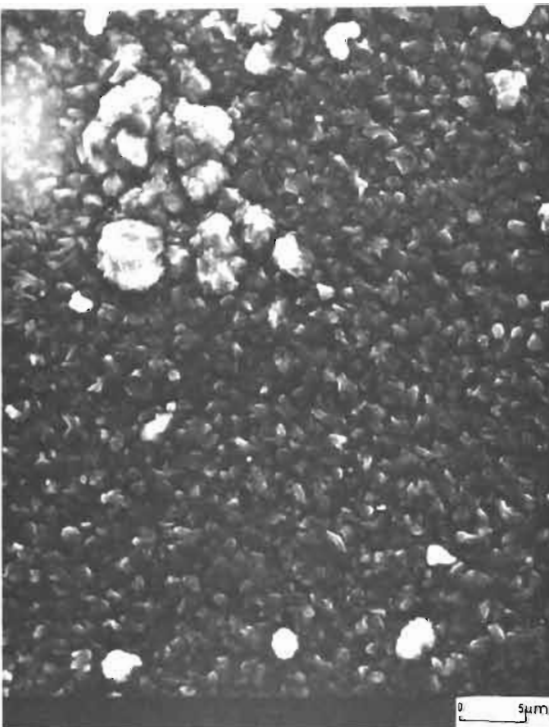
Cette étude structurale des couches de CdZnS, montre qu'elles présentent la structure wurtzite dans le domaine des pourcentages étudiés. Elle nous permet de voir que la croissance colonnaire est mieux définie pour les couches déposées au canon à électrons, ces couches sont cependant constituées de cristallites de diamètre beaucoup plus faible que les cristallites des couches pulvérisées. En outre, les cristallites des couches pulvérisées ont leur diamètre qui augmente fortement avec l'épaisseur, ce qui accroît la densité de dislocations beaucoup plus nombreuses dans les couches "spray" que dans les couches évaporées au canon. A ce titre, ces dernières se rapprochent plus des couches évaporées thermiquement à une vitesse de 1  $\mu\text{m}/\text{mn}$ , dont les cristallites atteignent des dimensions supérieures (Photo 18). |30|



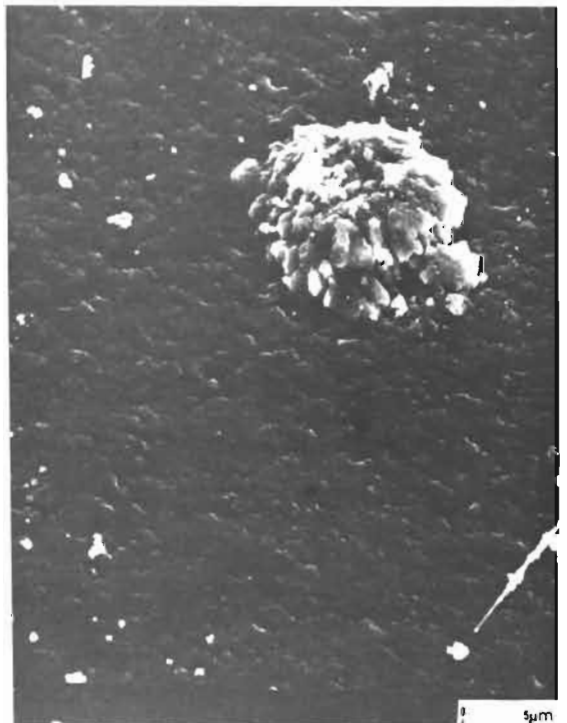
1 - Surface d'une couche évaporée par bombardement électronique  
 $y = 0,00$   $e = 2,2 \mu\text{m}$   
 (support Balzers)



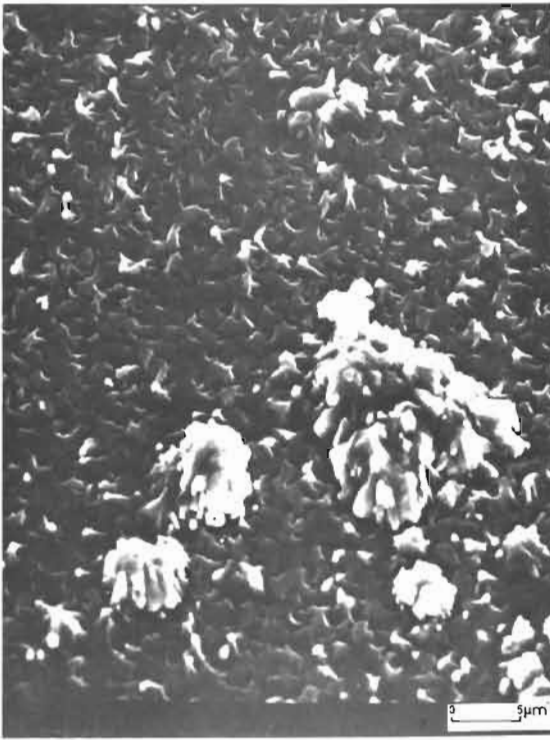
2 - Surface d'une couche évaporée par bombardement électronique  
 $y = 0,00$   $e = 10 \mu\text{m}$   
 (support Balzers)



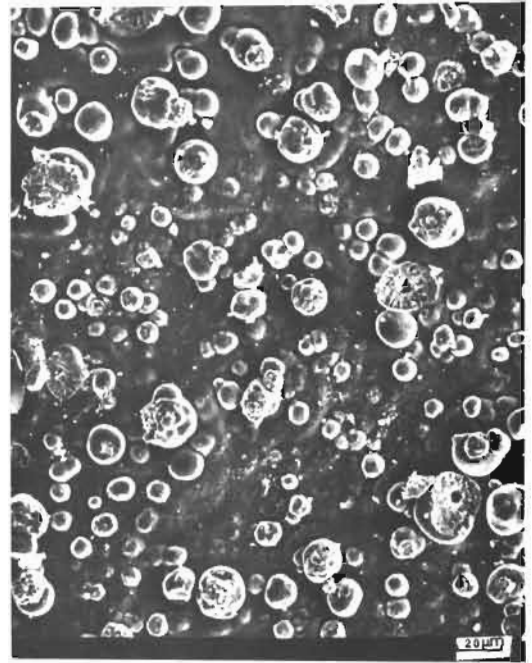
3 - Surface d'une couche évaporée par bombardement électronique  
 $y = 0,00$   $e = 12 \mu\text{m}$   
 (support Corning)



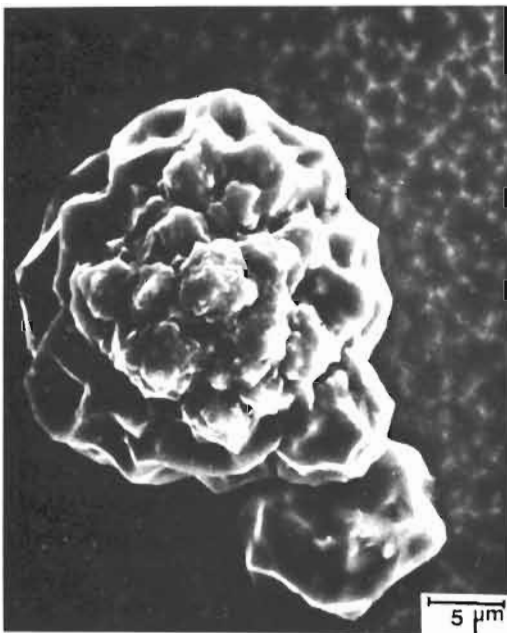
4 - Surface d'une couche évaporée par bombardement électronique  
 $y = 0,04$   $e = 12,6 \mu\text{m}$   
 (support Balzers)



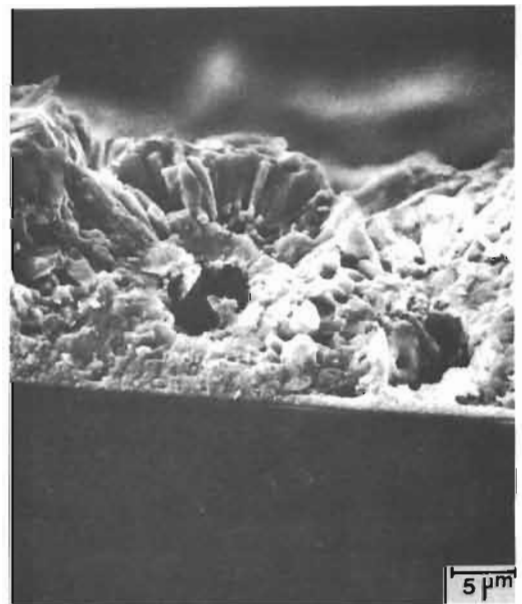
5 - Surface d'une couche évaporée par bombardement électronique  
 $y = 0,07$   $e = 12 \mu\text{m}$   
 (support Balzers)



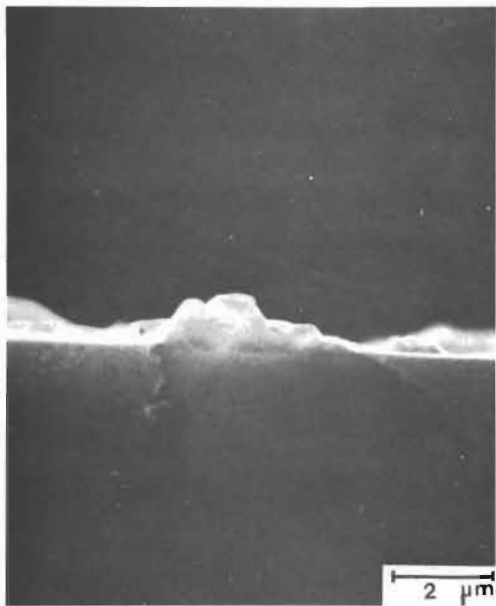
6 - Surface d'une bicouche "spray"  
 $y = 0,00$



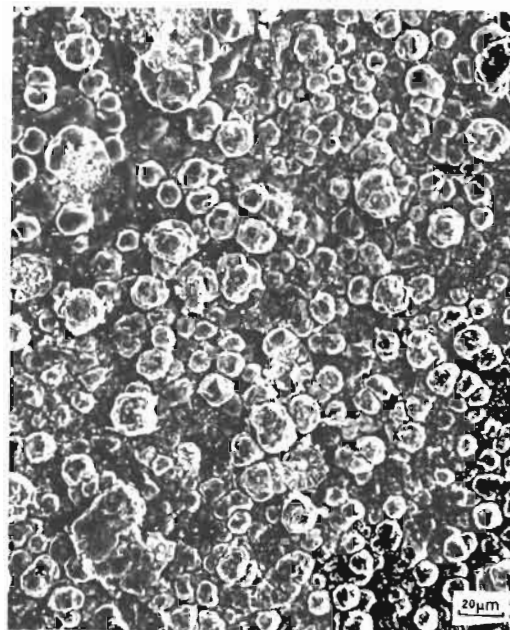
7 - Aspect d'une boule de dépôt "spray"  
 $y = 0,10$



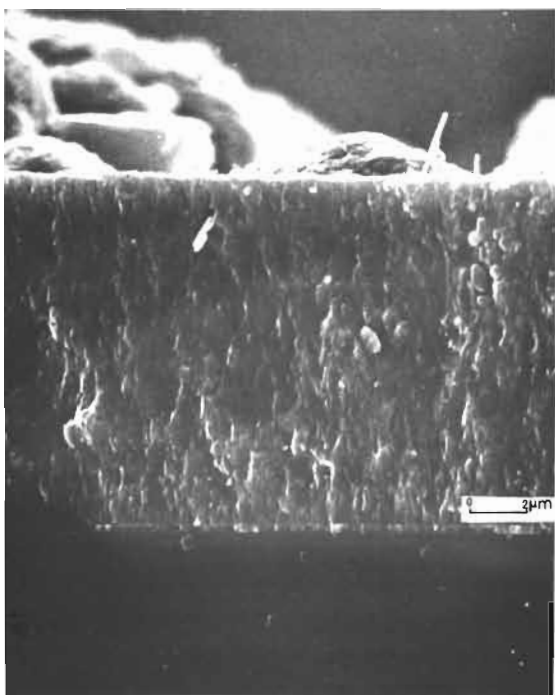
8 - Boule creuse dans une bicouche "spray"  
 $y = 0,10$



9 - Début de croissance d'une boule dans une couche fine "spray"  
 $y = 0,10$  (support pyrex)



10- Surface d'une bicouche "spray"  
 $y = 0,15$

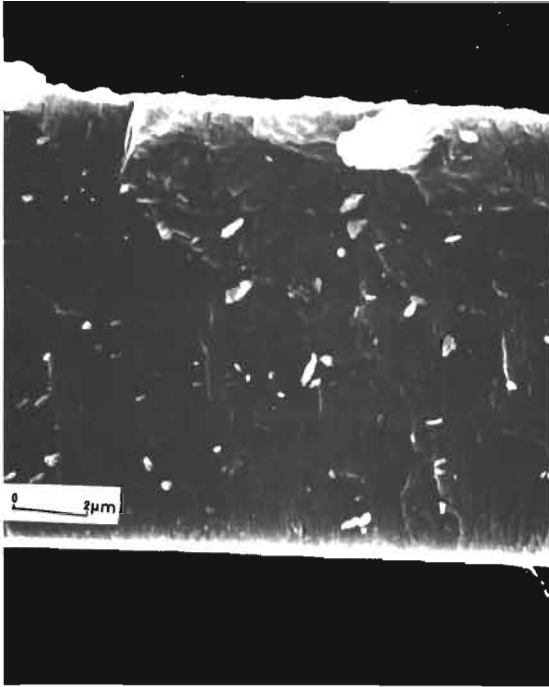


11- Tranche d'une couche évaporée par bombardement électronique  
 $y = 0,00$  (support Balzers)

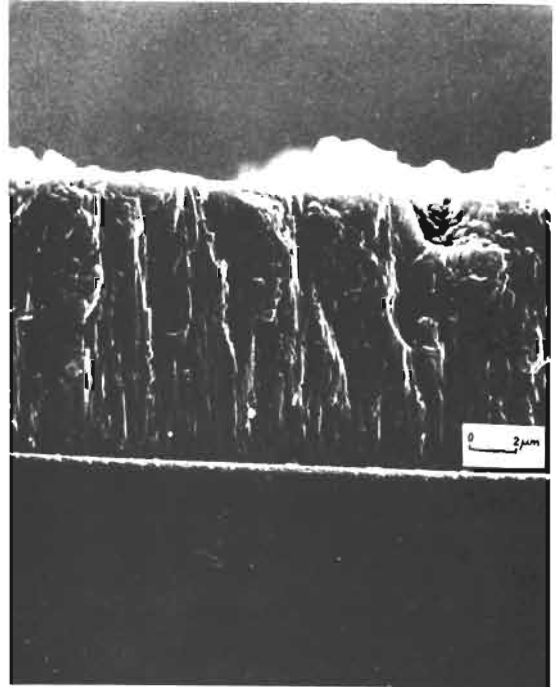


12- Tranche d'une couche évaporée par bombardement électronique  
 $y = 0,00$  (support Corning)

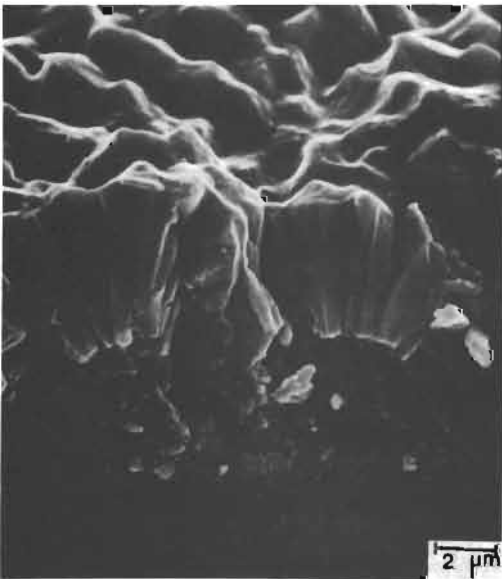




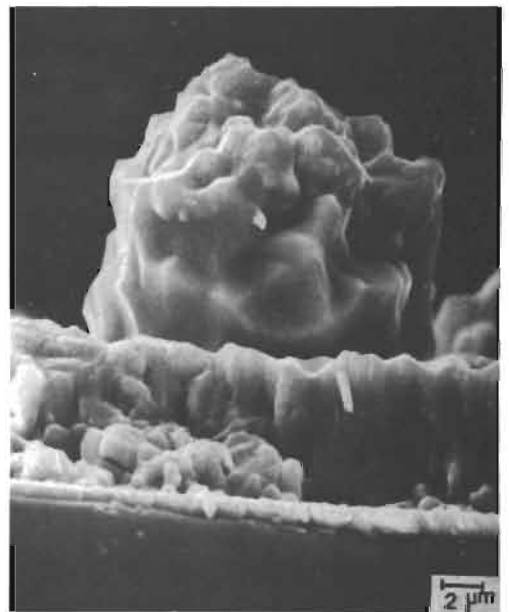
13 - Tranche d'une couche évaporée par bombardement électronique  $y = 0,04$  (support Balzers)



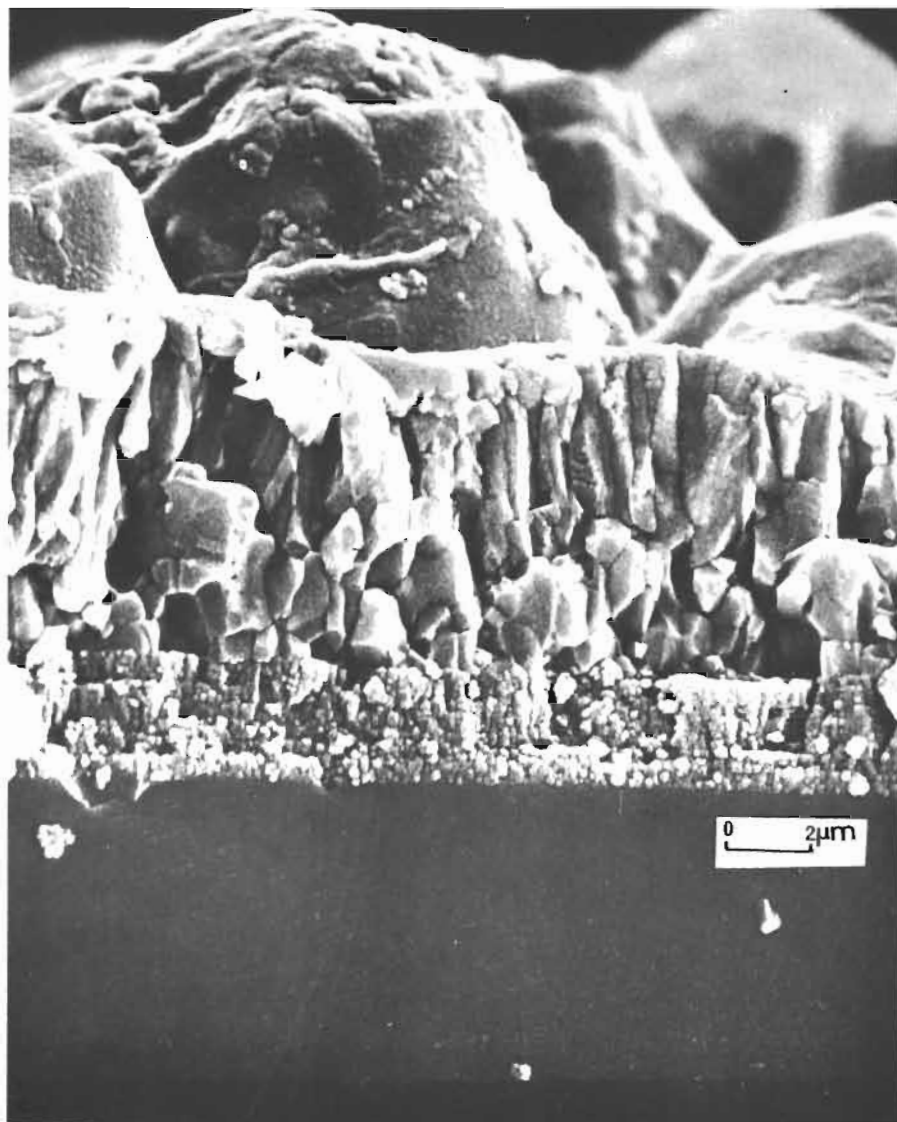
14 - Tranche d'une couche évaporée par bombardement électronique  $y = 0,07$  (support Balzers)



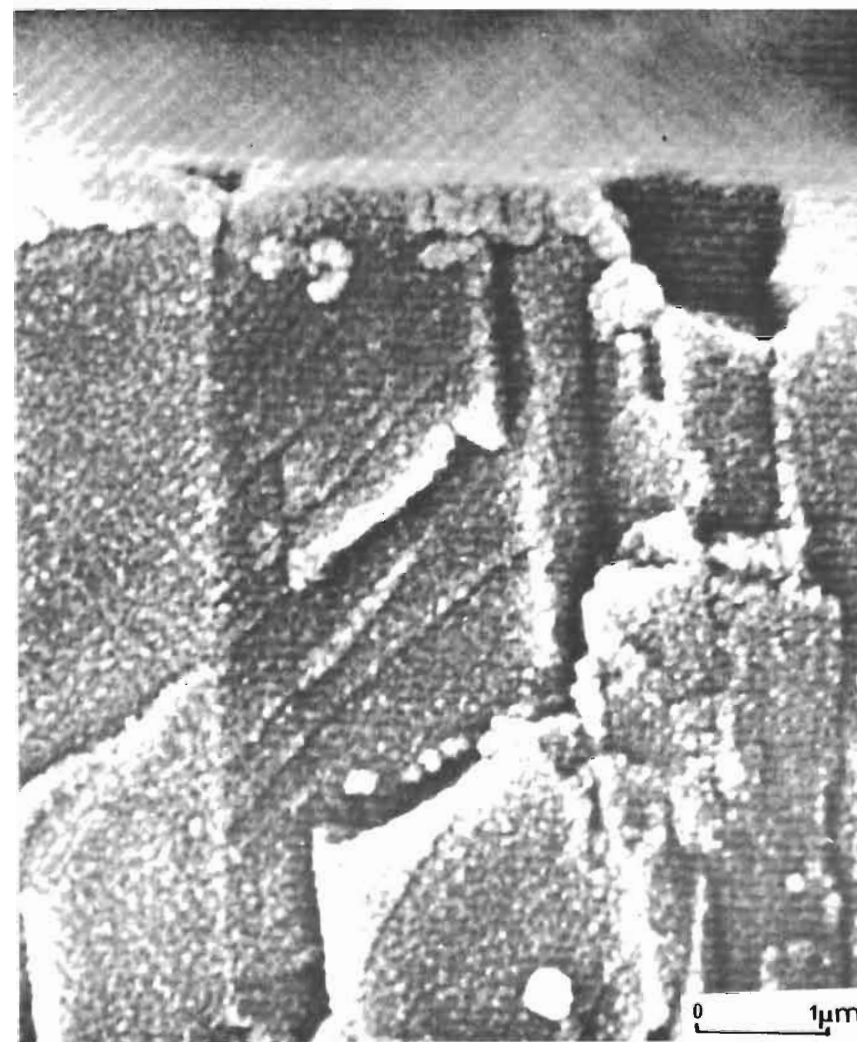
15 - Tranche d'une bicouche "spray"  $y = 0,00$



16 - Tranche d'une monocouche "spray"  $y = 0,10$



17 - Tranche d'une bicouche "spray"  
 $y = 0,15$



18 - Tranche d'une couche évaporée  
thermiquement  
 $y = 0,00$

Par ailleurs, on observe des boules sur les surfaces des couches fabriquées au canon à électrons et par "spray", avec une densité plus importante sur les couches "spray". Les boules dans les couches "spray" prennent naissance dès le début de la formation de la couche, alors que pour les couches évaporées, elles ne sont observées qu'en surface.

## II.2- PROPRIETES OPTIQUES DES COUCHES DE CdZnS.

L'étude des propriétés optiques des couches nous permet d'avoir des renseignements importants sur la structure de bande et l'aptitude du matériau à participer à l'effet photovoltaïque.

Pour cette étude, les échantillons sont déposés sur du verre, et l'éclairement se fait du côté de la couche. L'analyse des spectres de transmission (totale et diffuse) et de réflexion (totale et diffuse) nous permet de déterminer des paramètres caractéristiques, tels que le coefficient d'absorption  $\alpha(\lambda)$ , le coefficient de réflexion et d'évaluer la largeur de la bande interdite.

### II.2.1- SPECTRES DE REFLEXION ET DE TRANSMISSION. (0,4 - 2,5 $\mu\text{m}$ )

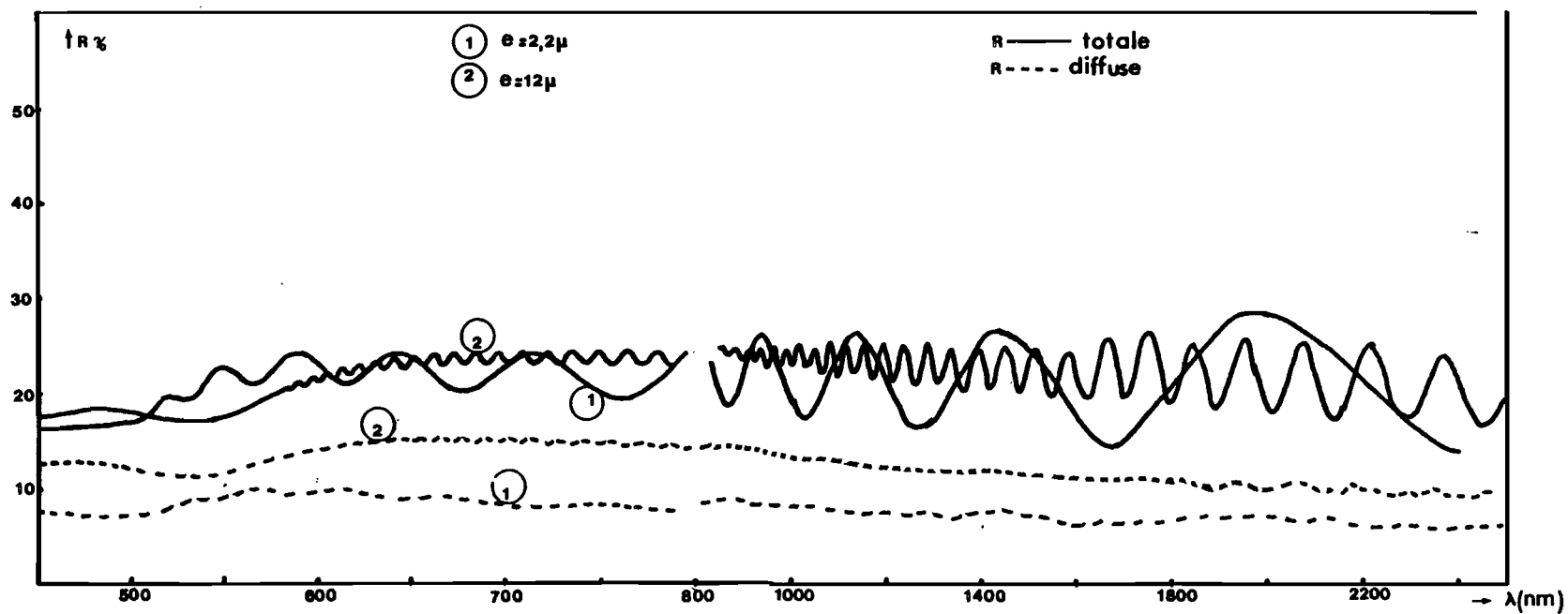
- Les couches déposées au canon à électrons diffusent une grande partie de la lumière et cette diffusion augmente avec l'épaisseur (figure II-10). Pour des épaisseurs de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ , la transmission spéculaire ne dépasse pas 40 % et la réflexion spéculaire est inférieure à 10 % dans tout le spectre visible (0,4 - 0,8  $\mu\text{m}$ ) (Fig. II-11).

Des interférences apparaissent tant en transmission qu'en réflexion dans la zone du proche infrarouge, et dans le visible lorsque la couche est mince (Fig. II-10 et II-12). La courbe de transmission décroît au niveau du seuil d'absorption, mais la décroissance n'est pas très abrupte. La courbe de réflexion présente également une montée anormale au niveau du seuil d'absorption.

L'introduction du zinc augmente le taux de transmission et déplace le seuil d'absorption vers les courtes longueurs d'onde (Fig. II-13). On note également dans la zone de forte absorption une augmentation du coefficient de réflexion totale lorsque le pourcentage de zinc augmente. La valeur du décrochement du coefficient de réflexion au niveau du seuil d'absorption tend à décroître lorsque y augmente (Fig. II-13).

- Les spectres de réflexion et transmission des couches déposées par "spray" présentent de grandes similitudes avec les couches évaporées

Fig. II-10 - Spectre de réflexion des couches évaporées au canon ( $y = 0,07$ )



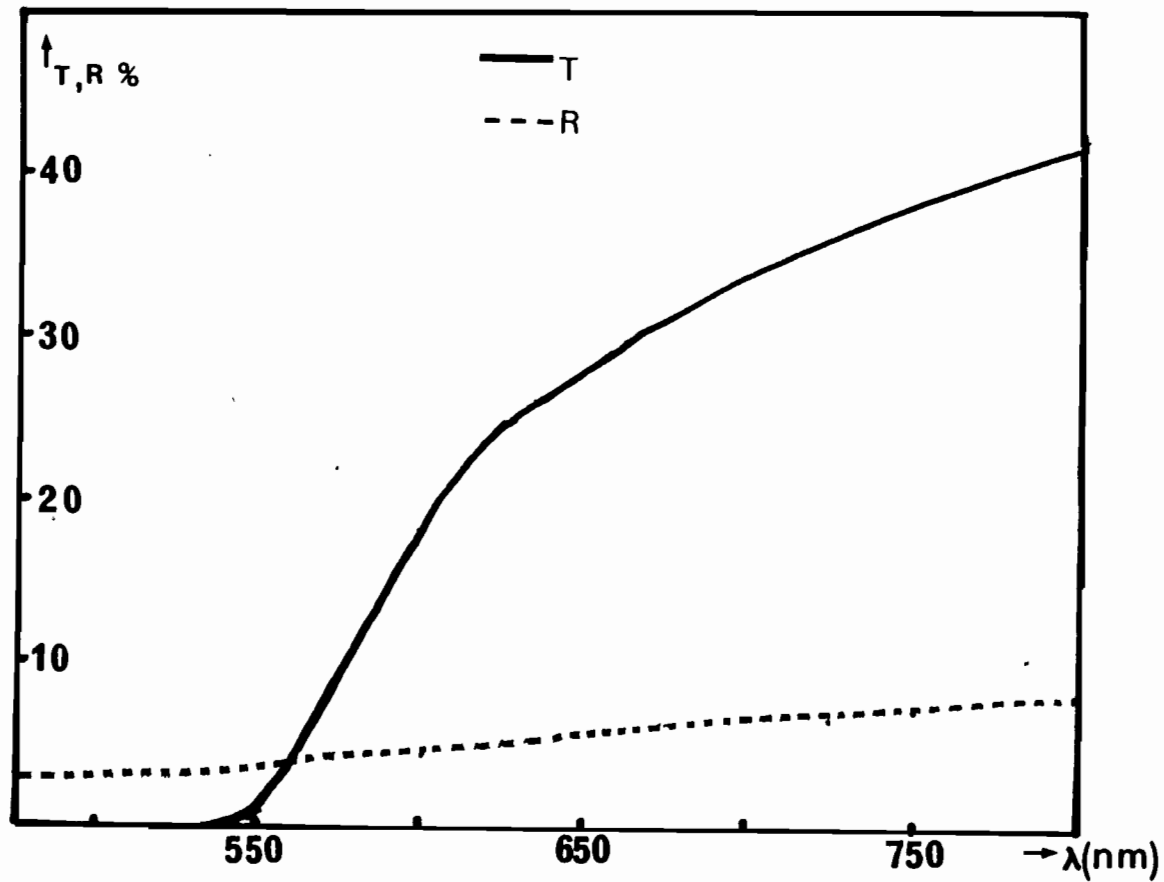


Fig. II-11 - Spectre de réflexion et de transmission spéculaires d'une couche épaisse évaporée au canon.

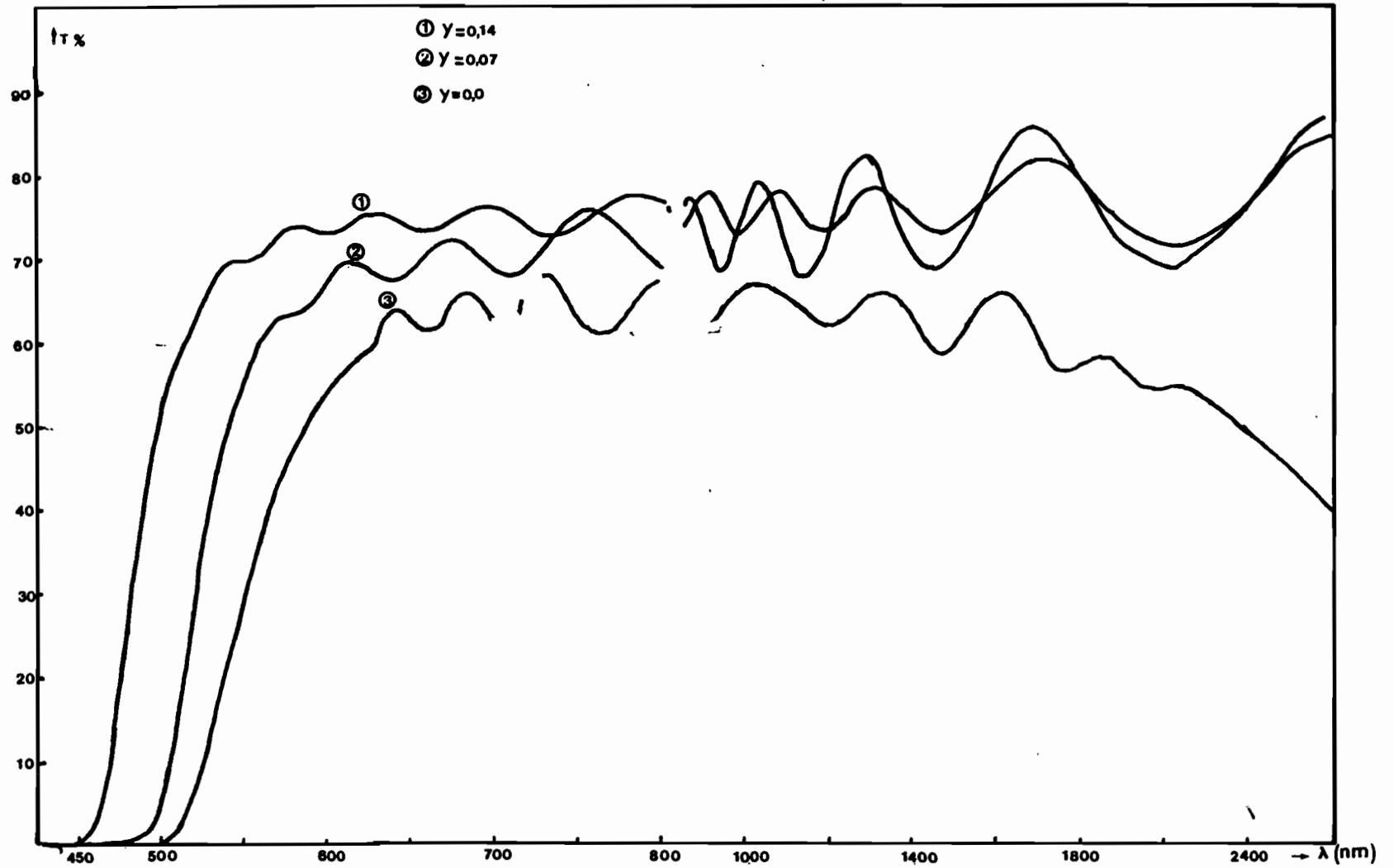
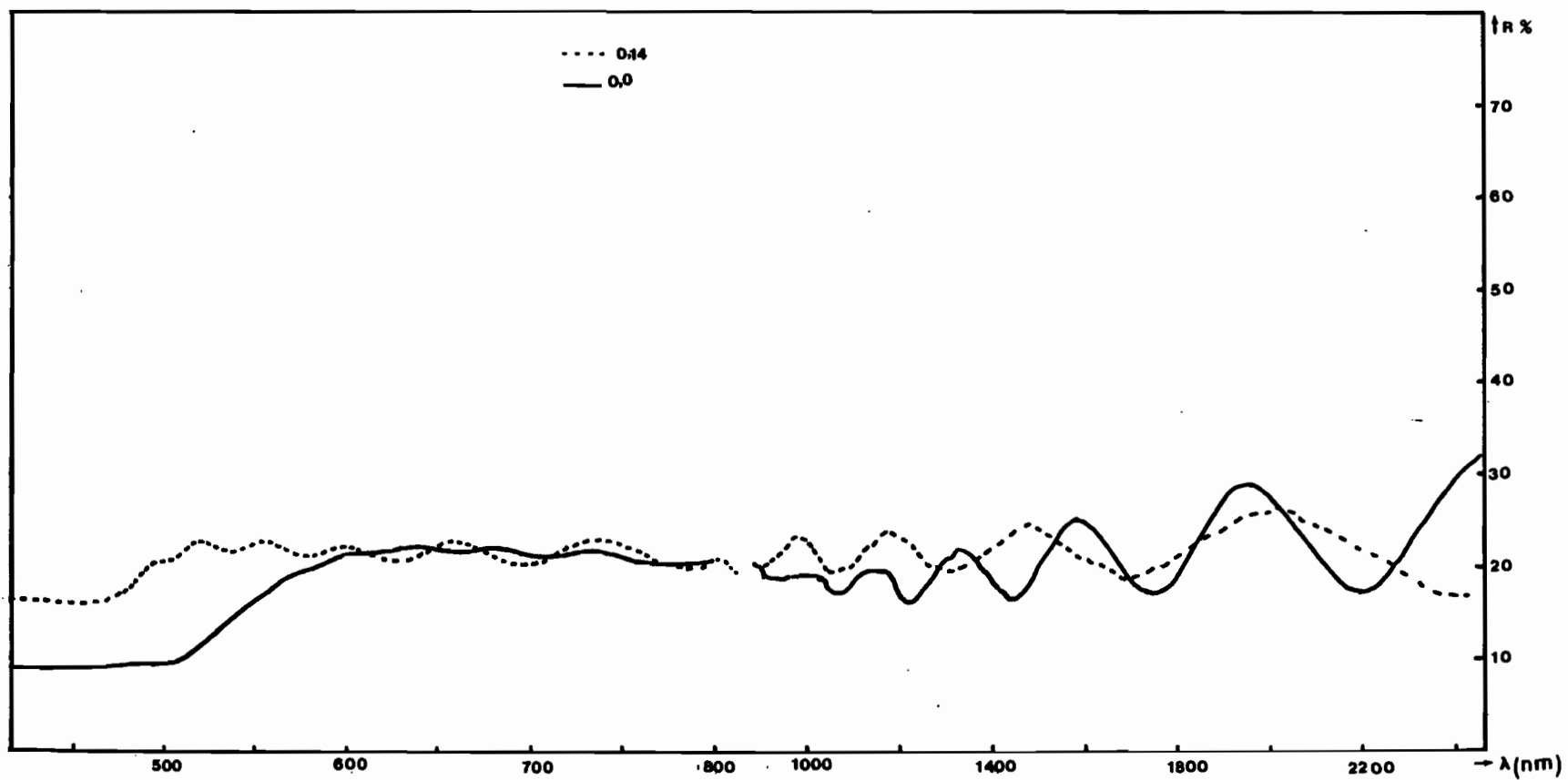


Fig. II-12 - Influence du pourcentage de zinc sur le spectre de transmission totale des couches évaporées au canon.

Fig. II-13 - Influence du pourcentage de zinc sur le spectre de réflexion totale des couches évaporées au canon.



au canon. On constate également une grande diffusion de la lumière augmentant avec l'épaisseur (Fig. II-14). Les spectres ne présentent pas d'interférences lorsque la couche a une épaisseur supérieure à 4  $\mu\text{m}$ . L'absence de franges est due certainement au fort taux de diffusion, lié aux inhomogénéités d'épaisseur et à l'existence de nombreux joints de grains.

Le décrochement du coefficient de réflexion au seuil d'absorption est également observé. La décroissance du coefficient de transmission est plus abrupte que pour le CdZnS évaporé au canon.

L'introduction du zinc déplace également le seuil d'absorption vers les courtes longueurs d'onde et augmente la transmissivité des couches, de même que la réflexivité, notamment dans la zone de forte absorption (Fig. II-15).

Lorsque la couche de CdZnS est déposée sur une couche de CdS(Al) sur pyrex ITO, les spectres de transmission et de réflexion (Fig. II-16) ont un aspect très différent. Le seuil d'absorption est celui du CdS(Al); au delà de 0,8  $\mu\text{m}$ , la transmission décroît fortement et le coefficient de réflexion augmente très fortement après une légère baisse. Ces deux phénomènes sont liés à la couche conductrice d'oxyde mixte d'étain et d'indium (ITO).

## II.2.2- DETERMINATION DU GAP OPTIQUE.

Dans un semiconducteur, le coefficient d'absorption  $\alpha$  est lié à la largeur de la bande interdite par la relation :

$$\alpha h \nu = (h\nu - E_g)^\beta$$

où  $E_g$  est la largeur de la bande interdite ou "gap" et  $h\nu$  l'énergie en photon incident. La valeur de  $\beta$  indique la nature de la transition.

- $\beta = \frac{1}{2}$ , il s'agit d'un semiconducteur à gap direct, tel est le cas du CdZnS dans les pourcentages que nous avons étudiés.
- $\beta = \frac{3}{2}$ , le semiconducteur est à gap indirect. L'extrapolation à zéro, de la partie linéaire de la courbe  $(\alpha h \nu)^2 = f(h\nu)$  nous donne une estimation de la valeur  $E_g$  du gap.

Pour déterminer le coefficient d'absorption  $\alpha$ , nous avons utilisé la relation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{d} \left| L_n T - 2 L_n (1 - R) \right|$$

où  $d$  : épaisseur de la couche.

R et T les coefficients de réflexion de la transmission de la couche.



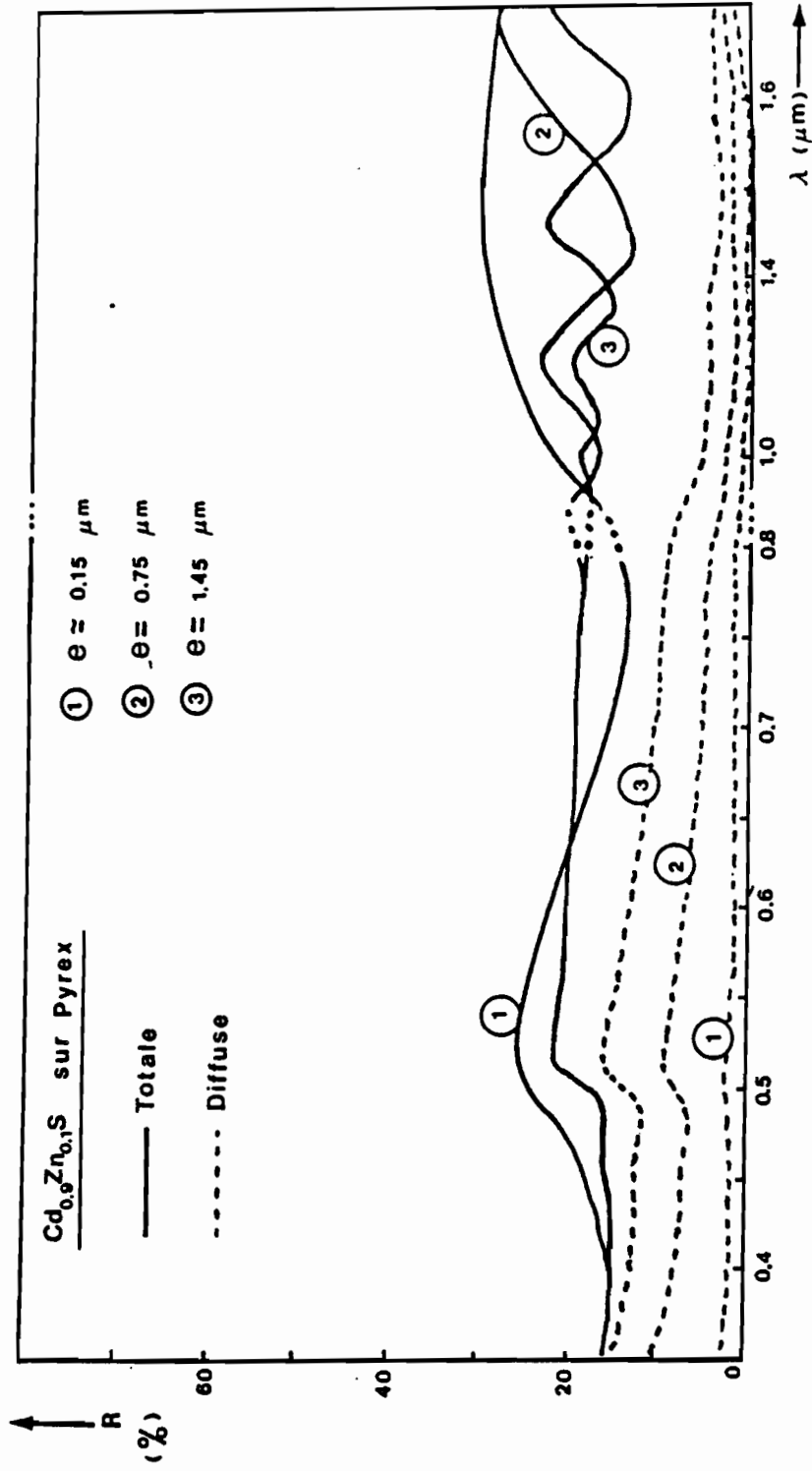


Fig. II-14 - Influence de l'épaisseur sur la réflexion totale et la réflexion diffuse (couches "spray").

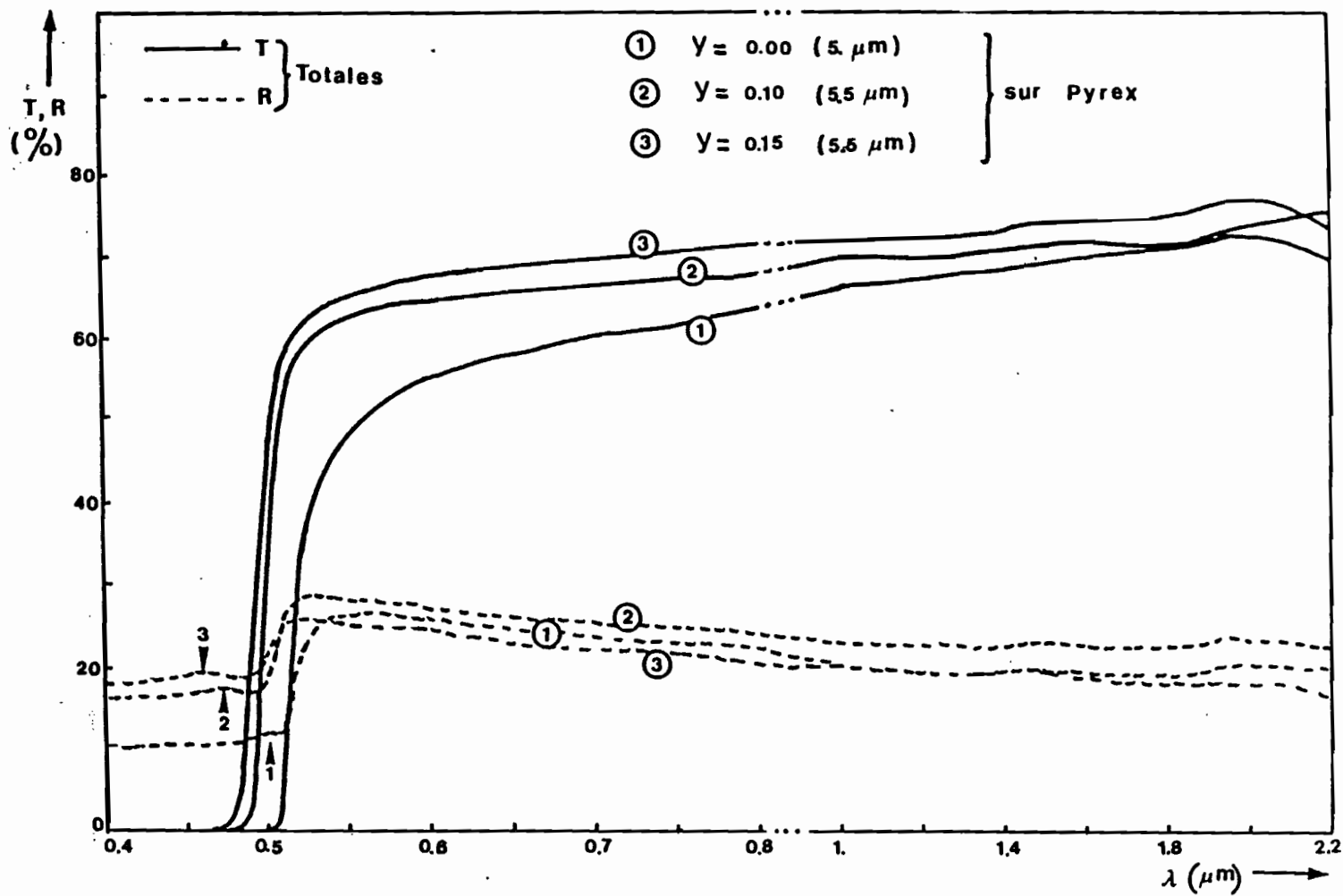


Fig. II-15 - Influence du pourcentage de zinc sur la transmission et la réflexion totale (couches "spray").

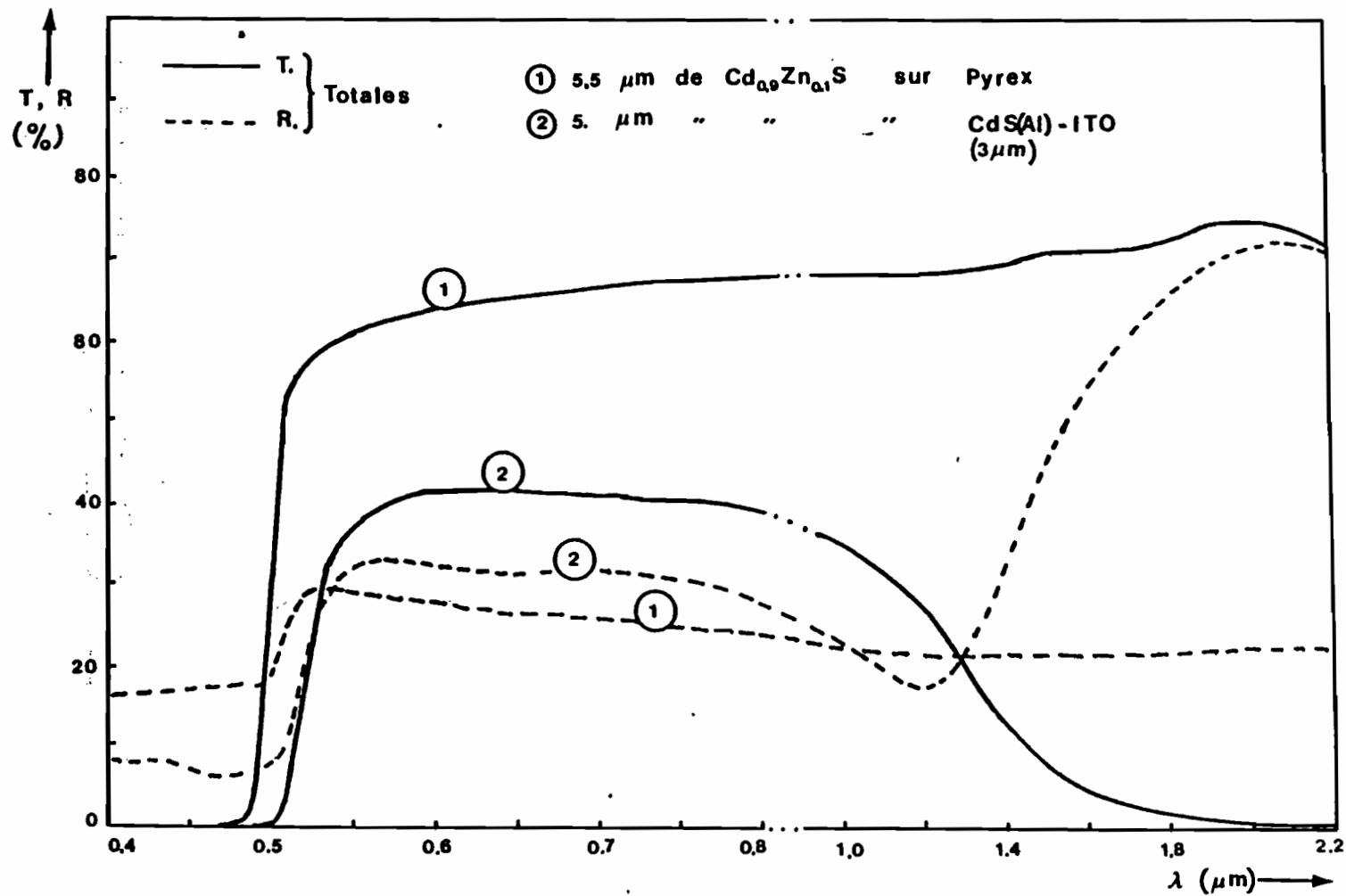


Fig. II-16 - Influence de l'épaisseur sur la réflexion totale et la réflexion diffuse (couches "spray").

Dans la zone de forte absorptivité, le coefficient d'absorption prend des valeurs comprises entre  $10^2$  et  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

Les figures (II-17) et (II-18) montrent les courbes  $\alpha = f(h\nu)$  pour différents pourcentages de zinc pour les couches évaporées au canon et déposées par pulvérisation.

L'évolution de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  est représentée par les figures (II-19) et (II-20). Les valeurs de la bande interdite déduites de ces couches sont données dans le tableau ci-après :

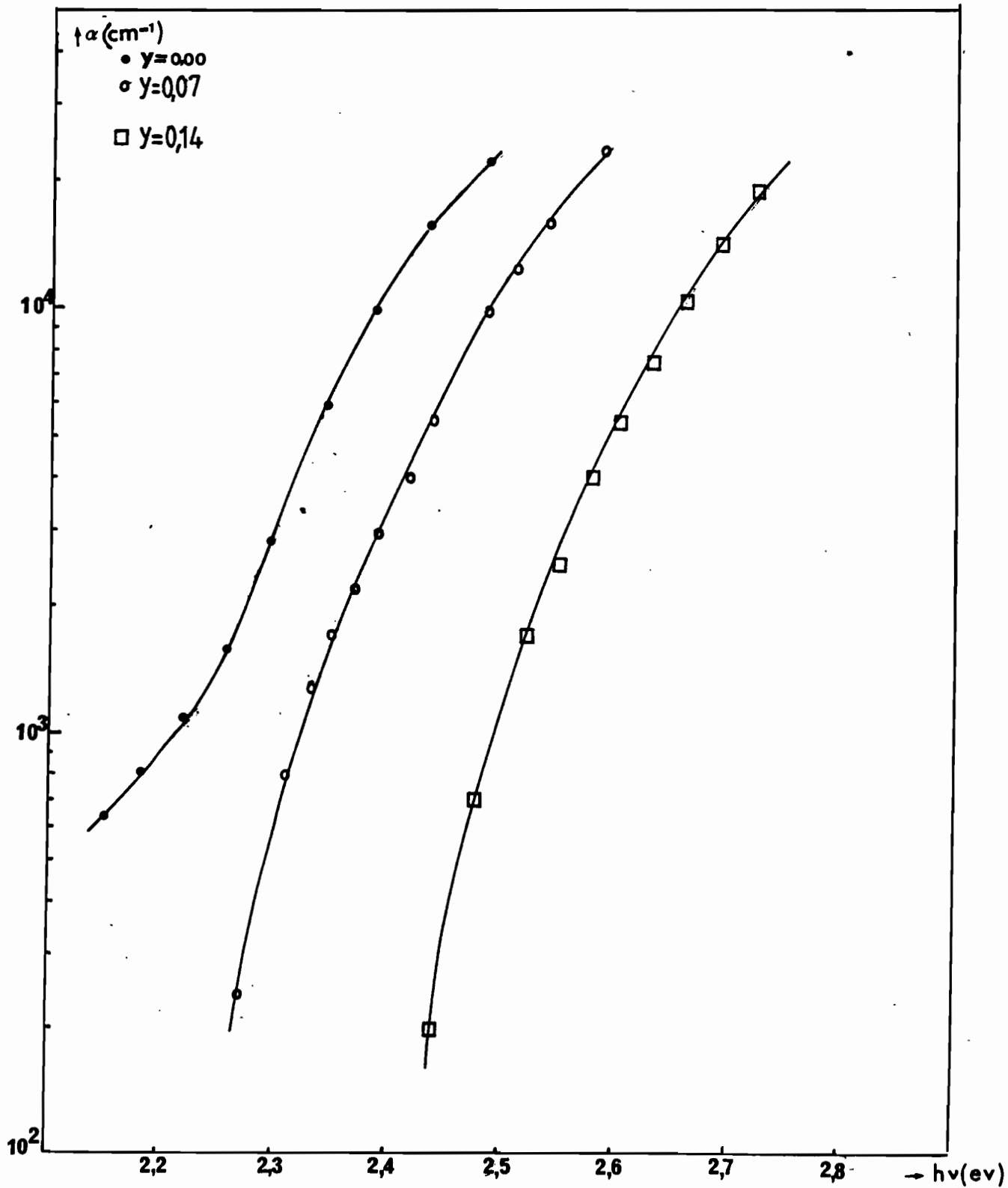
y	Eg (eV)		spray	autres auteurs
	canon	autres auteurs		
0,00	2,36	2,40 [7] 2,38 [75]	2,42	2,42 [71] 2,40 [28] 2,43 [46]
0,07	2,38	2,40 [7]		
0,10			2,51	2,45 [39] 2,48 [28]
0,14	2,52	2,50 [7]		
0,15			2,53	2,48 [39] 2,53 [28]

### - Conclusion.

L'étude des propriétés optiques du  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}$  fabriquées par "spray" et par évaporation au canon à électrons a montré de grandes analogies. On note en effet le taux de diffusion élevé, le décrochement du coefficient de réflexion dans la zone de forte absorption. Si on compare nos courbes de réflectivité totale  $R(\lambda)$  avec celle des couches évaporées thermiquement [16], [75] on constate l'absence pour ces dernières de montée anormale au niveau de la longueur d'onde du seuil d'absorption. Il est très probable que cette anomalie soit liée à la diffusion en volume présente dans les deux types de couches étudiées. Cette montée est plus importante pour les couches "spray" que pour les couches "canon à électrons" et correspond à une diffusion plus importante des premières.

Les valeurs du gap obtenu pour le  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}$  évaporé au ca-

Fig. II-17 - Variation du coefficient d'absorption des couches évaporées avec l'énergie des photons.



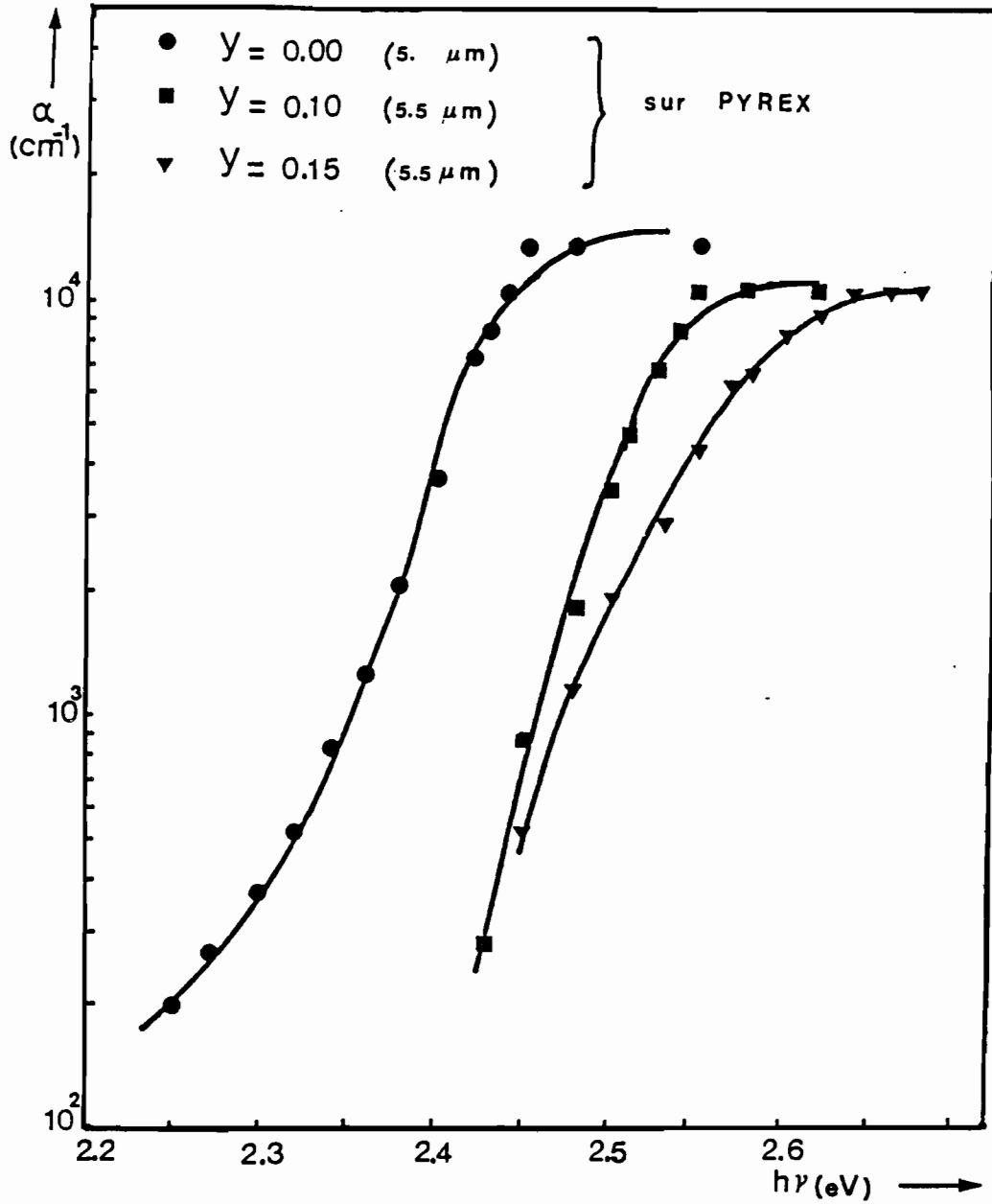


Fig. II-18 - Variation du coefficient d'absorption des couches "spray" avec l'énergie des photons.

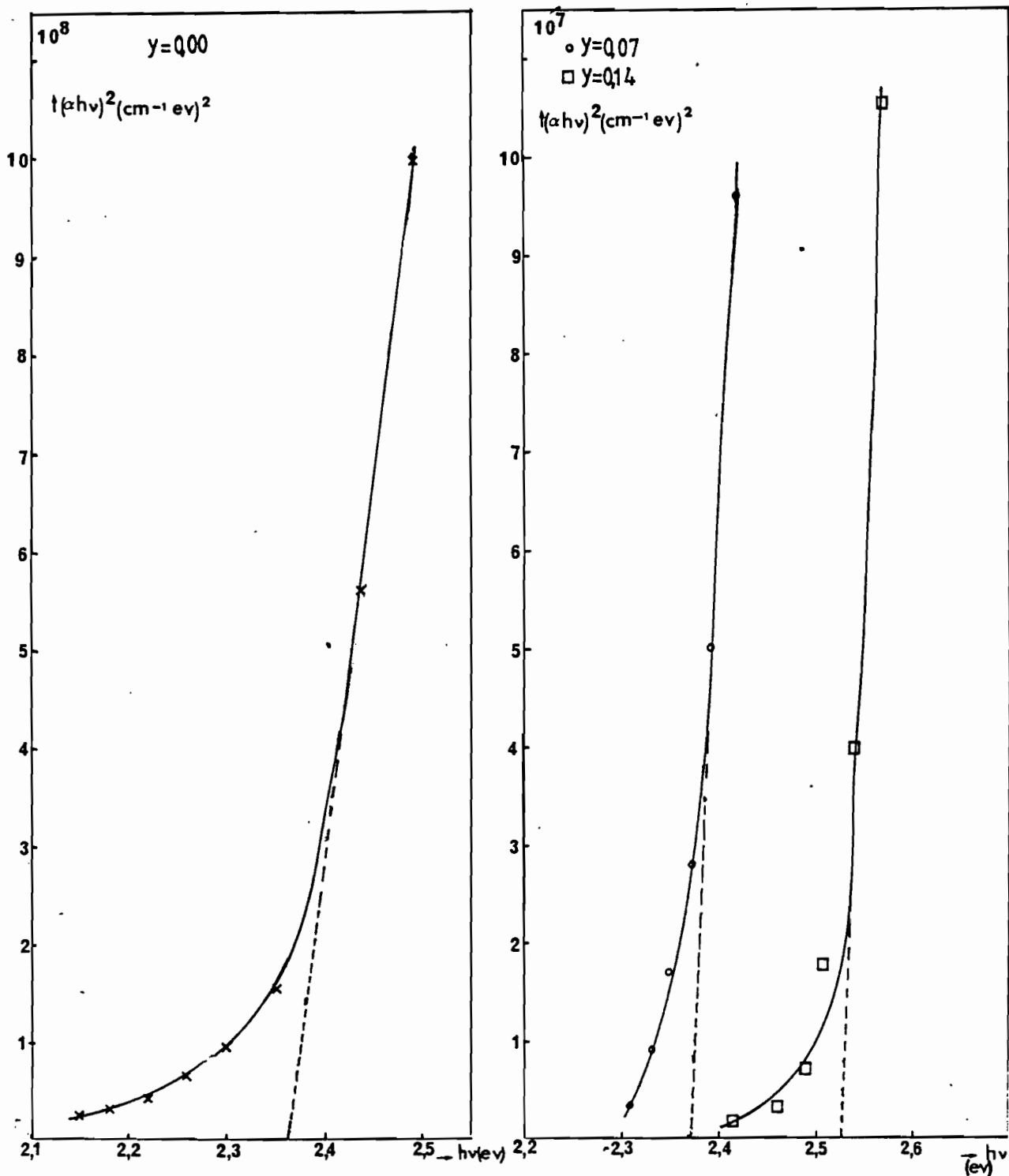


Fig. II-19 - Evolution de l'absorptivité intrinsèque des couches évaporées au canon avec le pourcentage de zinc.

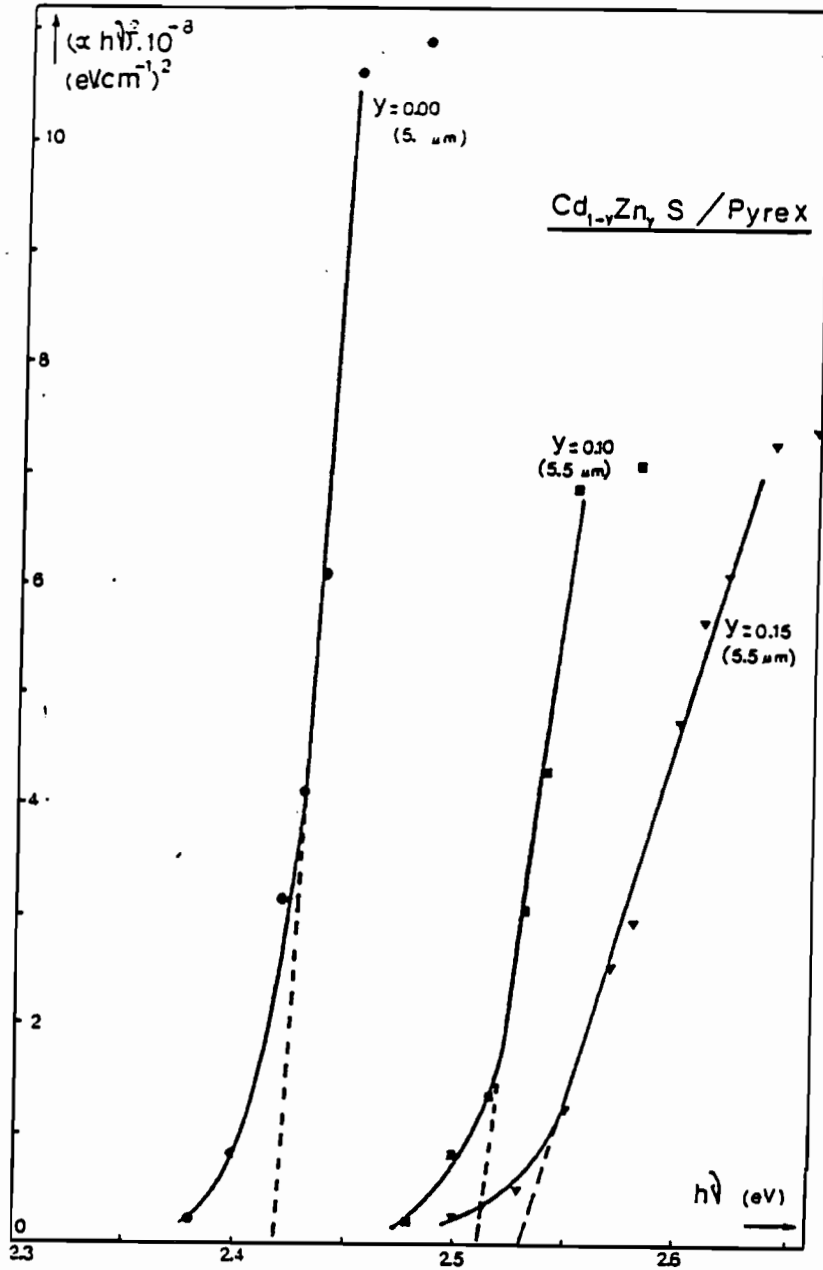


Fig. II-20 - Evolution de l'absorptivité intrinsèque des couches "spray" avec le pourcentage de zinc.



non à électrons sont en accord avec celles trouvées dans la littérature. Cependant, étant donné que nos couches sont diffusantes, leur épaisseur a très probablement influencé nos mesures optiques. On doit préciser en effet que la relation utilisée pour déterminer le coefficient  $\alpha(\lambda)$ , n'est rigoureusement valable que pour des lames planes, homogènes et non diffusantes. L'handicap de la diffusion est atténué dans cette détermination pour l'utilisation d'une sphère intégratrice tant en réflexion qu'en transmission.

## II.3- PROPRIETES ELECTRIQUES DES COUCHES DE CdZnS "SPRAY".

II.3.1- Des mesures de résistivité longitudinale à l'obscurité ont été effectuées sur des échantillons "spray" déposés sur du verre pyrex. Nous avons mesuré l'évolution de la résistivité avec la température sur des échantillons à 5, 10 et 15 % de zinc. Les échantillons utilisés ont subi un recuit préalable, à une température de 250°C pendant une heure sous vide, en vue d'abaisser leur résistivité électrique. Ce recuit est celui que nous avons adopté sur les couches "spray" destinées à la fabrication des cellules solaires. A la température ambiante, les résistivités des couches sont voisines de :

1,8 $\Omega$ .cm	pour	y = 0,05
4,3 $\Omega$ .cm	pour	y = 0,10
21,6 $\Omega$ .cm	pour	y = 0,15

Alors que la résistivité du CdS "standard" est de 18  $\Omega$ .cm et du Cd<sub>0.90</sub>Zn<sub>0.10</sub>S non recuit est de 28  $\Omega$ .cm<sup>-1</sup>. On peut donc bien conclure que le recuit sous vide à 250°C, pendant une heure, des couches, abaisse fortement leur résistivité.

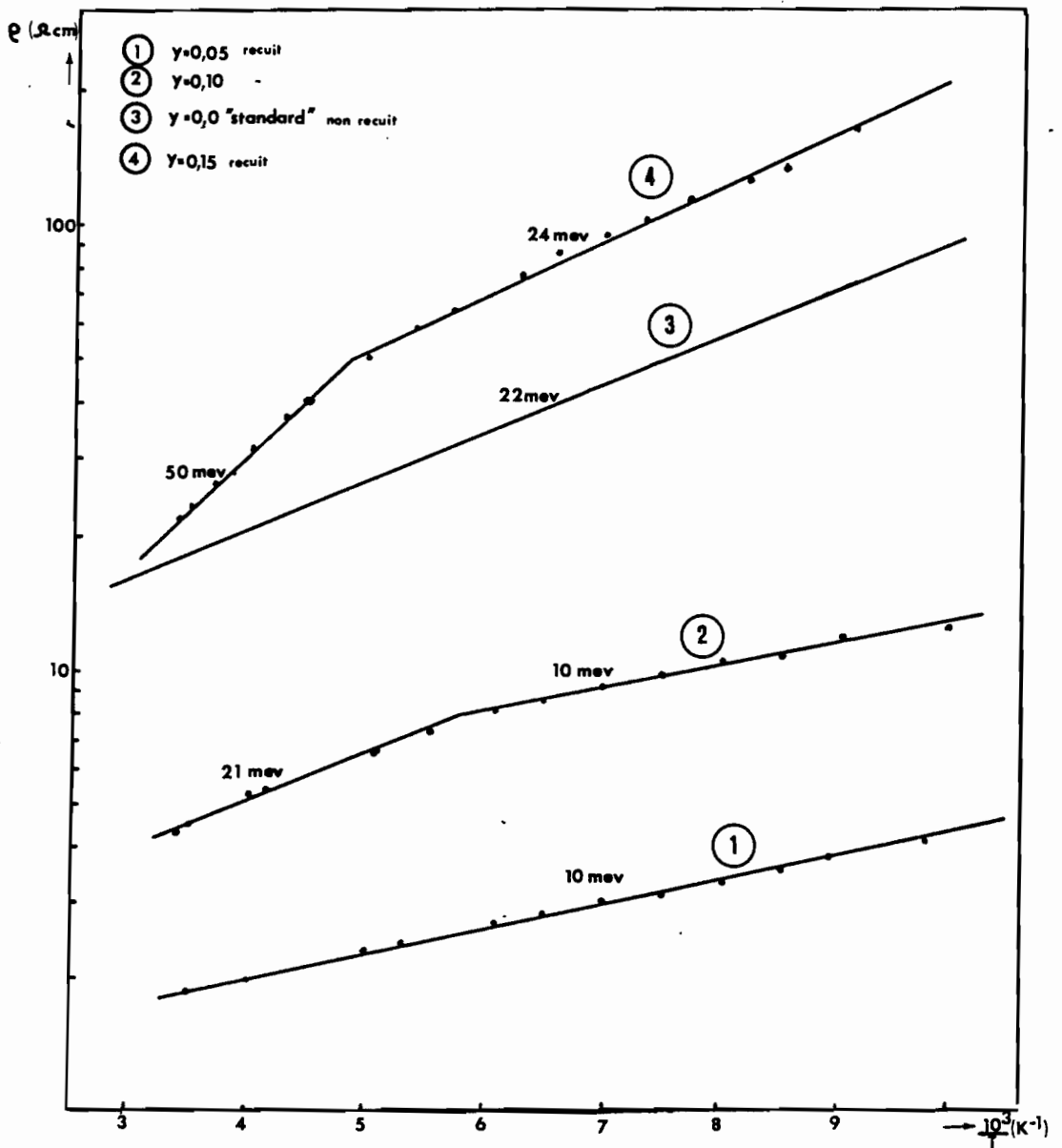
II.3.2- Nous avons également mesuré les mobilités et les densités de porteur par effet Hall pour des échantillons de CdZnS non recuits à 0 % et 10 %. Pour des couches d'épaisseur 1  $\mu$ m, on a les valeurs suivantes:

$\mu = 4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	pour	CdS
$\mu = 4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	pour	Cd <sub>0.90</sub> Zn <sub>0.10</sub> S

et

$N = 9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	pour	CdS
$N = 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	pour	Cd <sub>0.90</sub> Zn <sub>0.10</sub> S

Fig.II-21 Variation de la résistivité en fonction de la température



Le pourcentage de zinc jusqu'à  $y = 0.10$  n'affecte que peu la valeur des mobilités et des densités de porteurs des couches.

II.3.3- Les courbes de variation de la résistivité avec la température (Fig. II-21) permettent d'atteindre les énergies d'activation.

Pour le CdS pur nous ne mettons en évidence qu'une seule énergie de 20 meV, entre 100 et 300 K.

L'introduction de zinc crée un niveau prépondérant d'environ 10 meV; lorsque la teneur en zinc atteint 10 % ce niveau persiste mais l'on retrouve entre 200°K et 300°K le niveau de 22 meV du CdS pur. Enfin avec 15 % de zinc nous notons toujours le niveau de 22 meV entre 80°K et 200°K puis un deuxième niveau de 50 meV, lequel apparaît au-dessus de 200°K.

Si l'on admet que l'on a un semi-conducteur à un seul type de porteurs et de plus, que la mobilité des porteurs est constante dans la gamme de températures étudiée pour chacune des courbes, alors nous pouvons considérer que ces énergies d'activation représentent des profondeurs de niveaux d'impuretés ou bien des énergies d'activation de niveaux pièges.

\* \*

\*



### CHAPITRE III

## CARACTERISATION EXPERIMENTALE DES CELLULES

Dans ce chapitre, nous étudions les principales propriétés des cellules fabriquées. La connaissance de ces propriétés et de leurs liens avec les techniques de fabrication, devrait permettre de dégager des orientations pour réaliser des cellules photovoltaïques de bonne fiabilité.

### III.1- FABRICATION DU $Cu_xS$ PAR VOIE SECHE ET RECUIT DE FORMATION DE LA JONCTION.

Différents auteurs [23] [59] ont étudié l'influence de l'épaisseur de chlorure de cuivre déposée et de la vitesse d'évaporation. Nous nous attacherons à étudier deux autres paramètres de la réaction d'échange d'ions : température et durée pour divers pourcentages en zinc, ainsi que l'influence du recuit thermique sur la formation de la jonction.

#### III.1.1- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.

Le temps de réaction étant fixé, nous étudions l'évolution de  $V_{CO}$ ,  $I_{CC}$  et  $\eta$  pour différents pourcentages de zinc avec la température de formation du  $Cu_xS$ , celle-ci variant de 180°C à 300°C. Cette étude a été effectuée sur les couches "spray" à 0,5, 12 et 15 % de zinc.

Pour les cellules à 0 % et à 5 % de zinc la tension de circuit ouvert augmente très légèrement jusqu'à un maximum avant de décroître. Ce maximum est indépendant de la durée du chauffage (Fig. III-1a). Il se situe aux environs de 250°C. Les courants de court-circuit évoluent plus rapidement, avec un maximum entre 200 et 220°C, ce maximum est situé au même endroit pour les deux durées choisies (Fig. III-1b). L'évolution des rendements en fonction de la température suit la même allure que les courants de court-circuit (Fig. III-1c).

Pour les cellules dont le pourcentage de zinc est supérieur à 10 %, l'évolution du  $V_{CO}$  est plus rapide, le maximum se situe entre 210 et 230°C pour les durées de 5 à 10 mn (Fig. III-2a).

Le courant de court-circuit et le rendement (Fig. III-2b et III-2bc) évoluent de la même manière, cette évolution semble être liée à la durée de la réaction.

### III.1.2- INFLUENCE DE LA DUREE DE LA REACTION.

A une température de formation donnée, la durée de la réaction d'échange d'ions joue certainement un rôle dans la formation du  $Cu_xS$ . Les durées des réactions ont été fixées à 5 et à 10 mn.

L'évolution du courant de court-circuit de la tension de circuit ouvert et du rendement pour diverses températures aux durées choisies, sont représentés par les figures III-1 et III-2.

Pour les cellules à 0 et 5 % de zinc, bien que l'évolution des paramètres indiqués plus haut soit identique, on note pour le  $V_{CO}$  une légère augmentation pour la durée la plus petite. Pour le courant de court-circuit et le rendement, l'amélioration est plus sensible pour la durée la plus faible.

Lorsque le pourcentage de zinc est supérieur à 10 %, les courbes d'évolution du  $V_{CO}$  sont semblables, tandis que le courant de court-circuit et le rendement indiquent des points maxima différents. On peut noter que dans l'ensemble les points les plus élevés correspondent à la durée plus faible.

En conséquence, nous pensons que les durées les plus brèves doivent être choisies pour la réalisation du  $Cu_xS$ . En effet, il est probable, en dépassant le temps nécessaire à la réaction, qu'on crée une diffusion préférentielle du cuivre à travers les joints de grains, ce qui provoque une diminution artificielle de la résistance série et de la résistance shunt.

### III.2- TRAITEMENTS DE RECUI DE FORMATION DE LA JONCTION. (Cellules "spray")

Les cellules réalisées et caractérisées immédiatement après formation du  $Cu_2S$  donnent un facteur de forme médiocre et un courant de court-circuit très faible, résultant probablement d'une jonction mal formée (Fig. III-3). Un recuit thermique est souvent nécessaire pour bien former la jonction. Nous avons essayé pour cela, des traitements de recuit à l'air, sous atmosphère d'azote ou d'hydrogène. Le but de ces essais est de comparer les effets de ces divers recuits sur les caractéristiques I-V des cellules.

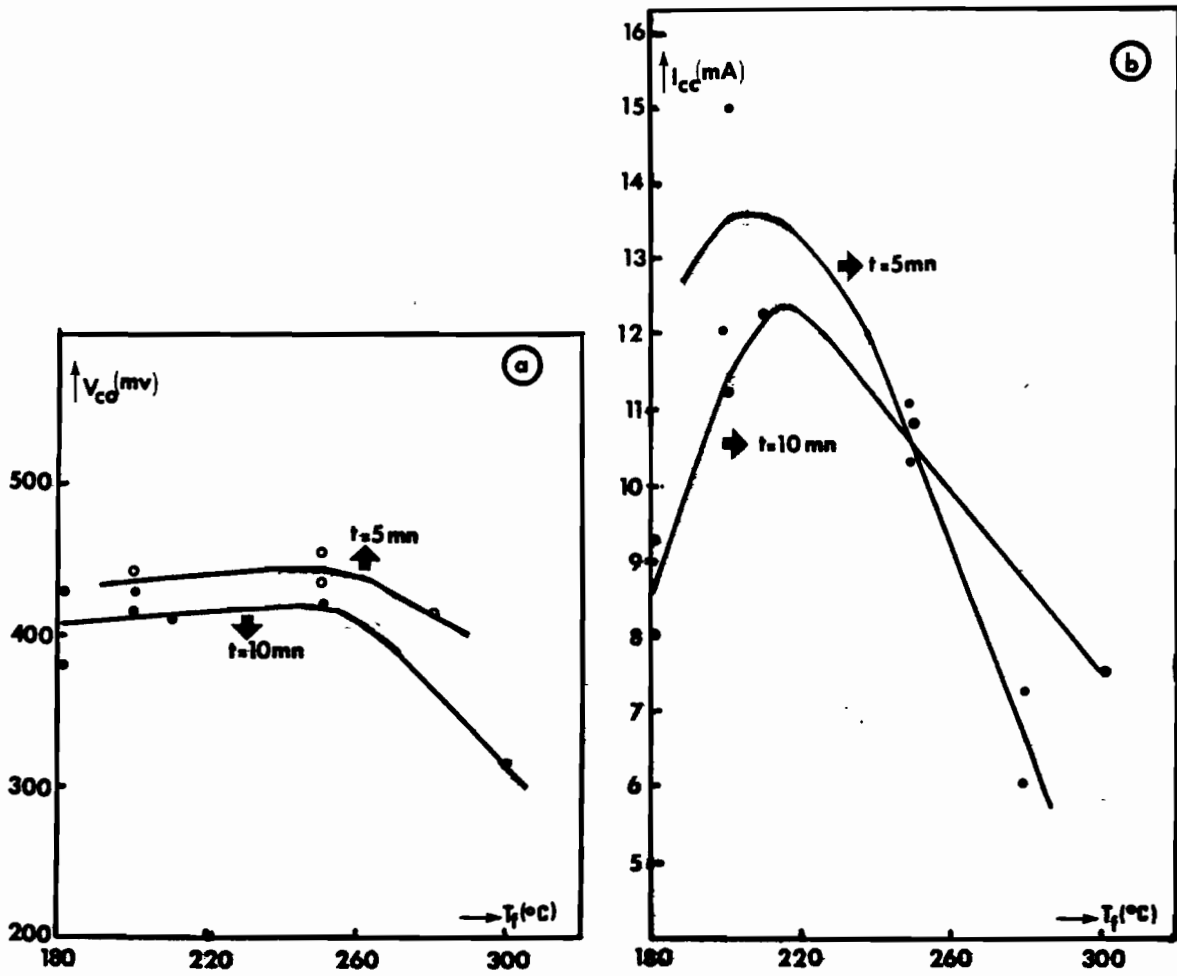


Fig.III-1

Variation de la tension de circuit ouvert (a) du courant de court-circuit (b) et du rendement (c) en fonction de la température  $T_f$  de formation du  $CuxS$  - ( $y=0,00$ )

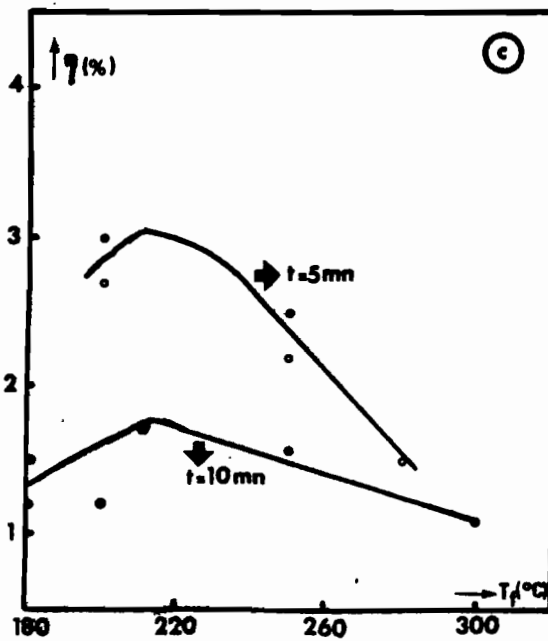
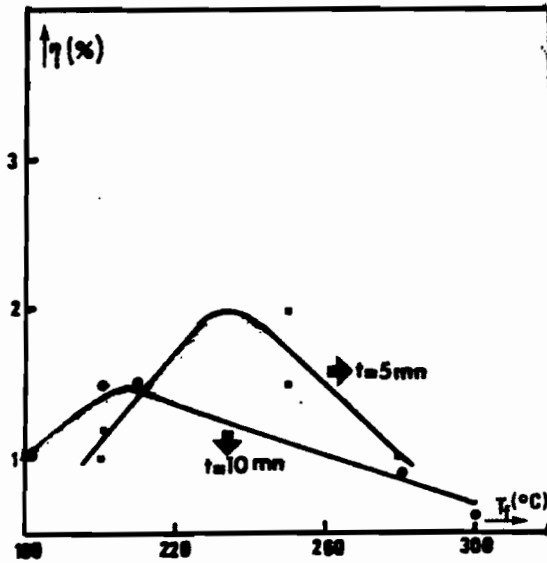
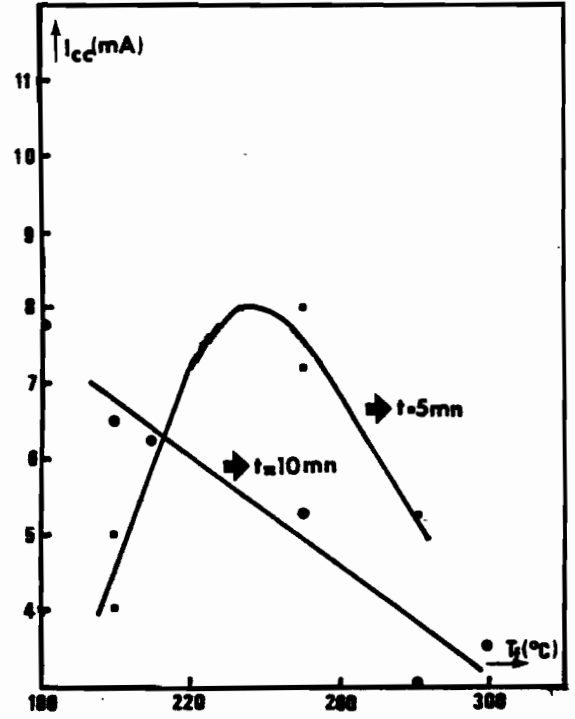
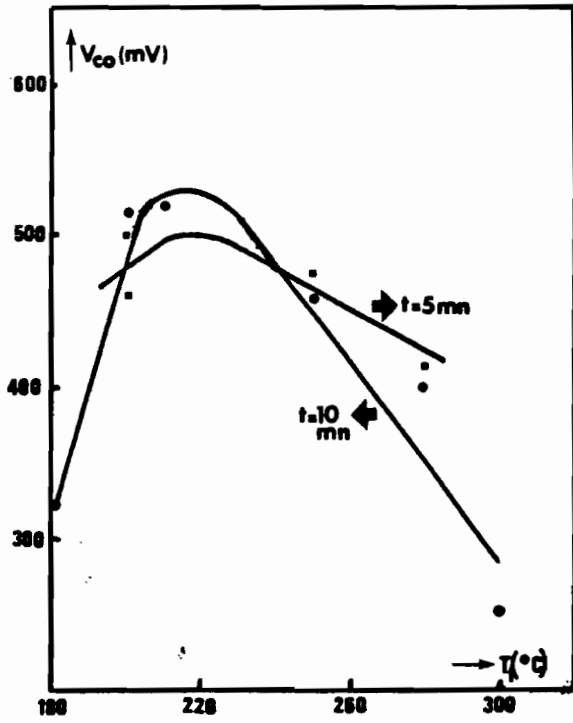


Fig.III-2

Variation du  $V_{co}$  (a) de  $I_{cc}$ (b) et de  $\eta$  (c) en fonction de la température  $T_f$  de formation du  $Cu_xS$  ( $y = 0,15$ )





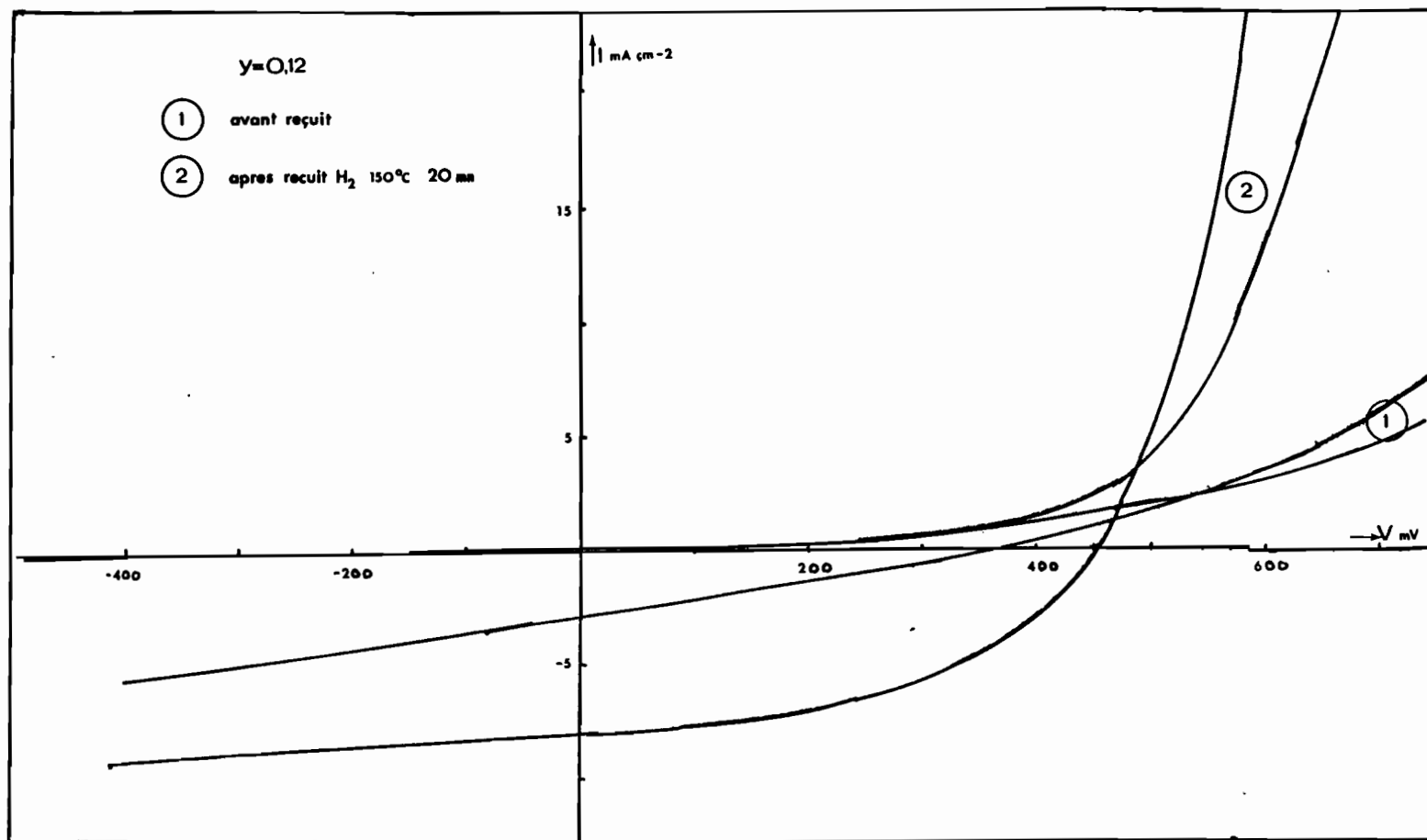


Fig.III-3

Influence du recuit sur la caractéristique I-V

Compte tenu de nos essais, les traitements thermiques à l'air (150°C pendant 20 mn) même s'ils améliorent le facteur de forme de la cellule, n'ont presque pas d'effet sur la tension de circuit ouvert et le courant de court-circuit.

Sur le tableau III-1, dans lequel nous avons regroupé nos essais il apparaît nettement qu'un recuit augmente la tension de circuit ouvert dans le cas des cellules à base de CdS, alors que cet effet semble moins accentué lorsque l'on a des cellules à pourcentage de zinc plus élevé. Il faut noter aussi que suivant le type de recuit et sa durée, l'augmentation du courant de court-circuit est nette. Par exemple, les recuits sous atmosphère d'hydrogène paraissent améliorer le facteur de forme et le courant de court-circuit, mais la tension de circuit ouvert a tendance à diminuer si le traitement se prolonge trop longtemps (Fig. III-4). Ce qui est en contradiction avec les conclusions de certains auteurs qui préconisent des traitements prolongés sous atmosphère d'hydrogène [100]. Ces traitements sont appliqués cependant aux cellules obtenues à partir de couches CdZnS évaporées thermiquement. Pour mieux juger ces effets, nous avons effectué des recuits successifs dans deux atmosphères différentes : un recuit à l'azote suivi d'un recuit à l'air confirme le fait que le recuit à l'air laisse invariante la tension de circuit ouvert et provoque une légère baisse du courant de court-circuit (Fig. III-5).

Lorsque le recuit à l'azote est suivi d'un recuit à l'hydrogène on observe l'amélioration du courant de court-circuit alors que la tension de circuit ouvert peut subir une légère baisse (Fig. III-6). Les effets de ces divers traitements sur les cellules sont regroupés dans le tableau III-2.

En résumé, on peut dire que les recuits sous atmosphère d'hydrogène nous ont donné de meilleurs résultats dans l'ensemble : facteur de forme, courant de court-circuit, tension de circuit ouvert et rendement.

### III.3- CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION MESUREES A LA TEMPERATURE AMBIANTE A L'OBSCURITE ET SOUS ECLAIREMENT.

Les courbes types des cellules "spray" à l'obscurité et sous éclairement sont données par la Figure III-7. On constate sur celles-ci le croisement des caractéristiques à l'obscurité et sous éclairement indiquant une modification de la structure interne de la cellule. Ce croisement des caractéristiques, typique pour les cellules CdZnS/Cu<sub>x</sub>S intervient surtout dans la partie exponentielle de la courbe. L'explication la plus satisfaisante a été donnée par VASSILEVSKII [87], qui considère que sous l'effet de l'éclaircement il se produit un transfert de charges positives dans la région de charge d'espace provoquant une diminution de la hauteur de la barrière de potentiel.

TABLEAU III-1

y	N° de la cellule	Avant recuit			Après recuit			Nature du recuit		
		V <sub>CO</sub> (mV)	I <sub>CC</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	η (%)	V <sub>CO</sub> (mV)	I <sub>CC</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	η (%)	Gaz	T (°C)	t (mn)
0 %	14C297	265	7,75	0,7	410	12,25	1,7	N <sub>2</sub>	150	20
	4C222	160	10	0,5	300	4,75	0,38	N <sub>2</sub>	150	20
	17C208	425	15	1,8	440	12	2,7	N <sub>2</sub>	150	20
	6C250	380	10,5	1,4	420	15	3	H <sub>2</sub>	150	20
	13C262				430	7,5	1,6	Air	150	20
	7C234				425	9	1,6	N <sub>2</sub>	"	"
	8C307	250	2,75		340	16,75	2,7	H <sub>2</sub>	250	"
5 %	24C243	315	7,5	1,1	165	3,75	0,4	N <sub>2</sub>	"	"
	16C308	395	9,25	2	430	6,25	1	N <sub>2</sub>	"	"
	12C308	310	7,5	0,75	335	9,25	1,2	H <sub>2</sub>	250	"
	16C251	450	3,75	0,5	435	10,25	2,2	H <sub>2</sub>	150	"
	17C251	450	3,25	0,5	455	11	2,5	H <sub>2</sub>	"	"
10 %	13C170	360	7,5	1	400	8	1,5	N <sub>L</sub>	150	20
	14C170	325	9	1,2	300	5		Air	"	"
	17C170				350	7,5	1	Air	"	"
	7C261	480	4	0,5	480	10,25	3	H <sub>2</sub>		
	13C261	490	5		440	5	1	N <sub>2</sub>		
12 %	22C278	365	5,50	1,2	525	5,75	1,5	N <sub>2</sub>	"	"
	16C278				410	5,25		N <sub>2</sub>	160	"
	18C278	350	3,75		360	4,25		N <sub>2</sub>	"	"
	3C229				450	11	1,8	H <sub>2</sub>	150	"
	12C229	275	2	0,1	360	4,5	0,5	N <sub>2</sub>	"	"
	14C229	425	3,5		400	2		N <sub>2</sub>	"	"
	22C229	130	5,75	0,3	320	7,75	1	H <sub>2</sub>	250	20
	24C229				475	7,25	2	H <sub>2</sub>	150	20
15 %	10C214				440	5	1	N <sub>2</sub>	150	20
	15C214	475	6,75	1,3	500	4	0,5	N <sub>2</sub>	150	17
	19C214				440	5	1	N <sub>2</sub>	150	20
	16C299	275	5,25	0,6	250	3,5	0,3	N <sub>2</sub>	"	"
	17C299	400	3		400	3		N <sub>2</sub>	160	"

non déterminé

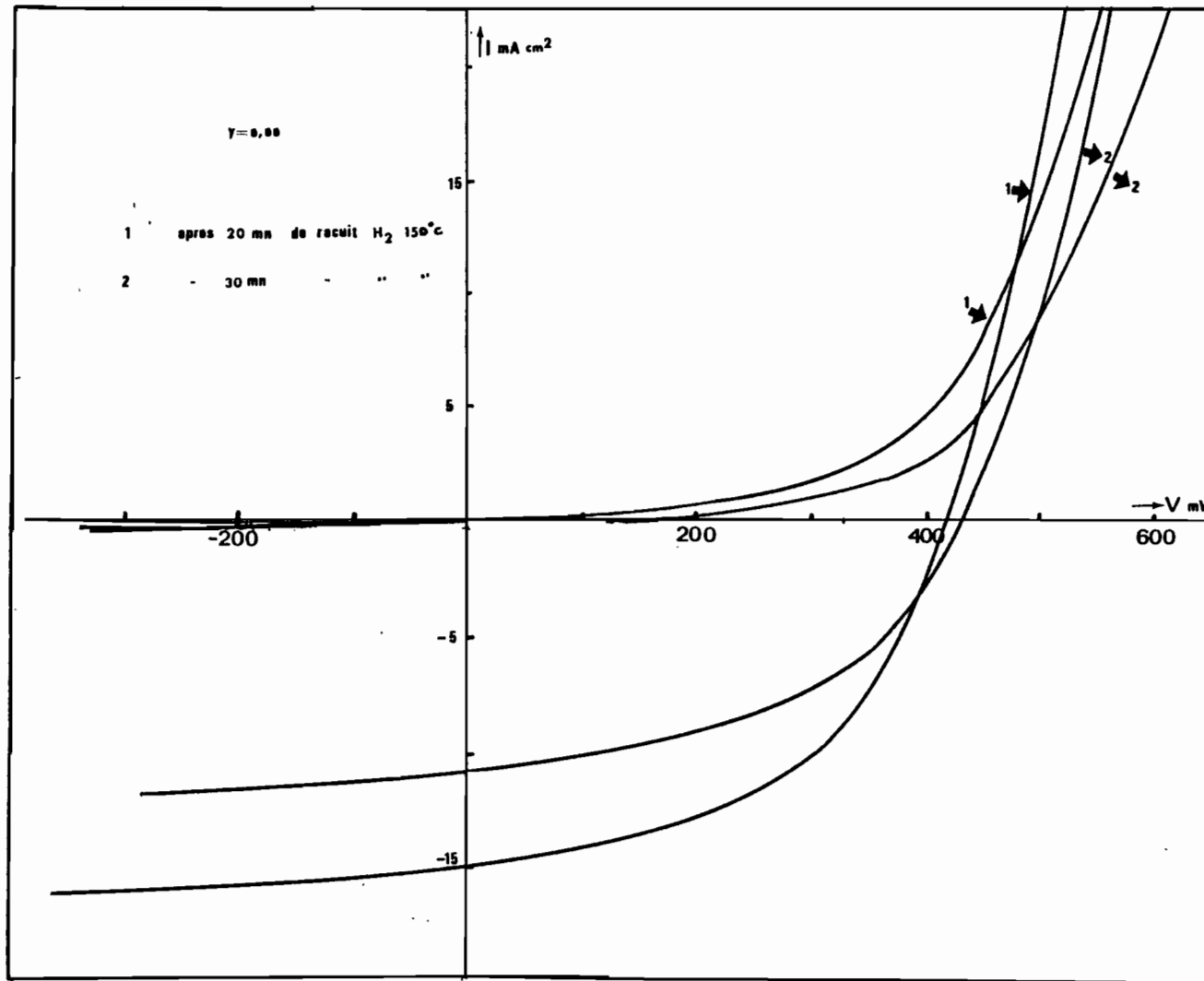


Fig.III-4-a Influence de la durée du recuit sur la caractéristique I-V  $y = 0,00$

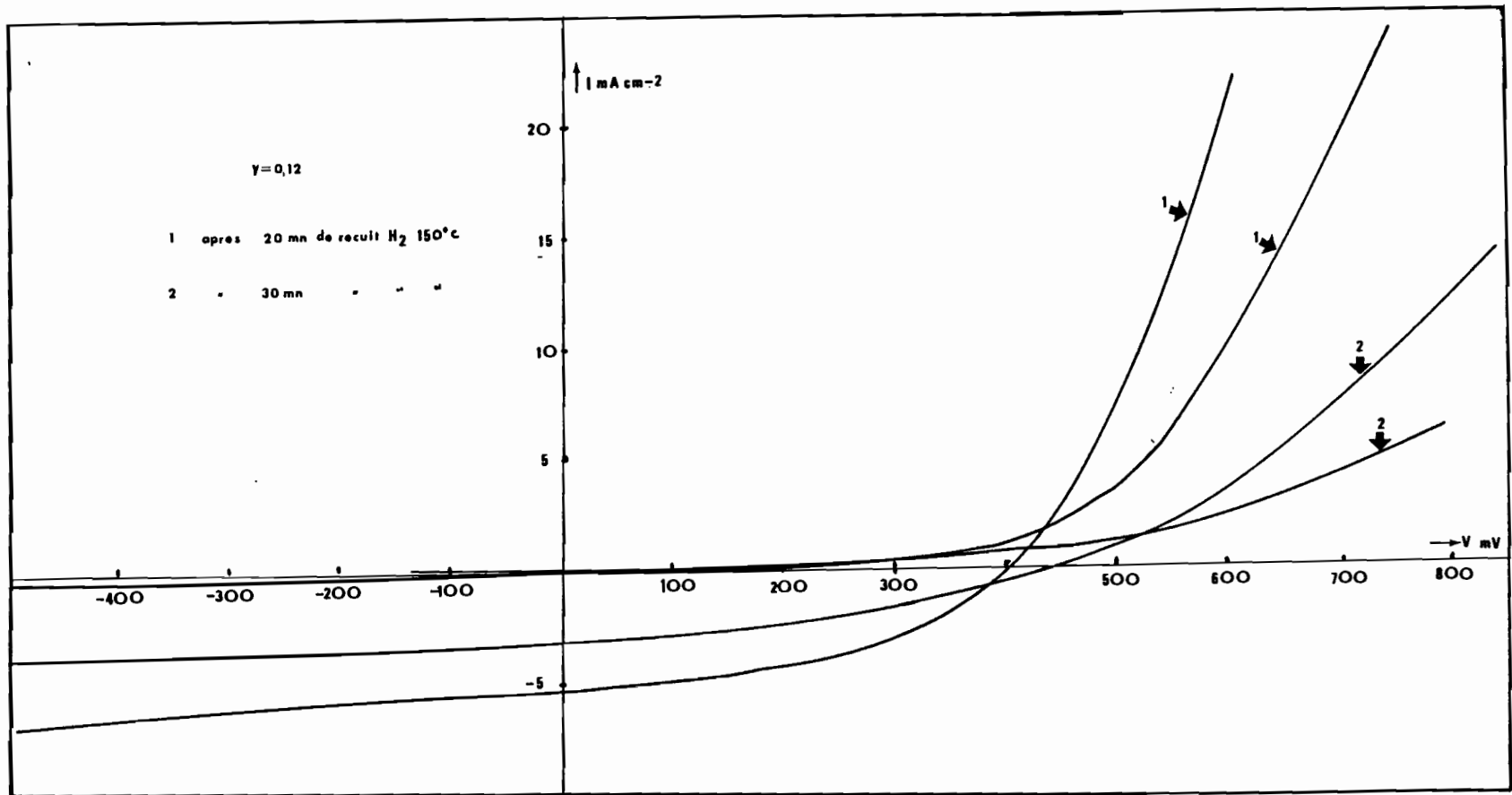


Fig.III-4-b Influence de la durée du recuit sur la caractéristique I-V  $y = 0,12$

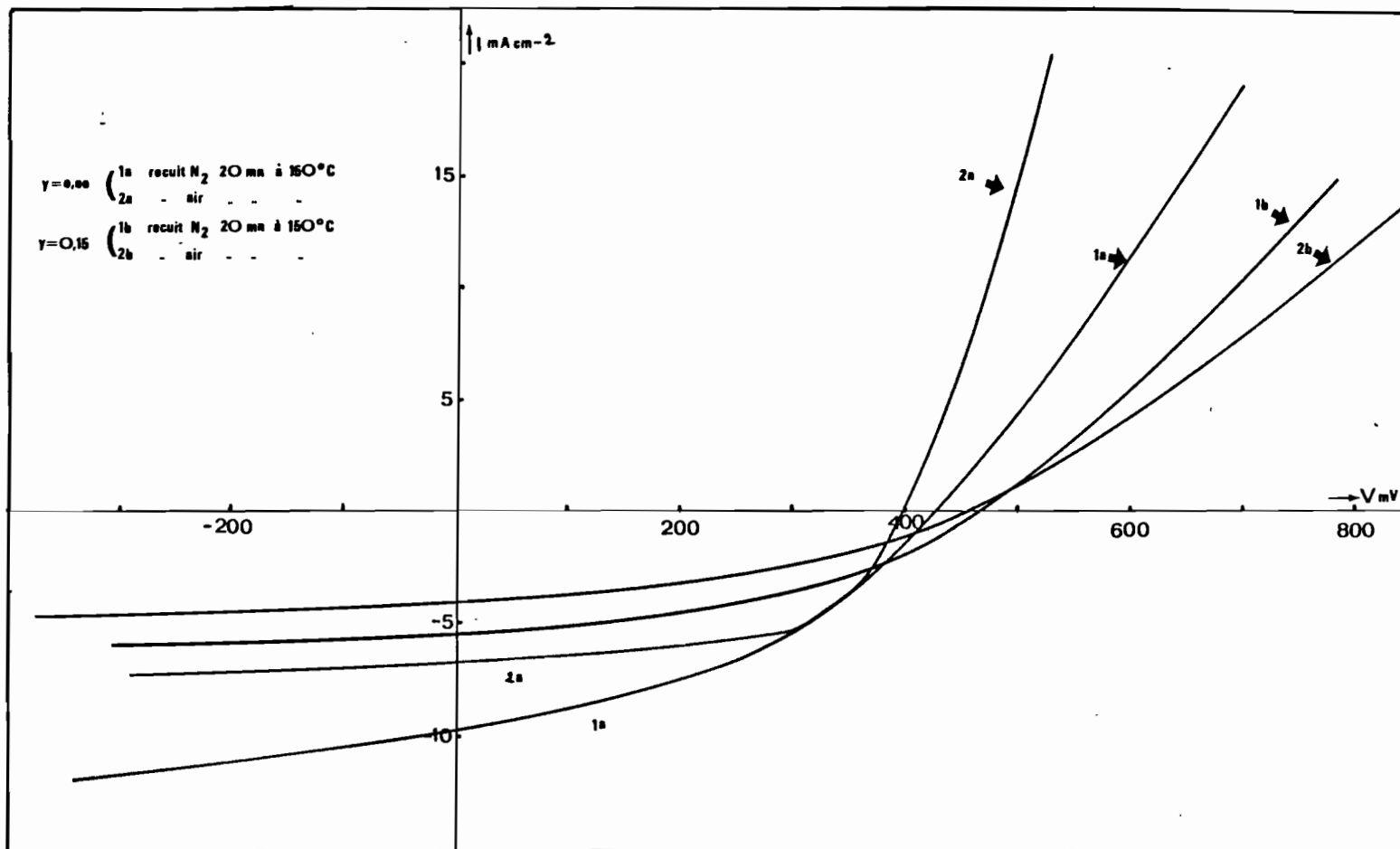


Fig.III-5

Influence d'un recuit sous azote suivi d'un recuit à l'air sur la caractéristique I-V

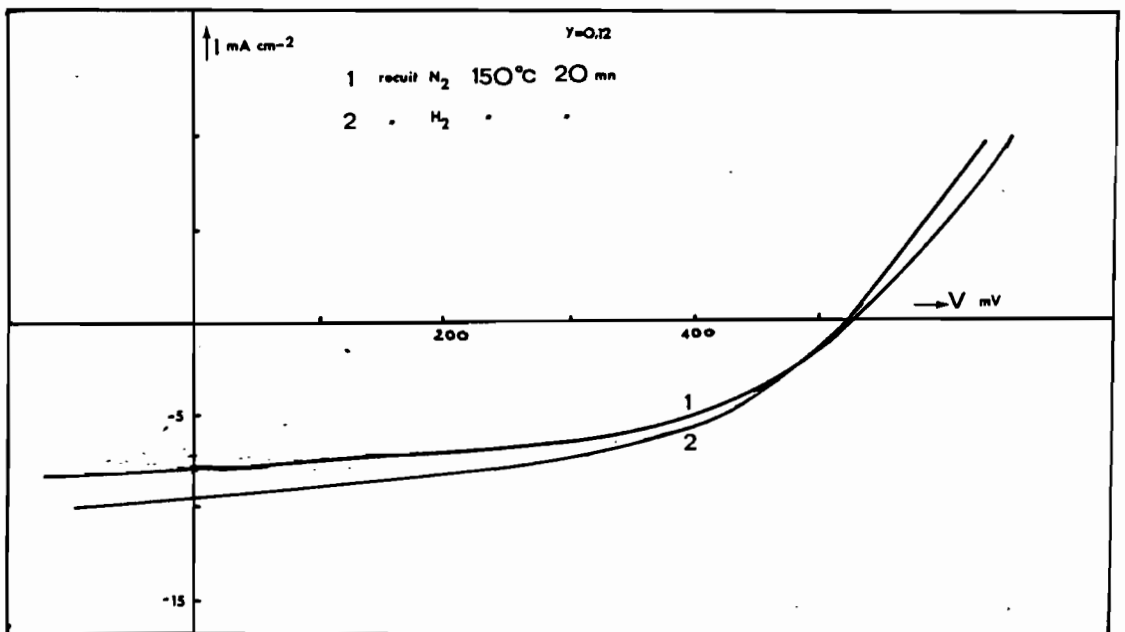
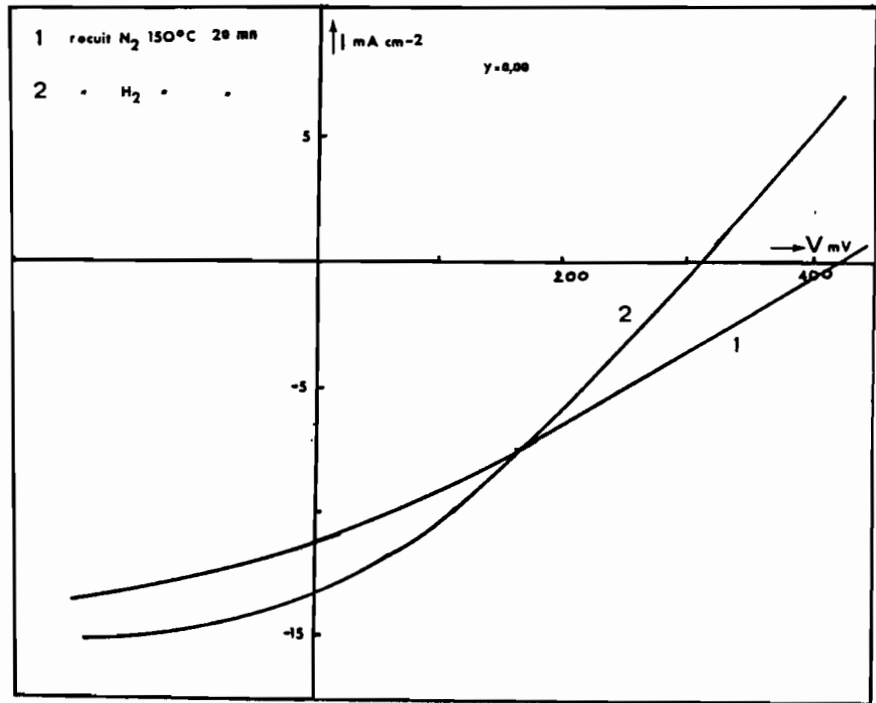


Fig.III-6 Influence d'un recuit sous azote suivi d'un recuit sous hydrogène sur la caractéristique I-V

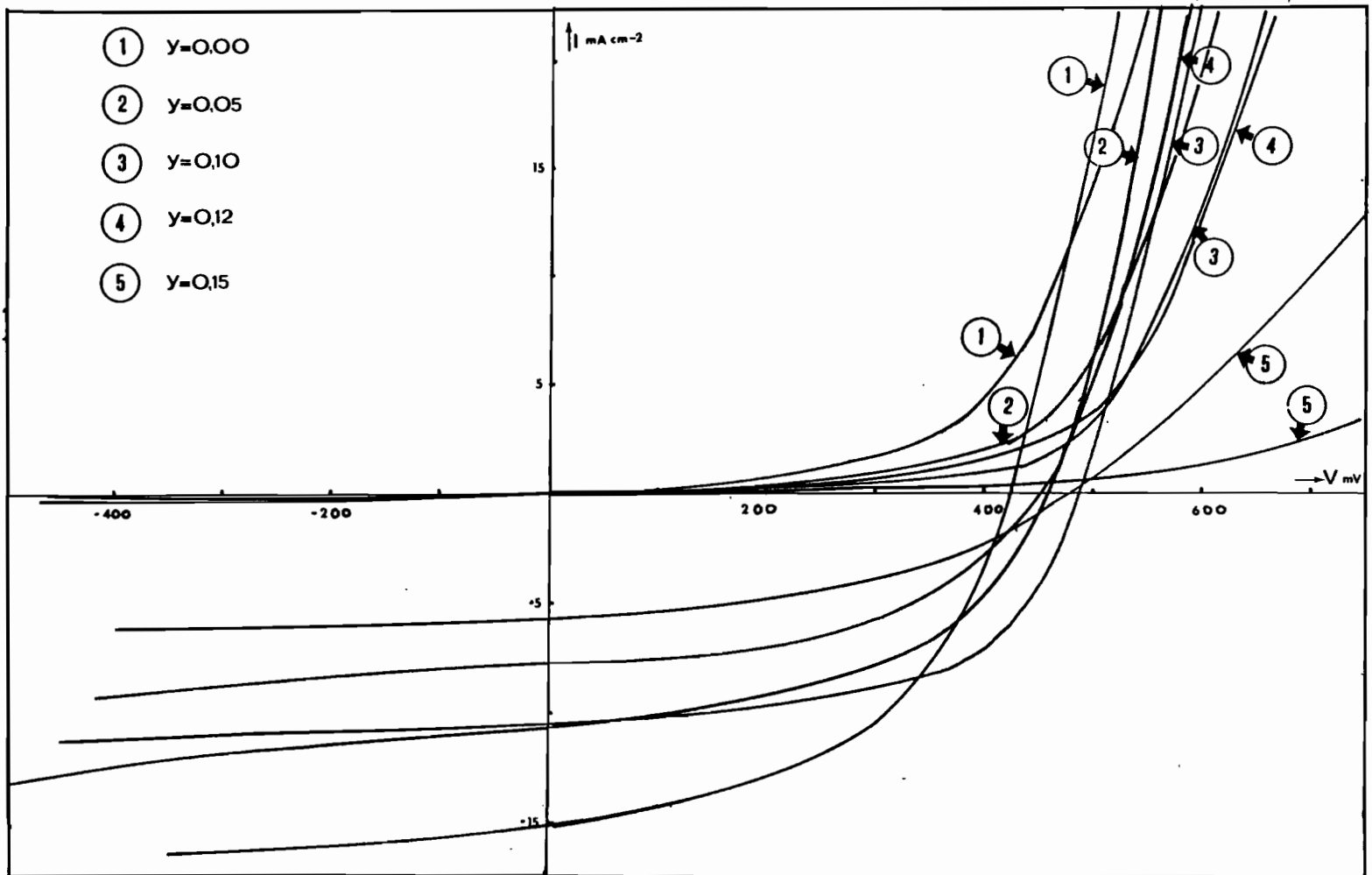


Fig.III-7

Caractéristique I-V à l'obscurité et sous éclaircissement à la température ambiante pour différents pourcentages de zinc (cellules "spray")



TABLEAU III-2

Influence de deux recuits successifs

y	N° de la cellule	Après 1er recuit			Après 2ème recuit			Nature 2ème recuit		
		V <sub>co</sub> (mV)	I <sub>cc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	η (%)	V <sub>co</sub> (mV)	I <sub>cc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	η (%)	Gaz	T (°C)	t (mn)
0 %	14C297	410	12,25	1,7 (N <sub>2</sub> )	310	13	1,7	H <sub>2</sub>	150	20
	4C222(D)	300	4,75	0,4 (N <sub>2</sub> )	380	14	3	H <sub>2</sub>	"	"
	7C234	425	9	1,6 (N <sub>2</sub> )	400	6,25	1,6	Air	150	20
5 %	16C308	430	6,25	1 (N <sub>2</sub> )	360	8	1,5	H <sub>2</sub>	150	20
12 %	22C278	525	5,75	1,5 (N <sub>2</sub> )	520	6,25	1,5	H <sub>2</sub>	150	20
	14C229	400	2	(N <sub>L</sub> )	400	5,25	1	H <sub>2</sub>	"	"
15 %	10C214	460	5	1 (N <sub>2</sub> )	450	4	0,7	Air	150	20
	19C214	440	5	1 (N <sub>2</sub> )	470	2,5	0,8	Air	"	"

Les cellules à base de CdZnS évaporé par bombardement électronique ont présenté des caractéristiques à l'obscurité avec des valeurs élevées des résistances séries et shunt (Fig. III-8). L'effet photovoltaïque observé sur ces cellules est très faible. Nous avons regroupé dans le Tableau III-3, les valeurs des courants de court-circuit, des tensions de circuit ouvert et des valeurs de  $n$ ,  $R_s$  et  $R_{sh}$  à l'obscurité, mesurées sur ces premières cellules fabriquées par bombardement électronique.

$y$	$V_{co}$ (mV)	$I_{cc}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{sh}$ ( $\Omega$ )	$n$
0	100	56	35	290	> 5
0.04	50	20	300	530	5
0.07	410	2,4	14	750	2

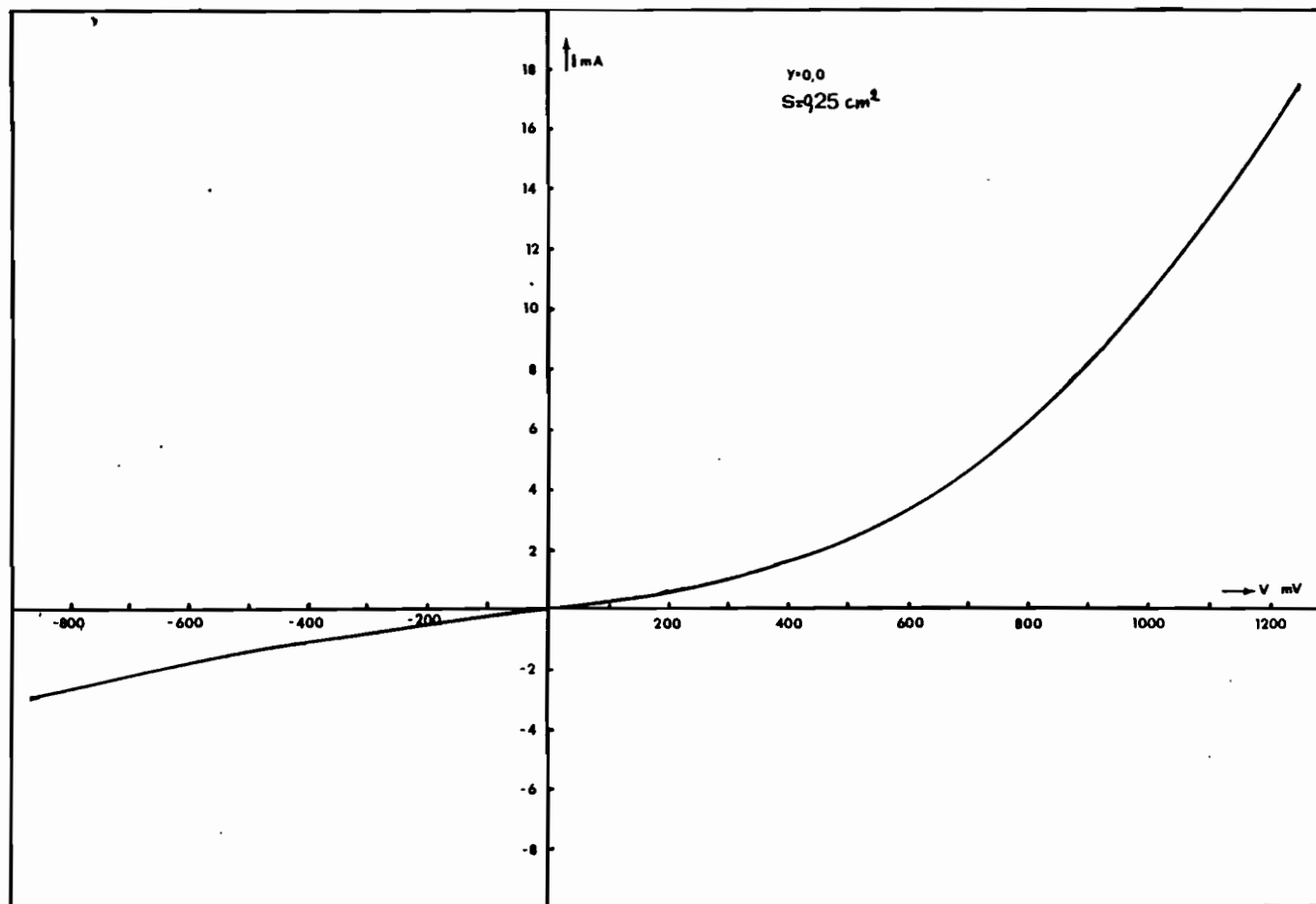
Tableau III-3

Ces cellules ont été réalisées en évaporant une épaisseur d'environ  $0,5 \mu m$  de CuCl à une vitesse inférieure à  $0,05 \mu m/mn$ . La température de la réaction d'échange d'ions est maintenue à  $200^\circ C$  pendant 5 mn. Les cellules ont été recuites sous un flux d'hydrogène pendant 10 mn. Il est probable que ces conditions proches des conditions de fabrication des cellules "spray", ne soient pas bien adaptées aux couches évaporées par bombardement électronique. En effet, la courbe de réponse spectrale obtenue sur une cellule à 7 % de zinc (Fig. III-9), montre une bonne réponse dans la zone du CdZnS et une réponse très faible dans la zone d'absorption du  $Cu_2S$ .

La figure (III-10) représente la variation de la tension de circuit ouvert en fonction de l'éclairement. La courbe indique que la tension de circuit ouvert est une fonction linéaire du logarithme de l'éclairement, ce qui est un comportement classique pour une cellule photovoltaïque.

Les couches évaporées par bombardement électronique sont donc susceptibles de donner un effet photovoltaïque comparable à celui des couches obtenues par d'autres techniques. Il reste cependant à déterminer les conditions de formation de la jonction adaptées aux couches de ce type.

Fig.III-8 (α) Caractéristiques I-V à la température ambiante pour différents pourcentages de zinc (couches évaporées par bombardement électronique)



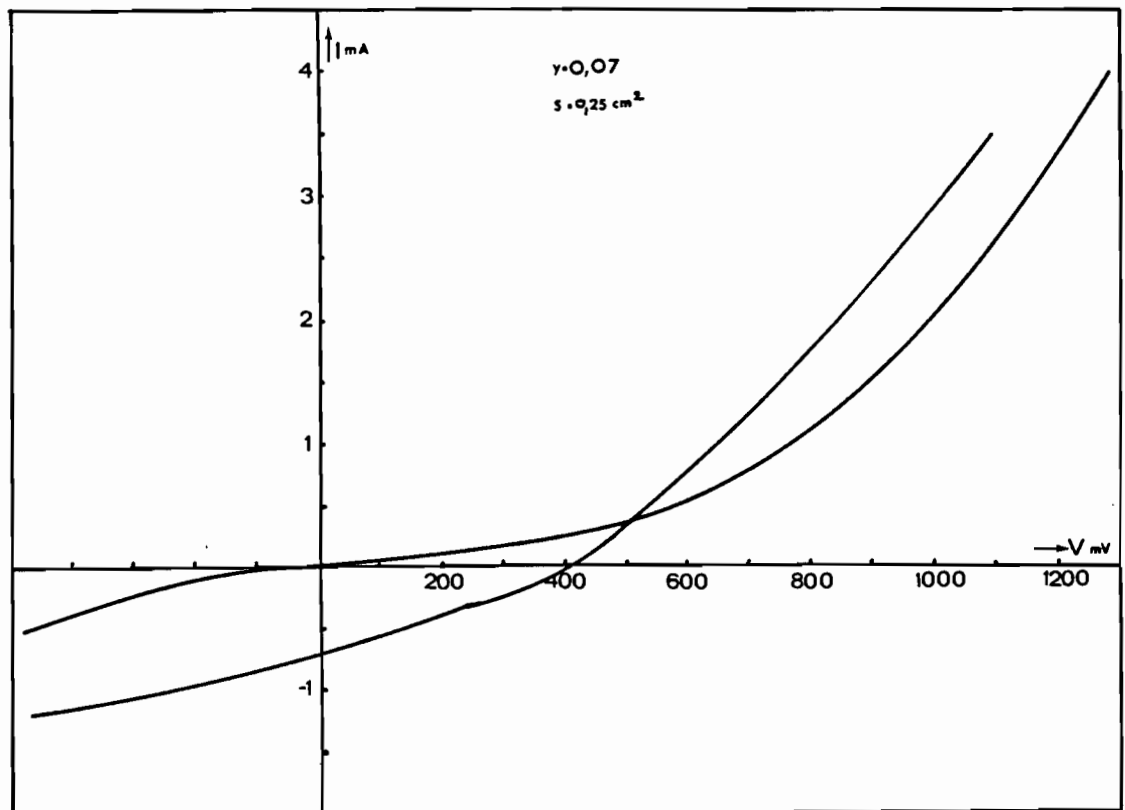
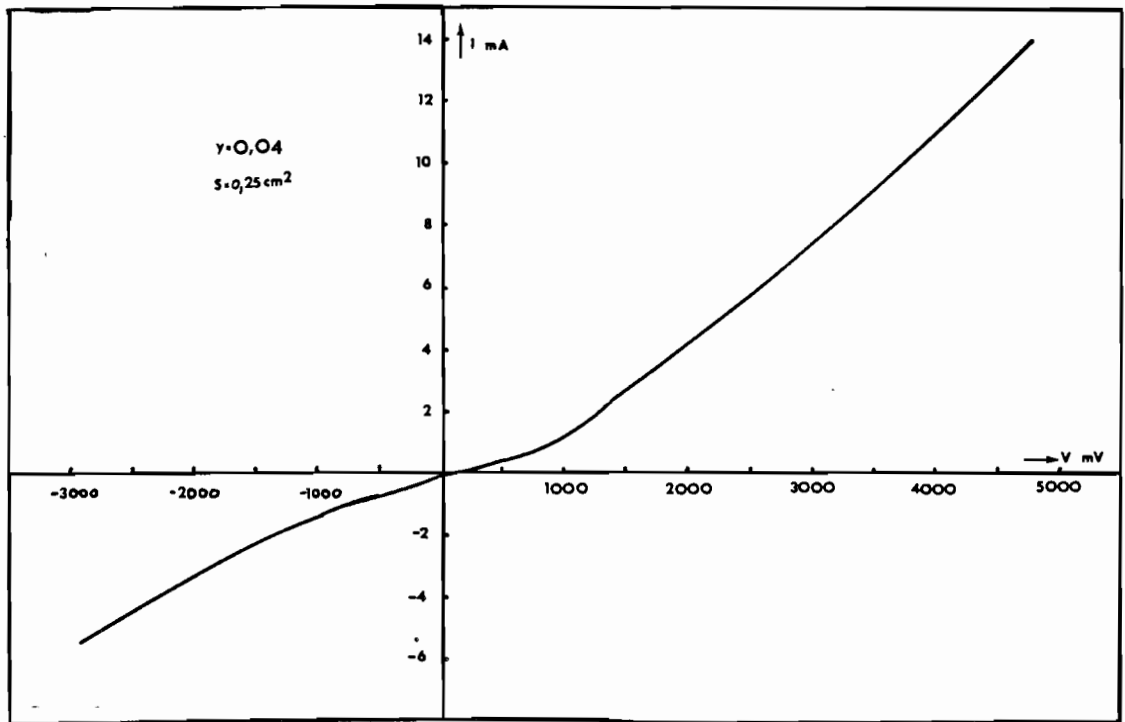


Fig.III-8 (b) Caractéristiques I-V à la température ambiante pour différents pourcentages de zinc (couches évaporées par bombardement électronique)

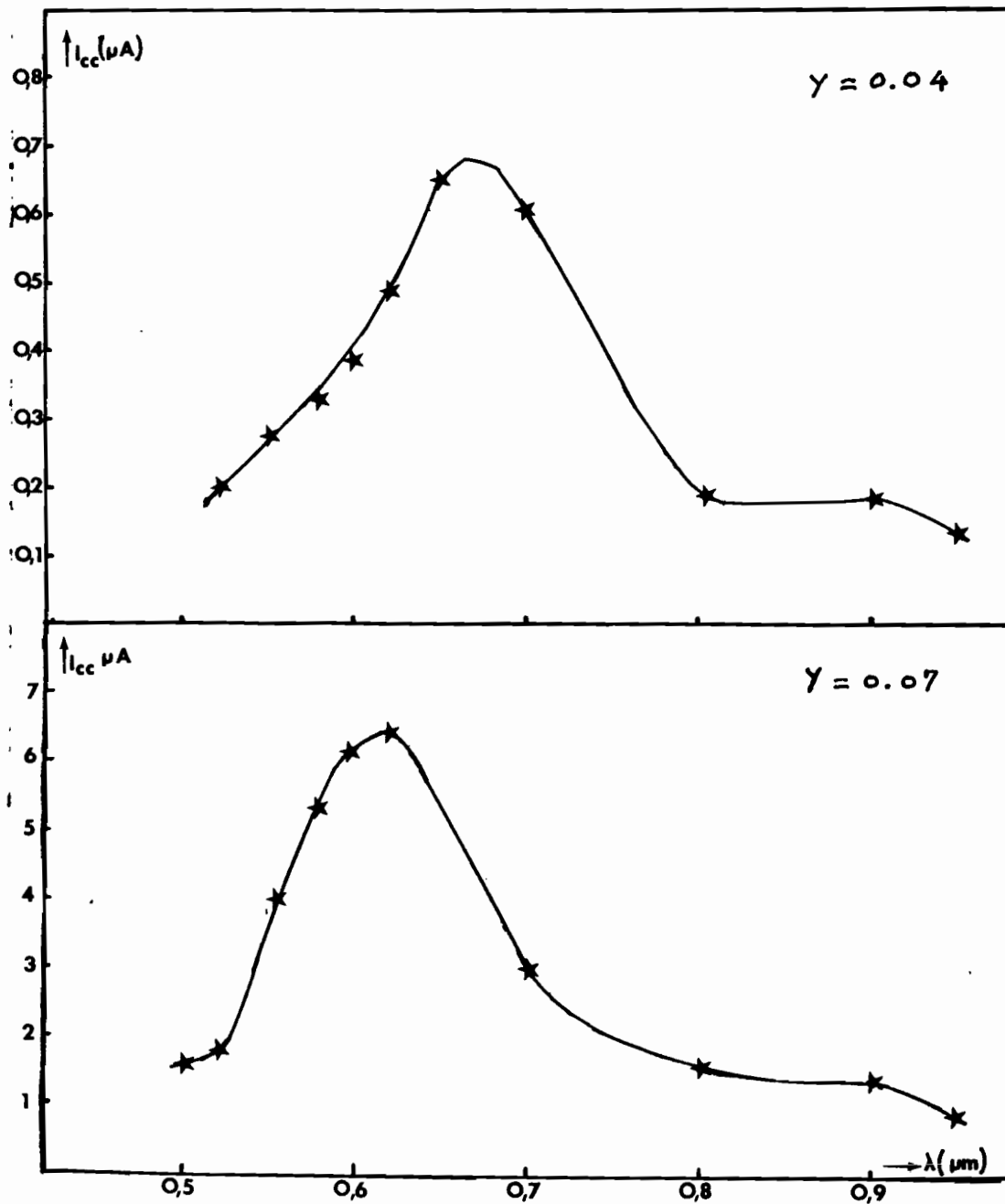
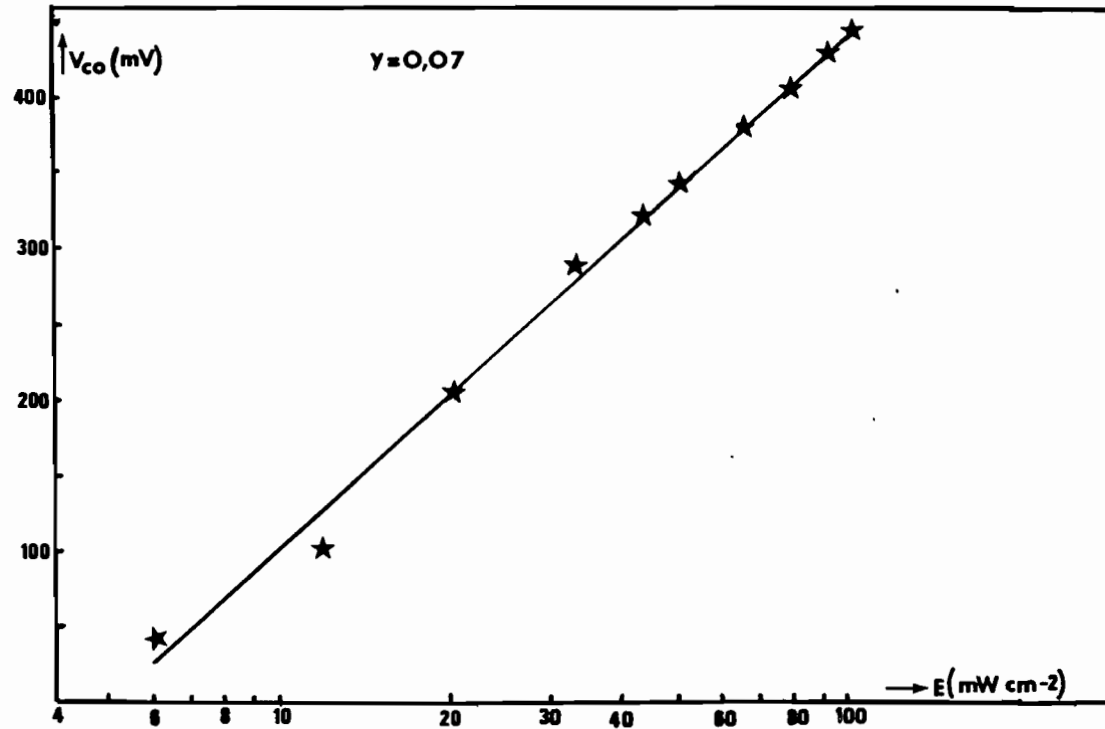


Fig. III-9 - Réponse spectrale de cellules évaporées au canon à électrons

Fig.III-10 Variation du  $V_{co}$  en fonction de l'éclairement.



### III.4- CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION A L'OBSCURITE ET A DIVERSES TEMPERATURES DES CELLULES "SPRAY".

#### III.4.1- LES COURANTS INVERSES (OBSCURITE).

La figure III-11 représente les variations typiques du courant inverse en fonction de la tension appliquée pour les cellules spray. On constate que le courant varie très faiblement avec la température. La concavité des courbes et la faible variation de la pente avec la température suggèrent des mécanismes de conduction par effet tunnel représenté par la loi :

$$I_r = - C_r V_r \exp \left( - \lambda(T) (V_D - V_r)^{-1/2} \right)$$

où  $V_r$  est la tension de polarisation inverse,

$C_r$  est une constante

et  $\lambda$  varie faiblement avec la température.

La figure III-12 indique la variation du courant inverse en fonction de la température pour différentes polarisations pour une cellule à 15 % de zinc. On obtient des droites avec deux zones très distinctes :  $T < 150$  K et  $150 < T < 300$  K. Les pentes sont à peu près identiques quelle que soit la polarisation. Un changement de conduction se produit autour de 150 K

#### III.4.2- LES COURANTS DIRECTS (OBSCURITE)

Les variations de densités de courant direct avec la température, sont données en coordonnées semilogarithmiques par les figures III-13, III-14 et III-15 pour des cellules à 5, 12 et 15 % de zinc.

Cette variation en fonction de la température a une tension donnée, est très faible pour le CdS pur. Elle devient importante dès qu'on introduit 5 % de zinc et a tendance à décroître quand le pourcentage en zinc augmente (deux décades pour  $y = 0,05$ , une décade pour  $y = 0,15$ , à 800 mV).

On peut constater l'existence de deux processus de conduction différents :

- a)- Dans la zone d'injection moyenne (0,2 à 0,7 volts) le courant est une fonction exponentielle de la polarisation, de la forme  $J_f = J_s(T) \exp(aV)$ . La pente  $a$  est très peu fonction de la température, sa variation est donnée Fig. III-16 pour différents pourcentages de zinc.

- pour les faibles  $y$  ( $\sim 0.05$ ), l'effet tunnel prévaudrait dans la gamme de température 100 K-250 K.
- pour les forts  $y$  ( $\sim 0.15$ ) cet effet tunnel s'étend plus largement de 100 K à 350 K.

b)- Au-dessus de 700 mV, le deuxième mécanisme apparaît, fortement influencé par la résistance série, et ce d'autant plus que la température diminue et que le pourcentage en zinc augmente.

De tels processus ont déjà été obtenus pour les cellules monocristallines ou en couches minces évaporées thermiquement.

\* \*  
\*



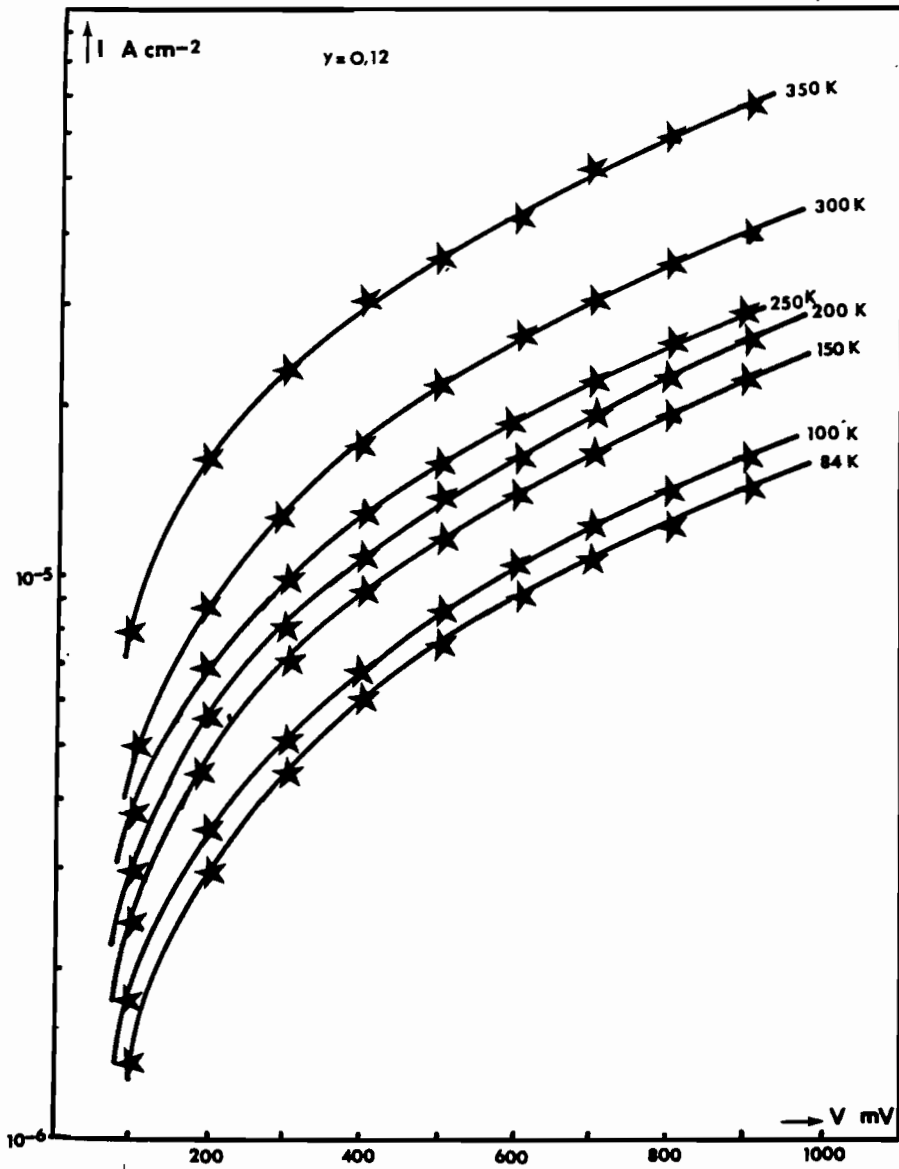


Fig.III-11 (a) Variation du courant inverse à l'obscurité en fonction de la tension appliquée à diverses températures  $\gamma = 0.12$

Fig.III-11 (b) Variation du courant inverse à l'obscurité en fonction de la tension appliquée à diverses températures  $\gamma = 0.15$

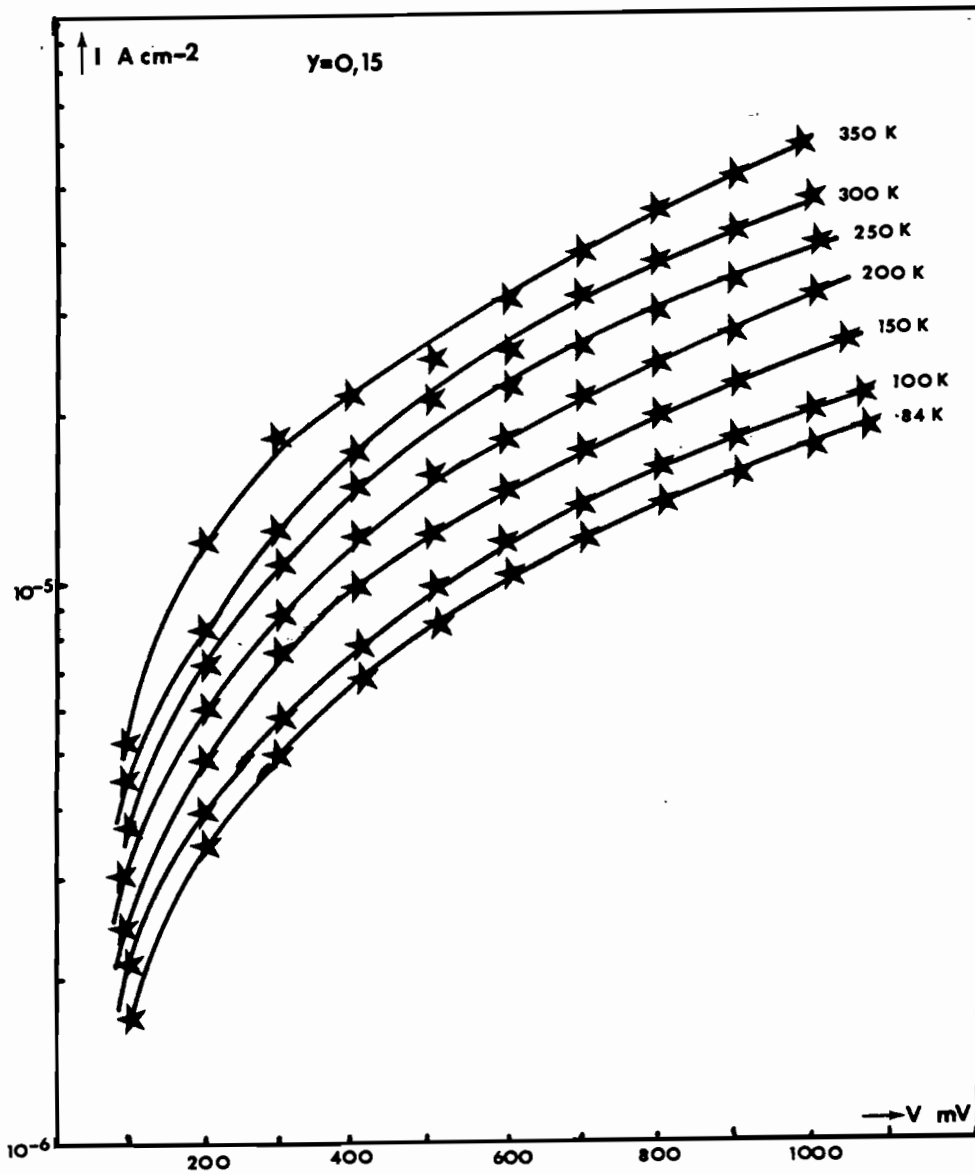


Fig.III-12a

Variation du courant inverse à l'obscurité en fonction de la température pour diverses tensions appliquées.

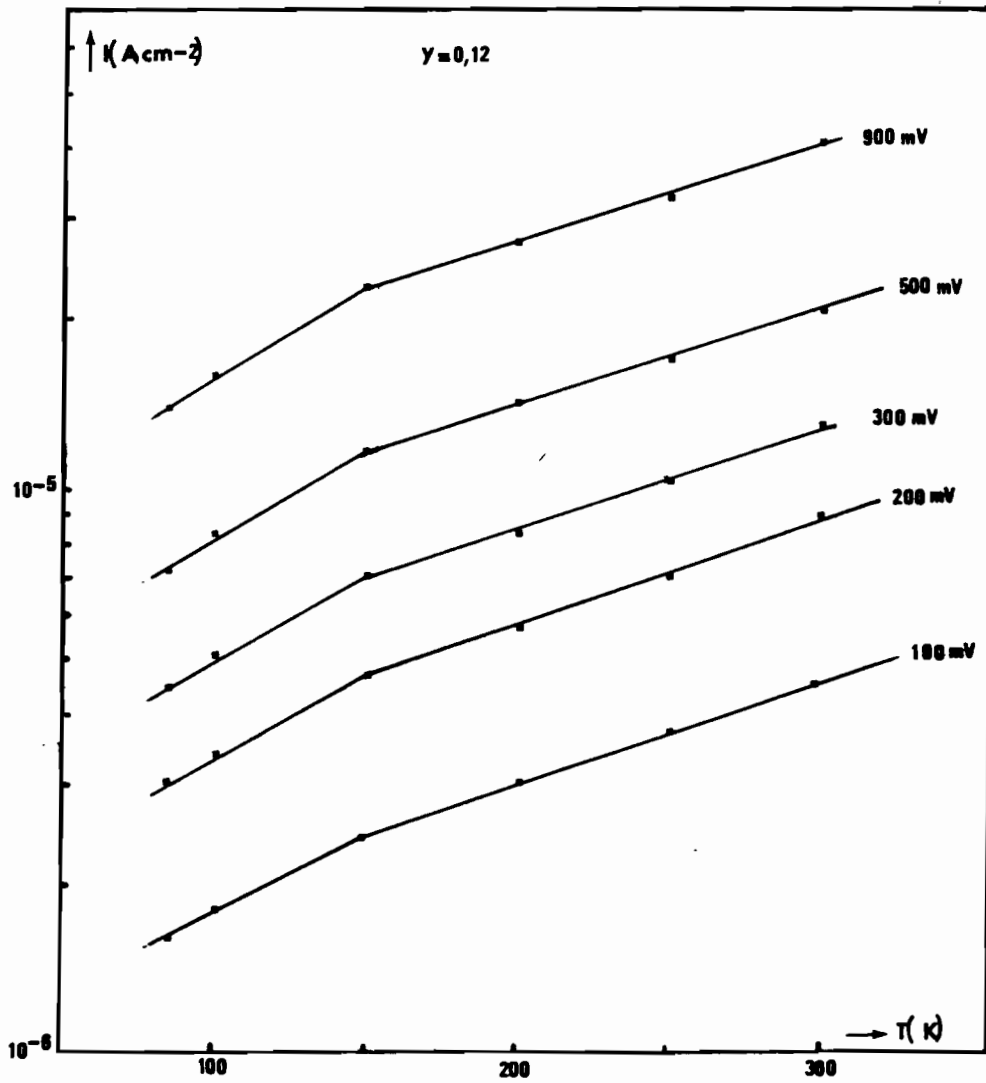


Fig.III-12 b Variation du courant inverse à l'obscurité en fonction de la température pour diverses tensions appliquées.  $\gamma = 0.15$

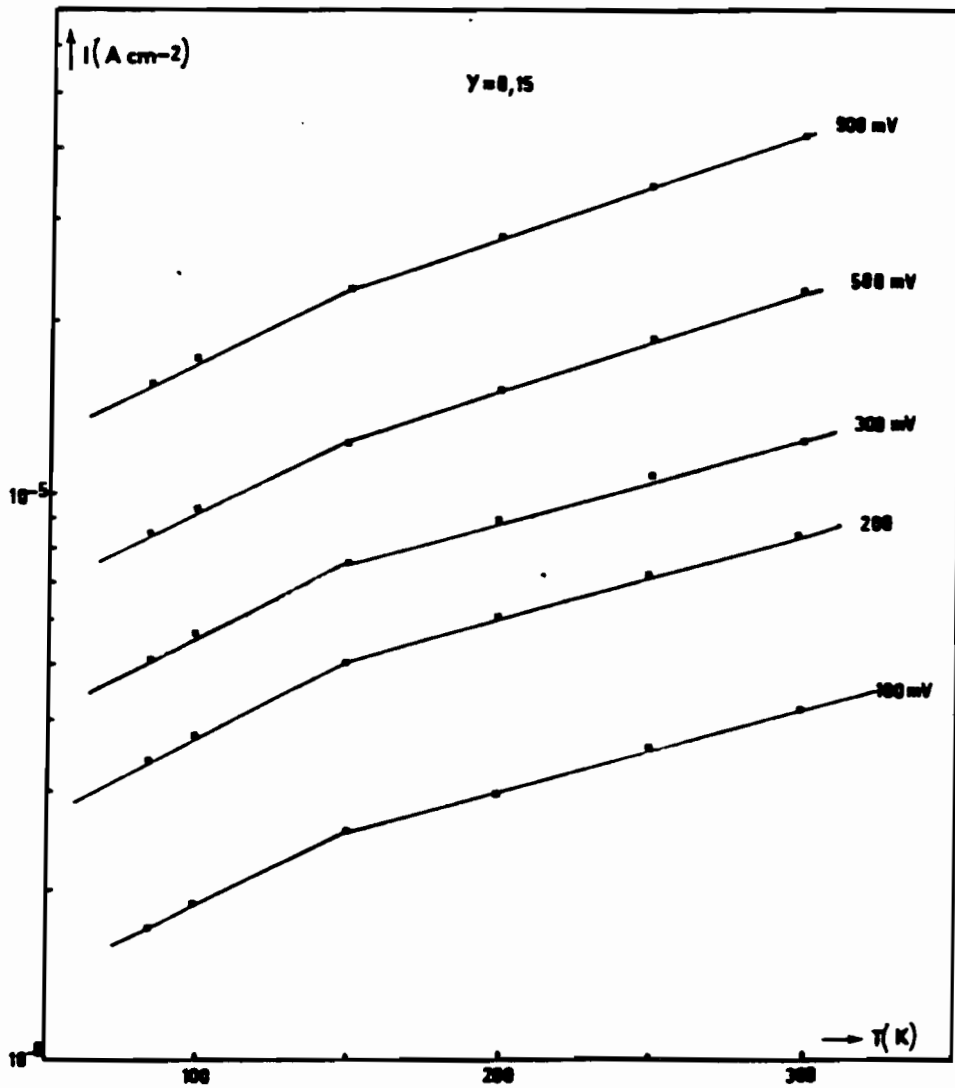
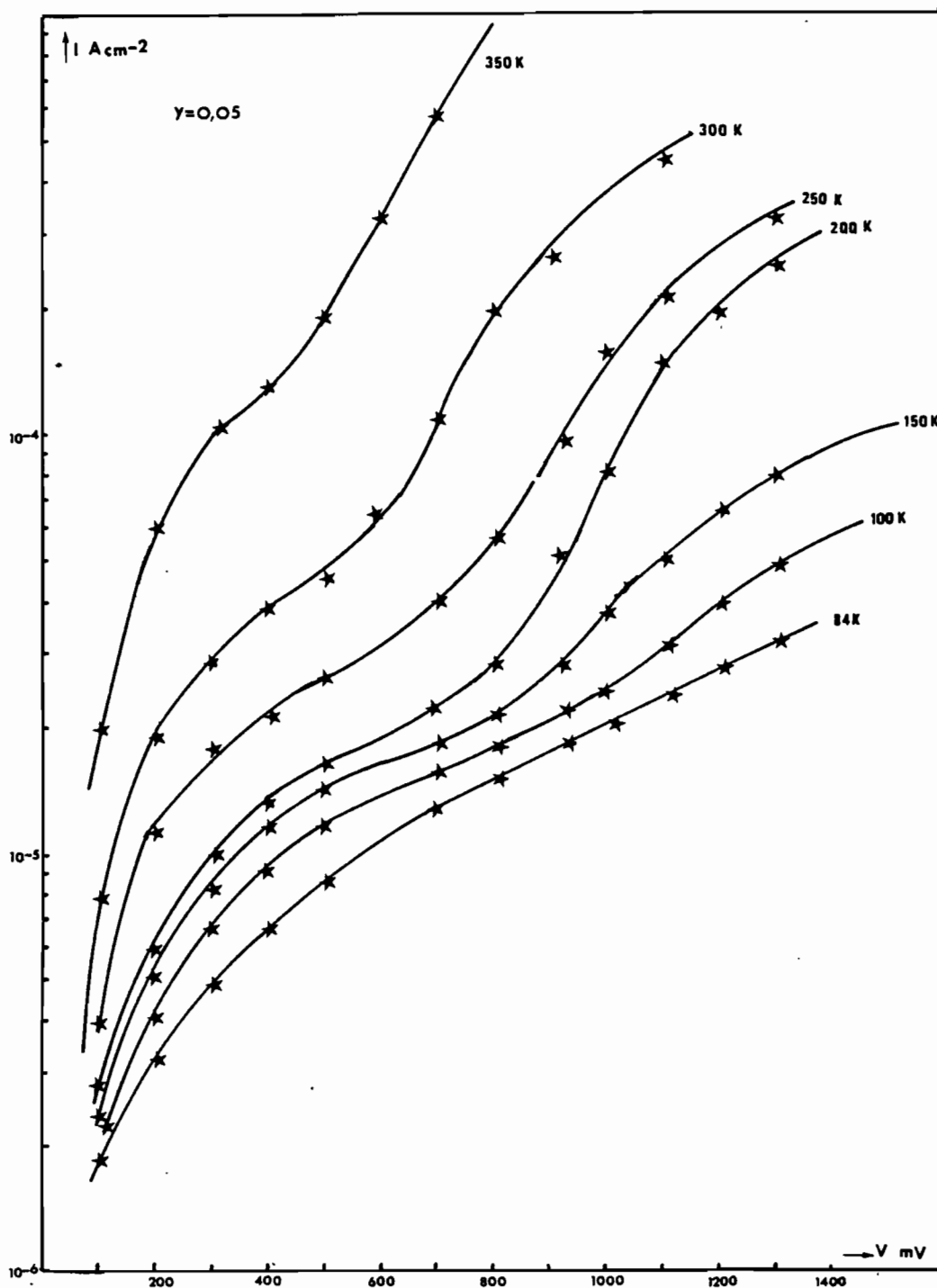


Fig.III-13

Variation du courant direct à l'obscurité en fonction de la tension appliquée à diverses températures ( $\gamma = 0,05$ )



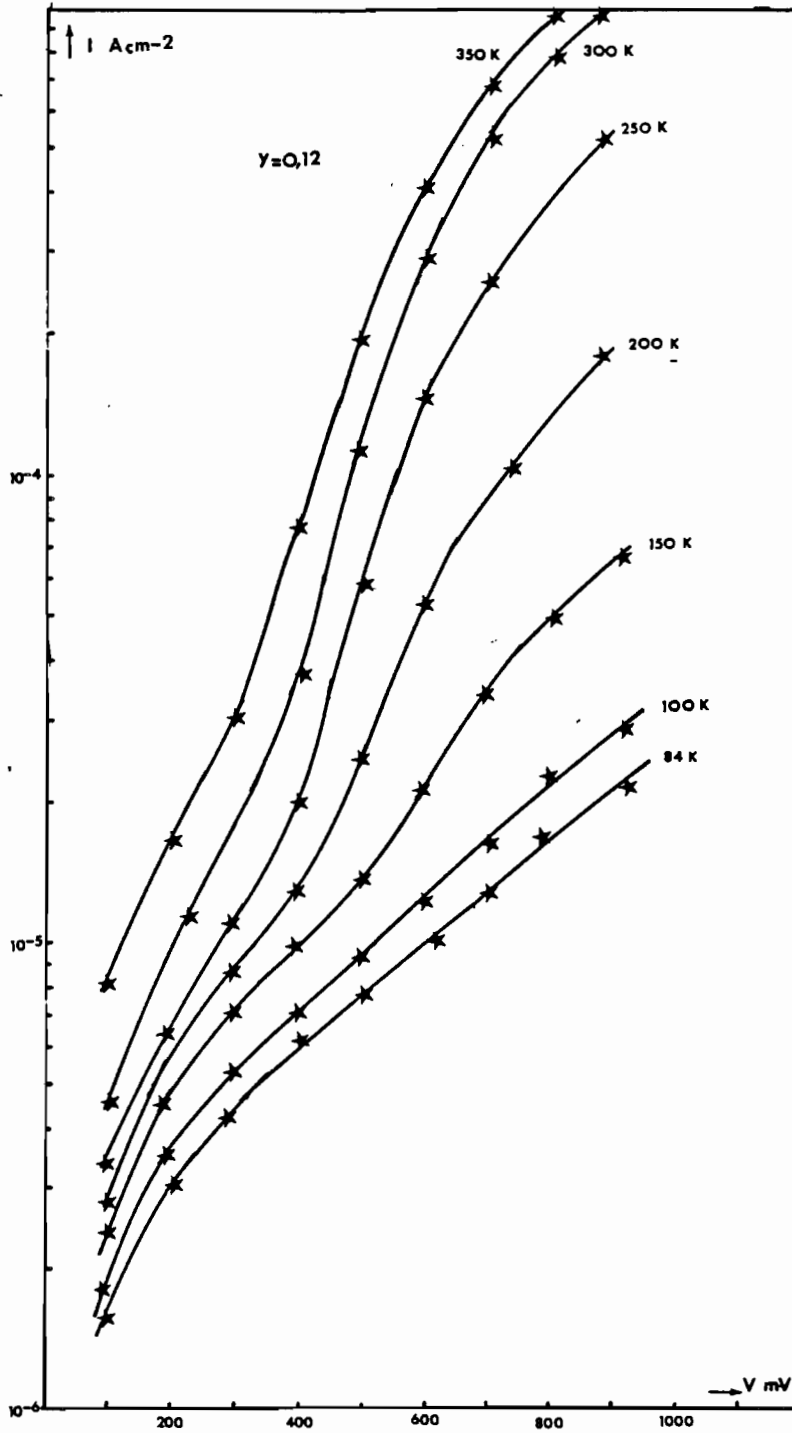
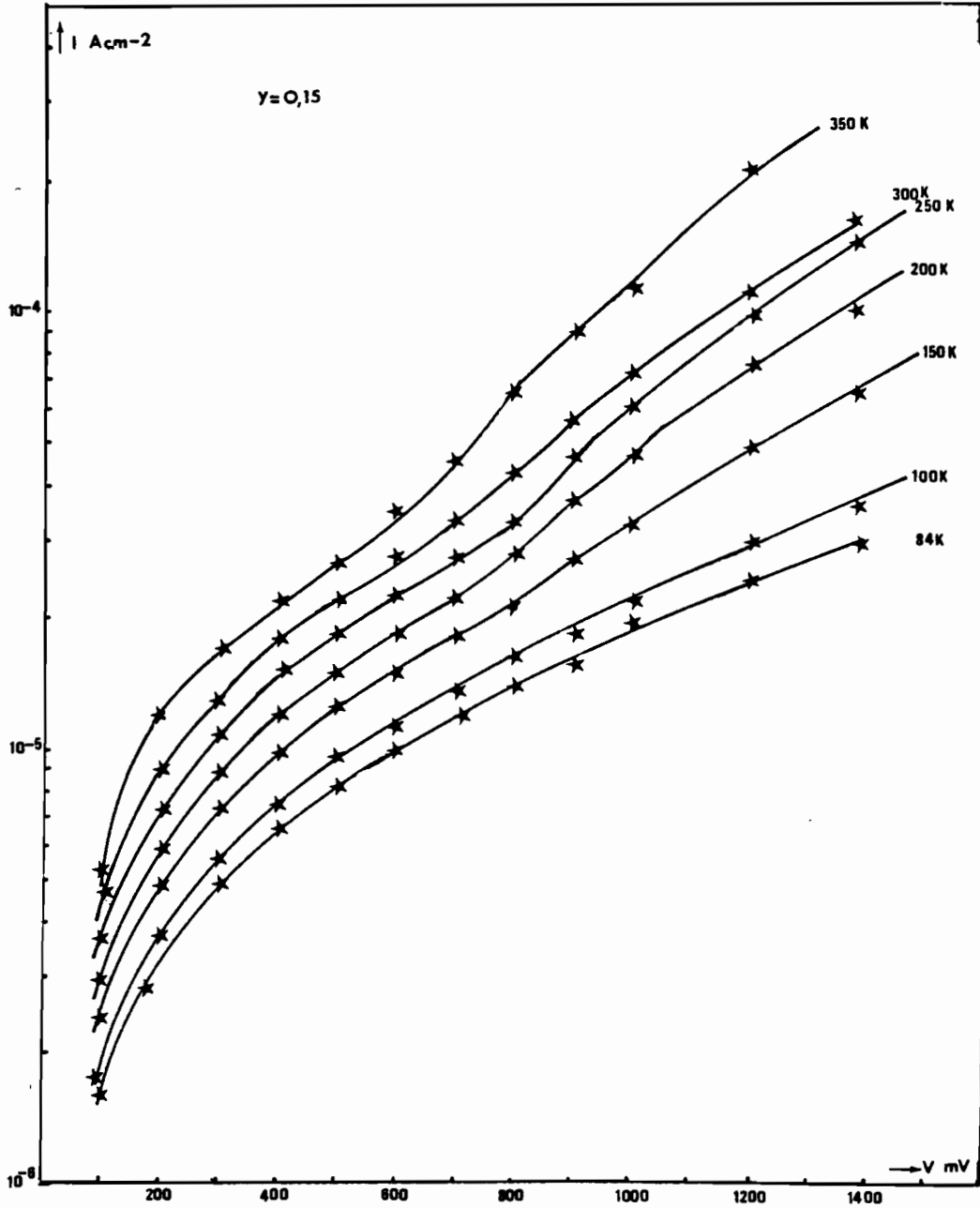


Fig-III-14

Variation du courant direct à l'obscurité en fonction de la tension appliquée à diverses températures ( $y = 0,12$ )

Fig.III-15

Variation du courant direct à l'obscurité en fonction de la tension appliquée à diverses températures ( $y = 0,15$ )







CHAPITRE IV

MODELISATION DES CARACTERISTIQUES I-V  
DES CELLULES ET INTERPRETATION

---

L'étude des caractéristiques I-V à l'obscurité et sous éclairage d'une cellule solaire permet d'obtenir des renseignements importants sur les mécanismes de conduction et sur la puissance maximale susceptible d'être délivrée par la cellule sous un éclairage donné. Ce qui conduit naturellement à la détermination du rendement de conversion photovoltaïque. Par ailleurs, le calcul des paramètres de l'équation  $I = f(V)$  permettra d'établir des corrélations entre les propriétés et les techniques de fabrication de la cellule photovoltaïque.

Dans ce chapitre, nous décrirons le modèle couramment utilisé pour représenter une cellule solaire et nous développons une méthode de calcul permettant de connaître les paramètres macroscopiques de celle-ci.

IV.1- MODELISATION D'UNE CELLULE SOLAIRE.

IV.1.1- LE MODELE IDEAL.

La production de courant électrique par une cellule photovoltaïque résulte de deux phénomènes :

- création de paires électrons-trous par absorption du rayonnement,
- séparation des charges par le champ interne qui se développe au niveau de la jonction principalement.

Le schéma électrique équivalent le plus simple est représenté sur la figure IV-1a [9]. Le photocourant est simulé par un générateur fournissant un courant  $I_{ph}$  de sens opposé au courant direct de la diode  $I_d$ .

$$I_d = I_s \left( \exp \left( \frac{qV}{n kT} \right) - 1 \right) \quad (1)$$

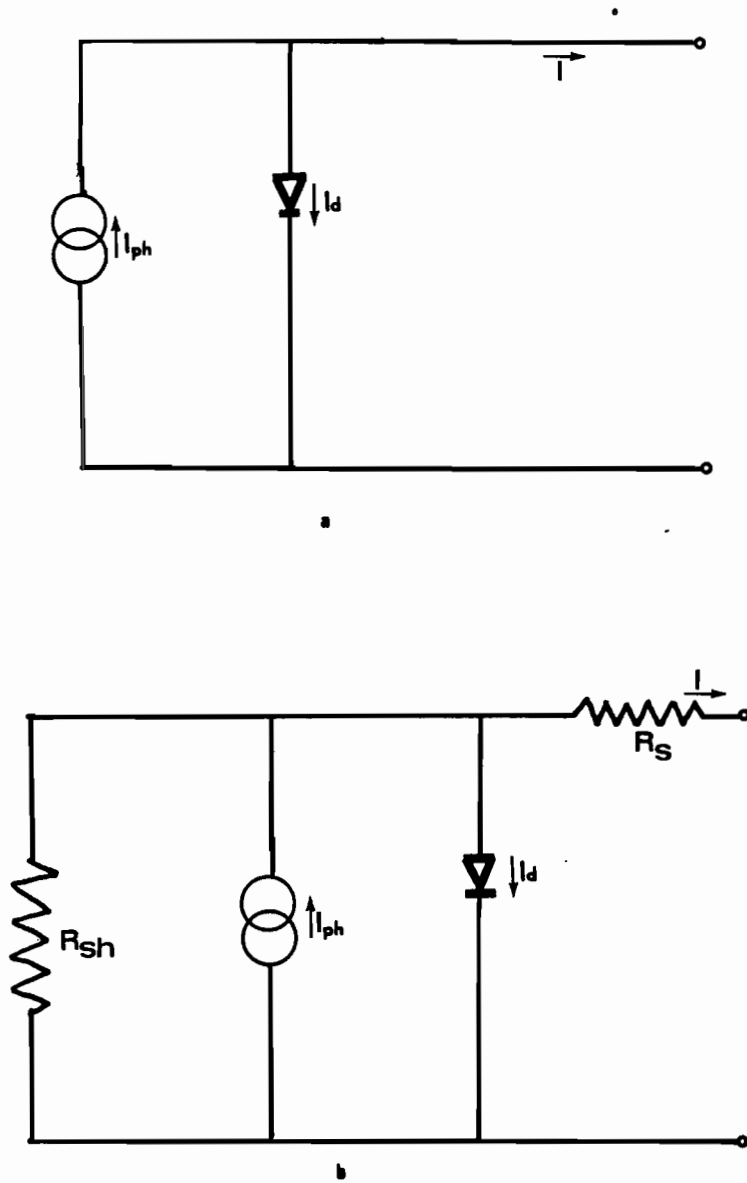


Fig-IV-1- Circuit équivalent de la cellule solaire

Le courant disponible aux bornes de l'ensemble est donné par :

$$I = I_{ph} - I_d = I_{ph} - I_s \left( \exp \left( \frac{qV}{n kT} \right) - 1 \right) \quad (2)$$

Le courant photovoltaïque  $I_{ph}$  dépend du matériau et du flux incident (distribution spectrale et intensité). Son calcul peut être effectué connaissant les propriétés optiques et électriques des matériaux formant la diode en calculant d'abord la réponse spectrale du dispositif et en intégrant ensuite sur tout le spectre [88] :

$$I_{ph} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} R_s \cdot F(\lambda) \cdot d\lambda \quad (3)$$

$I_s$  est le courant de saturation inverse de la cellule. Dans le cadre de ce modèle, c'est le courant qui circulerait en polarisation inverse lorsque le dispositif est à l'obscurité. La plupart des théories concernant l'étude des phénomènes de conduction à l'obscurité pour les jonctions P/N ou les jonctions métal-semi-conducteurs mettent en évidence une variation de  $I_s$  en fonction de la tension appliquée  $V$  [89]. Les expressions précédentes des caractéristiques courant-tension peuvent être cependant utilisées en introduisant un facteur d'idéalité  $n$  que l'on ne peut pas relier simplement aux phénomènes de conduction. Une valeur de  $n$  proche de l'unité indique en général une prédominance des courants d'injections dans les phénomènes de conduction, pour les faibles niveaux d'injection. Dans les mêmes conditions, une valeur de  $n$  voisine de 2 peut être due à des recombinaisons dans la zone de charge d'espace [90].

#### IV.1.2- LE MODELE DISSIPATIF.

Les caractéristiques expérimentales des cellules solaires présentent des écarts importants par rapport à celles du modèle idéal. Les différences essentielles résultent de pertes multiples d'énergie en particulier des effets liés à la résistance électrique du système et aux courants de fuite.

Les effets de résistance sont liés à la résistivité des matériaux et aux résistances de contact sur les faces avant et arrière du dispositif. On peut modéliser ces phénomènes en introduisant dans le schéma idéal une résistance série  $R_s$ . Cette résistance série n'est pas constante pour une cellule donnée car elle dépend de l'éclairement qui modifie la résistivité du semi-conducteur (effet de photoconduction) et de la tension appliquée. Une étude minutieuse montre [91] que la tension appliquée crée un champ électrique interne dans tout le semi-conducteur et peut également

modifier les hauteurs de barrière au niveau des contacts métalliques qui ne sont pas toujours parfaitement ohmiques.

Les effets de fuite sont dus aux courants superficiels le long des parois latérales de la jonction ainsi qu'aux phénomènes de diffusion des porteurs le long des dislocations et des joints de grain. Il peut y avoir également création de petits ponts métalliques le long des microfissures, des joints de grain et des dislocations lors de la métallisation des contacts.

Tous ces effets peuvent être représentés par l'adjonction d'une résistance shunt  $R_{sh}$  aux bornes de la diode.

On aboutit au schéma équivalent de la figure IV-1b et l'équation de la caractéristique courant tension s'écrit : |92|

$$I = I_{ph} - \frac{(V + I R_s)}{R_{sh}} - I_s \left| \exp \left( \frac{q(V + R_s I)}{n kT} \right) - 1 \right| \quad (4)$$

En toute rigueur, aucun des paramètres  $R_s$ ,  $R_{sh}$ ,  $I_s$  et  $n$  ne sont constants ni en fonction du flux lumineux incident, ni en fonction de la tension imposée aux bornes du dispositif par la charge. Il est donc fondamental de déterminer ces paramètres dans les conditions de fonctionnement et en première approximation nous les considérerons indépendants de  $V$ . L'équation (4) ne peut être résolue de façon analytique et l'on ne peut calculer les paramètres qu'en faisant certaines approximations ou en utilisant des méthodes numériques d'ajustement.

#### IV.1.3- DETERMINATION DES PARAMETRES : METHODE DE KAMMER ET LUDINGTON |93|

Selon cette méthode, on peut déduire les paramètres  $n$ ,  $I_s$ ,  $R_s$  et  $R_{sh}$ , d'une cellule solaire par les caractéristiques I-V à l'obscurité et sous éclaircissement.

##### 1.3.1- Paramètres de la diode.

Les valeurs de  $n$  et  $I_s$  seront obtenues à partir de la caractéristique directe tracée alors que la cellule est à l'obscurité, c'est-à-dire que  $I_{ph} = 0$ ; en sachant que la résistance série est très petite de l'ordre de 0,75 pour les cellules au silicium, en admettant également que la résistance shunt est très élevée; l'équation (4) de la caractéristique se réduit à :

$$I = I_S \exp \frac{qV}{n kT} \quad (5)$$

Ce qui donne :

$$\text{Log} \frac{I}{I_S} = \frac{qV}{n kT} \quad (6)$$

Ainsi le tracé de la fonction  $\text{Log } I = f(V)$  dans les régions où les approximations sont valables, est une droite.

L'extrapolation à  $V = 0$  permet de déterminer l'ordonnée à l'origine qui donne  $I_S$ , tandis que la pente de la droite  $q/n kT$  nous permet d'avoir la valeur de  $n$  si la température  $T$ , à laquelle les caractéristiques ont été tracées, est connue.

### 1.3.2- Résistances

La caractéristique inverse à l'obscurité, nous permet d'avoir la valeur de la résistance shunt  $R_{sh}$ . En effet, le circuit équivalent prévoit une droite pour cette caractéristique donnée par l'équation :

$$V = I (R_{sh} + R_s) - I_S R_{sh} \quad (7)$$

La pente de la droite  $V = f(I)$  donne  $R_{sh} + R_s$  ; la valeur de cette pente peut être assimilée à  $R_{sh}$  du fait que généralement  $R_s \ll R_{sh}$ .

Quant à la résistance série, elle sera déterminée selon cette méthode à partir d'un réseau de courbes sous divers éclairagements.

En considérant deux flux lumineux d'intensité différente, les équations des caractéristiques seront :

$$I = I_{ph_1} - I_S (\exp a (V + I R_s) - 1) \quad (8)$$

$$I = I_{ph_2} - I_S (\exp a (V + I R_s) - 1) \quad (9)$$

$$\text{où : } a = \frac{q}{n kT} \quad (10)$$

Posons :

$$\Delta I_{ph} = I_{ph_2} - I_{ph_1} \quad (11)$$

$$\begin{aligned}
 I + \Delta I_{ph} &= I_{ph_2} - I_s \left( \exp \left| a (V + I R_s) - a R_s \Delta I_{ph} + a R_s \Delta I_{ph} \right| - 1 \right) \\
 &= I_{ph_2} - I_s \left( \exp \left| a (V - R_s \Delta I_{ph} + a (I + \Delta I_{ph}) R_s \right| - 1 \right) \quad (12)
 \end{aligned}$$

Cette équation montre ainsi qu'une augmentation  $\Delta I_{ph}$  du courant de lumière, produit une variation de la tension égale à  $\Delta I_{ph} R_s$ .

Par conséquent, on peut amener en coïncidence deux caractéristiques I-V obtenues avec des éclairagements différents; et en mesurant les valeurs des déplacements sur l'axe des intensités et sur l'axe des courants, nécessaires à la superposition des courbes, on en déduit  $R_s$ .

La méthode de Kammer-Ludington peut cependant être discutée, puisqu'elle utilise les caractéristiques à l'obscurité pour obtenir les divers paramètres; or dans ce cas là, la cellule solaire ne fonctionne pas en tant que générateur de courant électrique, et il y a une modification du fonctionnement interne. Il est cependant possible d'obtenir sur ordinateur par un programme de calcul adéquat les caractéristiques idéales et les valeurs des paramètres  $n$ ,  $I_s$ ,  $R_{sh}$  et  $R_s$  de la cellule solaire. On pourra par la suite comparer les résultats obtenus.

#### IV.1.4- AUTRES MODELES.

Certains auteurs ont introduit des modèles plus complexes qui tiennent compte des inhomogénéités de la jonction [94], [95]. Ils considèrent la cellule photovoltaïque comme une juxtaposition de deux jonctions en parallèle, ce qui conduit à l'équation suivante pour la caractéristique I/V.

$$I = I_{ph} - I_{s_1} \left| \exp \left( \frac{q(V + R_s I)}{n kT} \right) - 1 \right| - I_{s_2} \left| \exp \left( \frac{q(V + R_s I)}{kT} \right) - 1 \right| \quad (13)$$

#### IV.2- DETERMINATION DES PARAMETRES : PRINCIPE DE CALCUL.

Les problèmes posés par la détermination des paramètres des cellules solaires dans les conditions de fonctionnement en utilisant des méthodes d'ajustement, peuvent se ramener à trois conditions :

- trouver une méthode mathématique qui permette, à partir d'une caractéristique idéale de trouver l'ensemble des paramètres avec précision et rapidité.
- évaluer les limites de la méthode de façon à déterminer la précision expérimentale exigée pour que le jeu de paramètres trouvé ait une signification physique.
- pouvoir déterminer si le modèle choisi (modèle à une diode dans notre cas) s'applique à la photopile étudiée.

Ces trois conditions sont nécessaires pour que l'on puisse à partir des paramètres calculés établir les corrélations possibles entre les techniques de fabrication et les qualités de la photopile.

Parmi les méthodes de calcul déjà mises au point on peut citer celle de CHARLES et al. [96] qui utilise quelques points expérimentaux et les valeurs des tangentes à la caractéristique en  $I_{CC}$  et en  $V_{CO}$ , ou celle de Mme PEROTIN [76] qui fait appel à une valeur estimée au départ de  $R_{sh}$ .

Nous avons cherché une méthode générale qui permette, à partir des données saisies par un ordinateur au cours de la mesure de la caractéristique I/V de trouver les paramètres de la cellule sans avoir à faire d'estimation préalable ni avoir à tracer la courbe.

#### IV.2.1- METHODE D'AJUSTEMENT LINEAIRE.

Cette méthode utilisée par SQUIRE et al. [97] pour l'étude des modes de vibration de cristaux métalliques a été appliquée à de nombreux autres problèmes [98]. On en rappellera succinctement le principe.

Soit  $I_{ex}$  un ensemble de N valeurs expérimentales de l'intensité réparties sur la courbe caractéristique d'une cellule, et  $I_C$  les N valeurs calculées de cette intensité. Dans notre cas

$$I_C = F(x_1, x_2, \dots, x_j, V) \quad (14)$$

où j est égal à 5 et  $x_j$  représente les paramètres  $n$ ,  $R_s$ ,  $R_{sh}$ ,  $I_{ph}$  et  $I_s$ .

On peut écrire :

$$\xi^2 = \sum_1^N (I_C - I_{ex})^2 \quad (15)$$

et chercher le meilleur ensemble de paramètres pour que  $\xi^2$  soit minimum.

On aura alors :

$$\frac{\partial \xi^2}{\partial x_j} = 2 \sum_1^N (I_C - I_{ex})^2 \frac{\partial I_C}{\partial x_j} = 0 \quad (16)$$

Si l'on développe  $I_C$  en série, en se limitant au premier ordre, on obtient :

$$I_C = I_{co} + \sum_k \frac{\partial I_C}{\partial x_k} \Delta x_k \quad (17)$$

et en reportant dans l'équation (16) :

$$\frac{\partial \xi^2}{\partial x_j} = 2 \sum_1^N (I_{co} - I_{ex} + \sum_k \frac{\partial I_C}{\partial x_k} \Delta x_k) \frac{\partial I_C}{\partial x_j} = 0 \quad (18)$$

ce qui conduit au système linéaire suivant, à cinq inconnues  $\Delta x_k$  d'où l'on déduit les corrections à apporter aux paramètres de départ.

$$\sum_k \sum_1^N \frac{\partial I_C}{\partial x_k} \frac{\partial I_C}{\partial x_j} \Delta x_k = \sum_1^N (I_{ex} - I_C) \frac{\partial I_C}{\partial x_j} \quad (19)$$

En partant de l'ensemble de paramètres suivants :

$$n = 1 ; R_s = 0 ; 1/R_{sh} = 0 ; I_{ph} = I_{cc} ; I_s = I_{cc} / \exp(aV_{co})$$

le système converge d'abord rapidement vers une valeur faible de  $\xi^2$  mais ne permet pas d'atteindre une précision suffisante en une dizaine de boucles.

En fait, une étude minutieuse a montré qu'il faudrait un nombre de boucles énorme pour atteindre une précision de l'ordre de 1 % sur n. Ceci est dû principalement au fait que le développement au



premier ordre de  $I_c$  est insuffisant, compte tenu du terme en exponentielle.

#### IV.2.2- ETUDE DE LA CARACTERISTIQUE I/V.

Nous avons cherché une autre méthode en examinant l'expression de la caractéristique I/V.

On peut constater que la tension de circuit ouvert  $V_{co}$  joue un rôle particulier puisque sa mesure peut être faite avec une grande précision. En réécrivant l'expression de I sous la forme :

$$I = I_{ph} - (V + R_S I) G_S - I_S \left| \exp (a(V + R_S I)) - 1 \right| \quad (20)$$

avec :  $G_S = 1/R_{sh}$  et  $a = q/n kT$

on obtient pour  $V = V_{co}$  :

$$0 = I_{ph} - V_{co} G_S - I_S (\exp(a V_{co}) - 1) \quad (21)$$

ce qui conduit à :

$$I_S = \frac{I_{ph} - V_{co} G_S}{\exp(a V_{co}) - 1} \quad (22)$$

Cette relation étant imposée, le nombre de paramètres à ajuster se réduit à 4.

La pente de la caractéristique s'écrit :

$$- \frac{dV}{dI} = \frac{1 + R_S G_S + I_S a R_S \exp a(V + R_S I)}{G_S + I_S a \exp a(V + R_S I)} \quad (23)$$

et au voisinage de  $V_{co}$  on peut poser :

$$R_O = - \left( \frac{dV}{dI} \right)_{V=V_{co}} = \frac{1 + R_S G_S + I_S a R_S \exp (a V_{co})}{G_S + I_S a \exp (a V_{co})} \quad (24)$$

$$\text{Soit : } R_S = R_O - \frac{1}{G_S + I_S a \exp(a V_{CO})} \quad (25)$$

Avec une bonne approximation, surtout si  $G_S$  est petit, on peut remplacer  $R_S$  par l'expression :

$$R_S = R_O - \frac{1}{a I_{CC}} \quad (26)$$

tout au moins au premier ordre des calculs.

L'expression de la caractéristique devient :

$$I = I_{ph} - (V + R_S I) G_S - \frac{I_{ph} - V_{CO} G_S}{\exp(a V_{CO}) - 1} \left| \exp(a(V + R_O I) - \frac{I}{I_{CC}}) - 1 \right| \quad (27)$$

et on peut encore l'écrire sous la forme :

$$I = \frac{I_{ph}}{1 + R_S G_S} - \frac{G_S V}{1 + R_S G_S} - \frac{I_{ph} - V_{CO} G_S}{1 + R_S G_S} \left( \exp a(V - V_{CO} + R_O I) - \exp(-\frac{I}{I_{CC}}) \right) \quad (28)$$

en négligeant 1 devant  $\exp aV_{CO}$  et  $\exp(-aV_{CO})$ , dans le dernier terme.

Pour les petites valeurs de  $V$  l'équation s'écrit :

$$I(V) \approx \frac{I_{ph}}{1 + R_S G_S} - \frac{G_S}{1 + R_S G_S} V = C_O - \alpha V = I_d(V) \quad (29)$$

ce qui conduit aux relations suivantes quelle que soit la valeur de  $V$ .

$$I = I_d(V) - I_d(V_{CO}) \exp a(V - V_{CO} + R_O I) \exp(-\frac{I}{I_{CC}}) \quad (30)$$

ou :

$$\text{Log} \left( \frac{I_d(V) - I(V)}{I_d(V_{CO})} \right) + \frac{I(V)}{I_{CC}} = a \left( (V - V_{CO}) + R_O I \right) \quad (31)$$

IV.2.3- PREMIERE METHODE : AJUSTEMENT LINEAIRE SUR LE LOGARITHME DE  $I_d-I$   
(Programme AJUSTLOG)

Cette méthode de calcul est basée sur l'équation précédente (31).

De la caractéristique expérimentale on déduit  $V_{CO}$  et  $I_{CC}$ . On calcule  $R_0$  tangente à la caractéristique au voisinage de  $V_{CO}$ .

Pour les petites valeurs de  $V$  ( $V < V_n \neq V_{CO}/2$ ) on calcule  $C_0$  et  $\alpha$  en considérant que la caractéristique est linéaire par la méthode des moindres carrés.

Pour les valeurs de  $V > V_n$  on calcule  $a$  à partir de l'équation (31) toujours par la méthode des moindres carrés.

En partant de  $a$  on calcule  $R_s$  puis  $G_s$  et enfin  $I_{ph}$  et  $I_s$ .

A la deuxième boucle du calcul on ne fait plus d'approximation comme le montre l'organigramme de la figure IV-2. La convergence est atteinte lorsque les paramètres ne varient plus.

Deux difficultés apparaissent dans ce calcul, liées à  $R_0$  et  $\alpha$ .

Pour la détermination de  $R_0$  il est important d'avoir de bonnes mesures au voisinage de  $V_{CO}$ . On calcule alors une quantité  $R_d = - \Delta V / \Delta I$  pour quelques points au voisinage de  $V_{CO}$ , de façon à éliminer les fluctuations.  $R_d$  sert dans la première boucle du calcul; on corrige ensuite la valeur de  $R_d$  en évaluant la différence entre

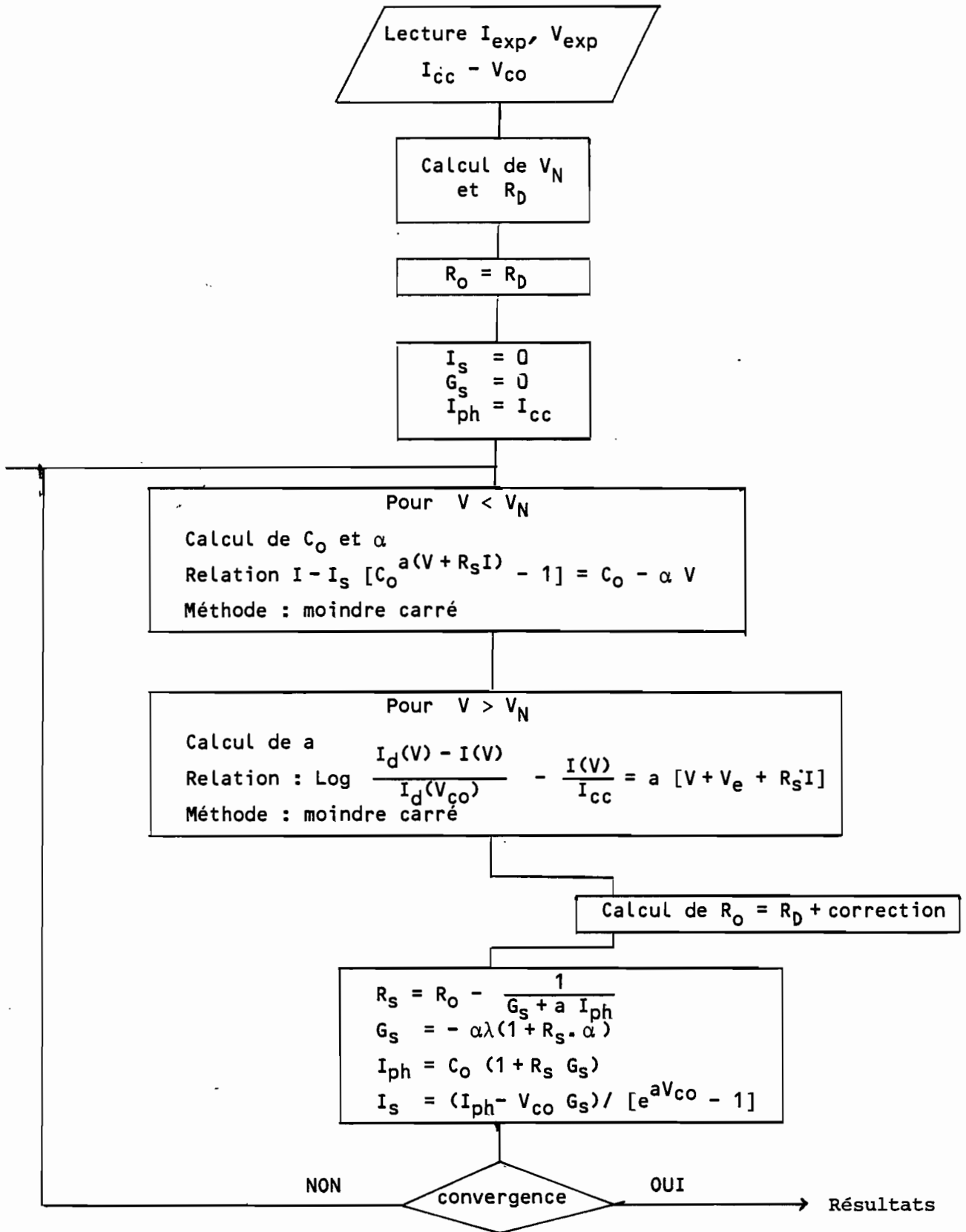
$$\frac{\Delta V}{\Delta I} \text{ et } \left( \frac{dV}{dI} \right)_{V=V_{CO}}$$

Pour cela on utilise un développement des exponentielles au voisinage de  $V_{CO}$  au troisième ordre.

Les fluctuations possibles de  $I$  pour les petites valeurs de  $V$  influent sur la valeur de  $\alpha$ . Si le calcul fournit une valeur de  $\alpha$  positive, conduisant à une résistance shunt négative et sans signification physique, cela veut dire que les erreurs expérimentales dans cette zone sont trop importantes pour que l'on puisse en déduire une valeur de  $R_{sh}$ . On prendra dans ce cas  $R_{sh} = \infty$

Nous avons appliqué cette méthode de calcul à trois cellules photovoltaïques. La première est une cellule idéale "ideacel" dont nous avons fixé les paramètres et calculé la caractéristique  $I/V$  qui sert de valeur expérimentale. La seconde est une cellule au silicium "étalon" dont la caractéristique expérimentale nous a été communiquée

Figure IV-2 - ORGANIGRAMME AJUSTLOG



par P. MIALHE |99| ainsi que les paramètres. La troisième est une cellule au silicium type BPX.46 dont la caractéristique expérimentale nous a été donnée par le fournisseur.

Les résultats des calculs, pour ces trois cellules sont rassemblés dans le tableau IV-1, le nombre de boucles nécessaires à l'ajustement étant dans chaque cas inférieur à 6. On peut constater sur le tableau et sur les courbes des figures IV-3, IV-4 et IV-5, la bonne concordance des résultats expérimentaux et calculés.

#### IV.2.4- LIMITE DE LA METHODE.

Pour tester la validité du programme et déterminer la précision nécessaire sur la caractéristique expérimentale, nous avons refait les mêmes calculs en partant de caractéristiques entachées d'erreur. Des erreurs sur  $I$ , de l'ordre de 1,2 et 3 %, ont été introduites sur la caractéristique de "idealcel" de façon aléatoire. Le tableau IV-3 donne les valeurs des paramètres obtenus dans les trois cas.

A la vue des résultats et des courbes des figures IV-6, IV-7, on se rend compte que la caractéristique expérimentale doit être connue avec une précision de l'ordre de 1 % pour avoir des valeurs convenables de  $n$  et  $I_s$ . Par contre, il faut une précision supérieure au voisinage de  $V_{CO}$  et de  $I_{CC}$  pour obtenir les bonnes valeurs de  $R_s$  et  $R_{sh}$ . (Dans les trois cas précédents, nous avons choisi volontairement de faibles erreurs au niveau de  $V_{CO}$  de telle sorte que  $R_s$  est voisin de la valeur de départ et  $R_{sh}$  assez éloigné de sa valeur réelle). On peut constater également que  $\Delta I_{ph} \sim \Delta I_{CC}$ .

Si l'on tente d'appliquer cette méthode de calcul à la caractéristique d'une cellule modélisable par un modèle à deux diodes on obtient un jeu de paramètres qui montrent, dans le cas où l'incertitude moyenne sur  $I$  est inférieure à 1 %, une valeur de  $R_s$  très faible ou négative (dans ce cas le programme choisi  $R_s = 0$ ). Ceci permet de diagnostiquer si le modèle choisi convient pour la cellule étudiée.

La figure IV-8 montre les résultats pour la cellule "D. Diode 50". On peut remarquer également que la cellule BPX.46 doit correspondre à un modèle à deux diodes.

En conclusion, cette méthode de calcul très rapide convient parfaitement pour des caractéristiques mesurées avec une incertitude inférieure à 1 %. Les anomalies quant aux valeurs de  $R_s$  peuvent servir d'indication sur la validité du modèle utilisé.

TABLEAU IV-1

IDEALCEL		ETALON		BPX.46
réel	calcul	Réf.(99)	calcul	calcul
n = 1.5	1.49 (0.2 %)	n = 1.337	1.331 (0.5 %)	1.339
$\Omega$ $R_s = 0.1$	0.101 (1 %)	$R_s = 0.19$	0.197 (4 %)	0.015
$\Omega$ $R_{sh} = 1000$	976.5 (3.5 %)	$R_{sh} = 187$	175 (6 %)	120.9
mA $I_{ph} = 700$	700.004		240.2	711.97
mA $I_s = 1.35 \times 10^{-4}$	1.26 (0.05 %) $\times 10^{-4}$	$I_s = 2.4 \times 10^{-3}$	2.28 (5 %) $\times 10^{-3}$	6.81 $\times 10^{-5}$

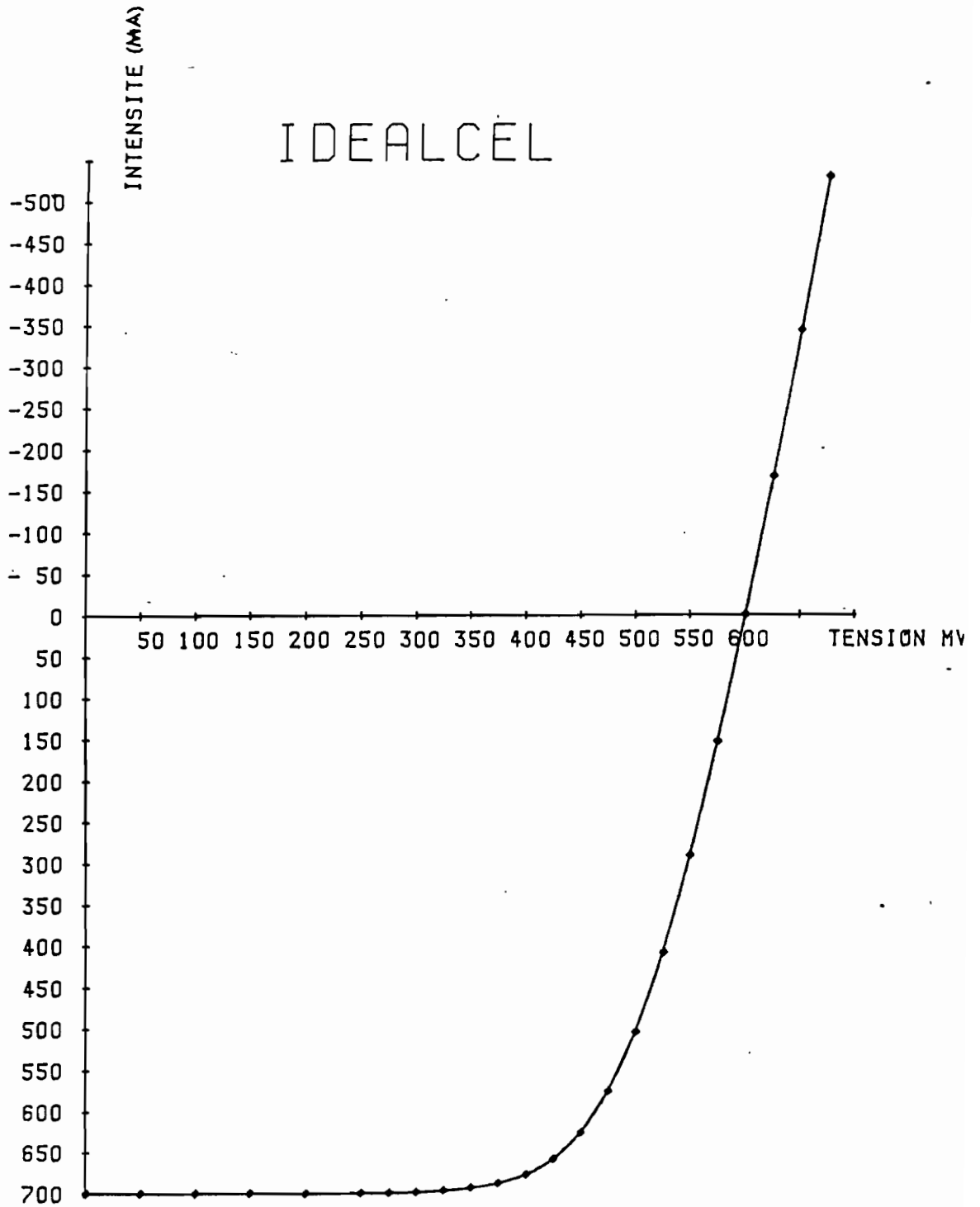


Fig-IV-3- Caractéristiques I-V (expérimentale et théorique) de la cellule idéale.

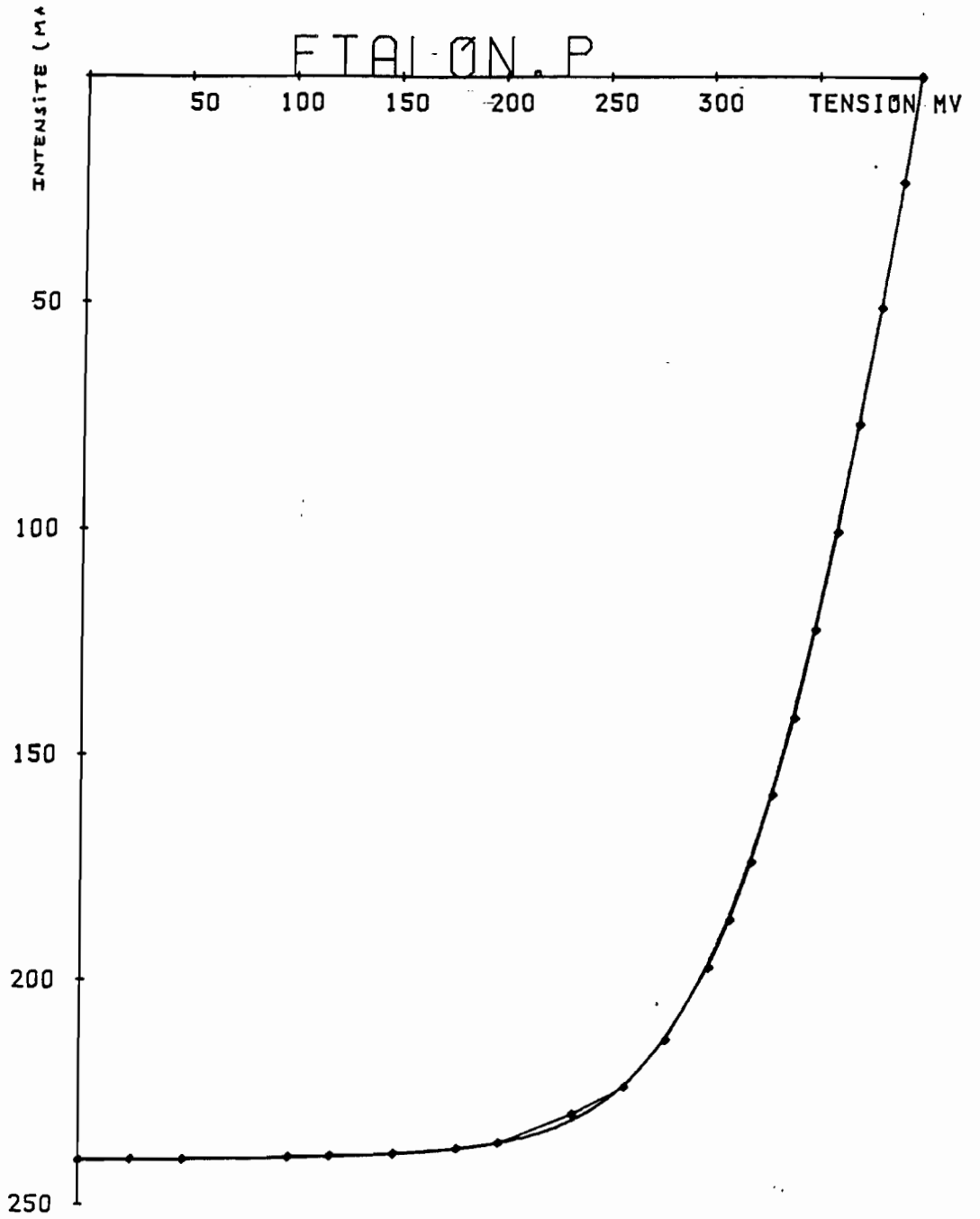


Fig-IV-4- Caractéristiques I-V expérimentale et théorique de la cellule "étalon"



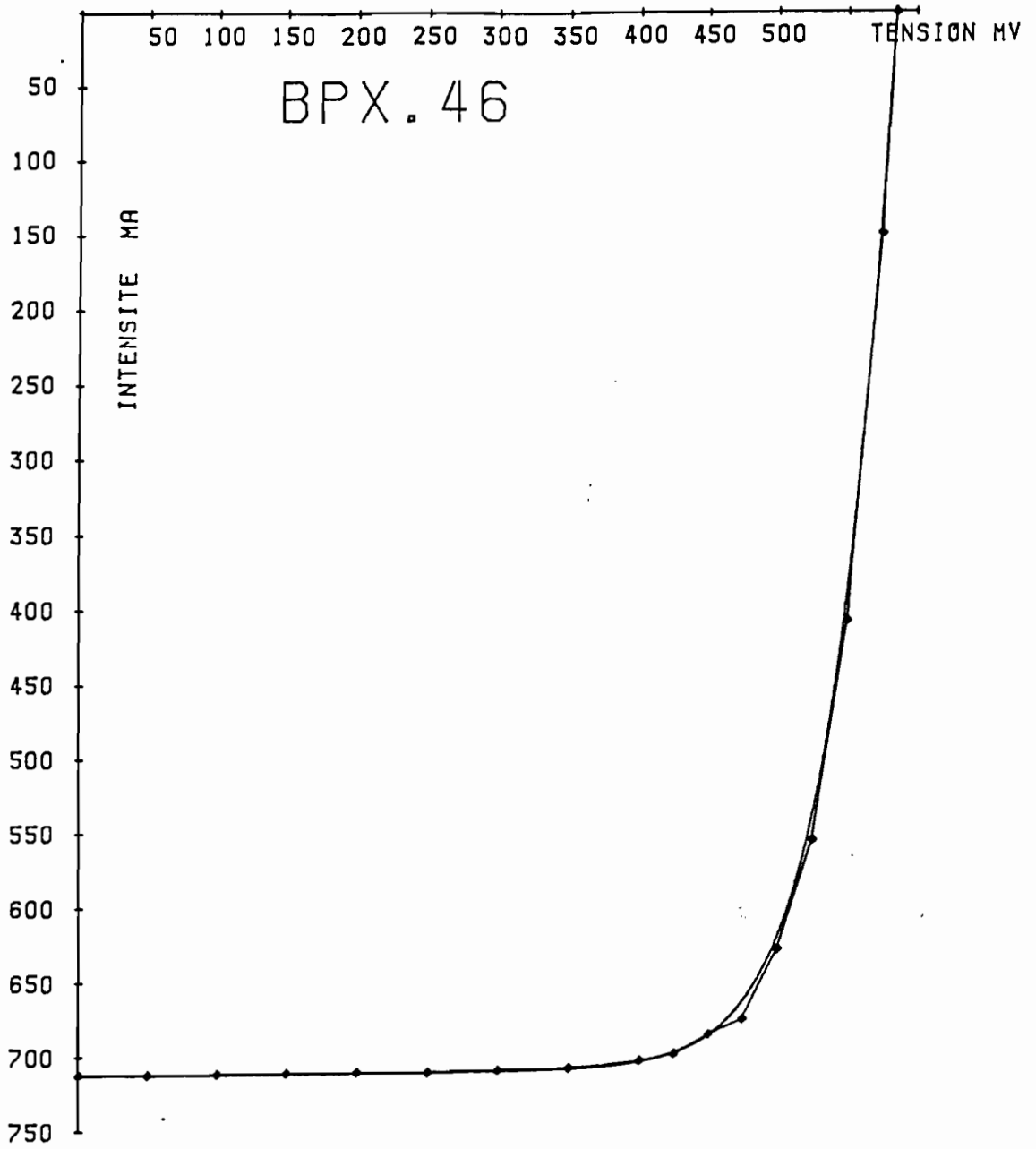


Fig-IV-5- Caractéristiques I-V expérimentale et théorique d'une cellule commerciale.

TABLEAU IV-2

IDEACEL	IDECEL1	IDECEL2	IDECEL3
n = 1.5	1.54	1.74	1.81
$\Omega$ $R_s = 0.1$	0.100	0.09	0.09
$\Omega$ $R_{sh} = 1000$	610	***	***
mA $I_{ph} = 700$	699.7	690	692
$10^{-4}$ mA $I_s = 1.35$	1.41	1.31	2

\*\*\* non calculable

TABLEAU IV-3

IDEALCEL	IDEALCEL calculé	IDECEL 1	IDECEL 2	IDECEL 3	B.P.X. 46	D. DIODE 50
$n = 1,5$	$1,51 < n < 1.511$	$1.508 < n < 1.54$	$1.57 < n < 1.74$	$1.49 < n < 1.66$	$1.39 < n < 1.60$	$1.062 < n < 1.269$
$R_S = 0,1 \Omega$	$0.097 < R_S < 0.099 \Omega$	$0.096 < R_S < 0.099 \Omega$	$0.086 < R_S < 0.094$	$0.092 < R_S < 0.099 \Omega$	0	0
$R_{Sh} = 1000 \Omega$	$961.44 \Omega (\bar{\gamma})$	non calculable $\infty$	$\infty$	$\infty$	$100 \Omega (\bar{\gamma})$	$949,6 \Omega (\bar{\gamma})$
$I_{ph} = 700 \text{ mA}$	$699.969 < I_{ph} < 700.00 \text{ mA}$	$699.2 < I_{ph} < 699.8 \text{ mA}$	$688 < I_{ph} < 699 \text{ mA}$	$689 < I_{ph} < 699 \text{ mA}$	$\sim 712 \text{ mA}$	$699.8 < I_{ph} < 699.9 \text{ mA}$
$I_S = 1.35 \cdot 10^{-4} \text{ mA}$	$1.49 < I_S < 1.51 \cdot 10^{-4} \text{ mA}$	$1.46 < I_S < 2.04 \cdot 10^{-4} \text{ mA}$	$2.75 < I_S < 11.23 \cdot 10^{-4} \text{ mA}$	$1.22 < I_S < 6.2 \cdot 10^{-4} \text{ mA}$	$6.16 < I_S < 55.2 \cdot 10^{-5} \text{ mA}$	$1.17 < I_S < 21.7 \cdot 10^{-4} \text{ mA}$

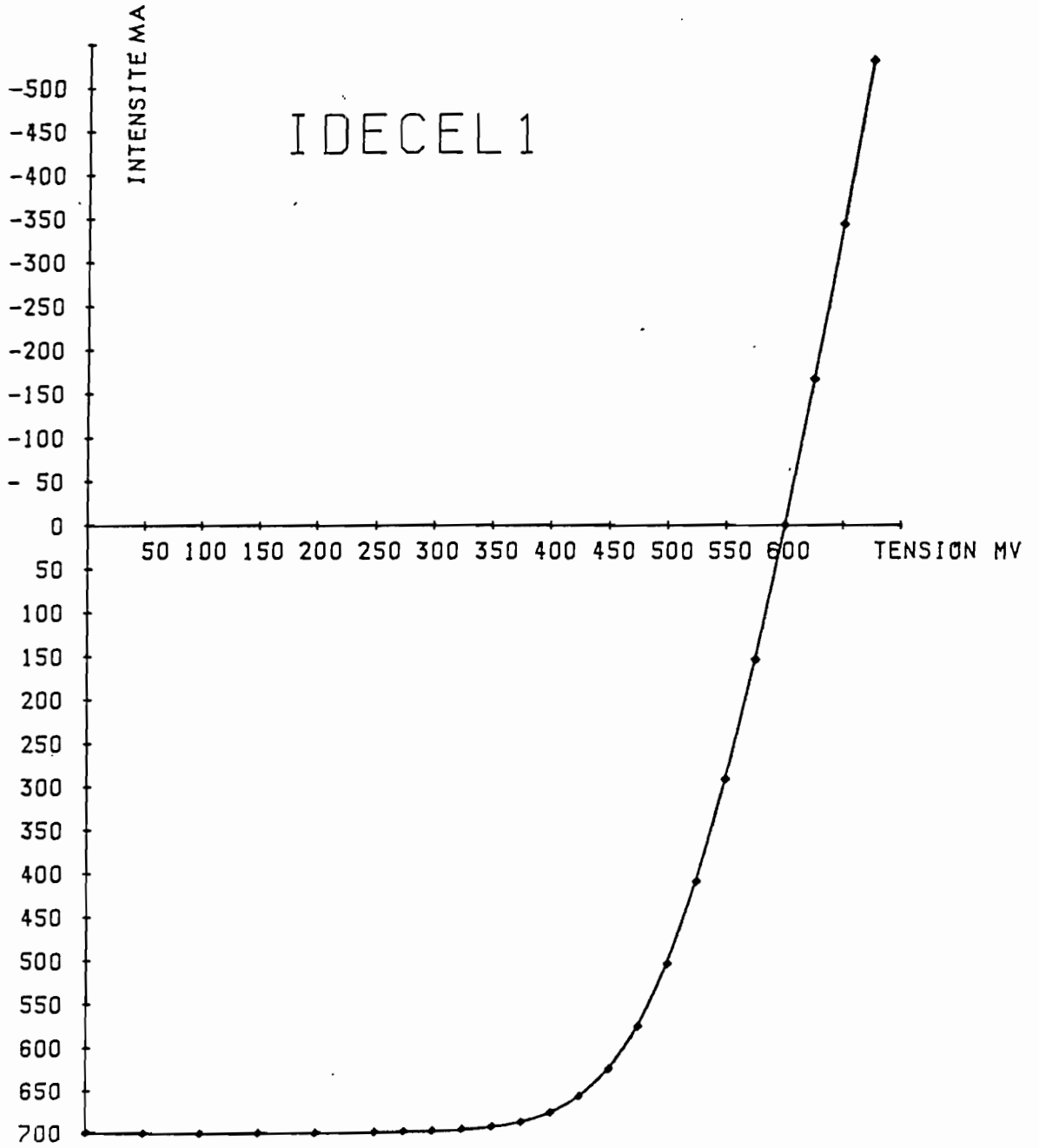


Fig-IV-6- Influence des Incertitudes expérimentales sur le calcul des paramètres (1%).

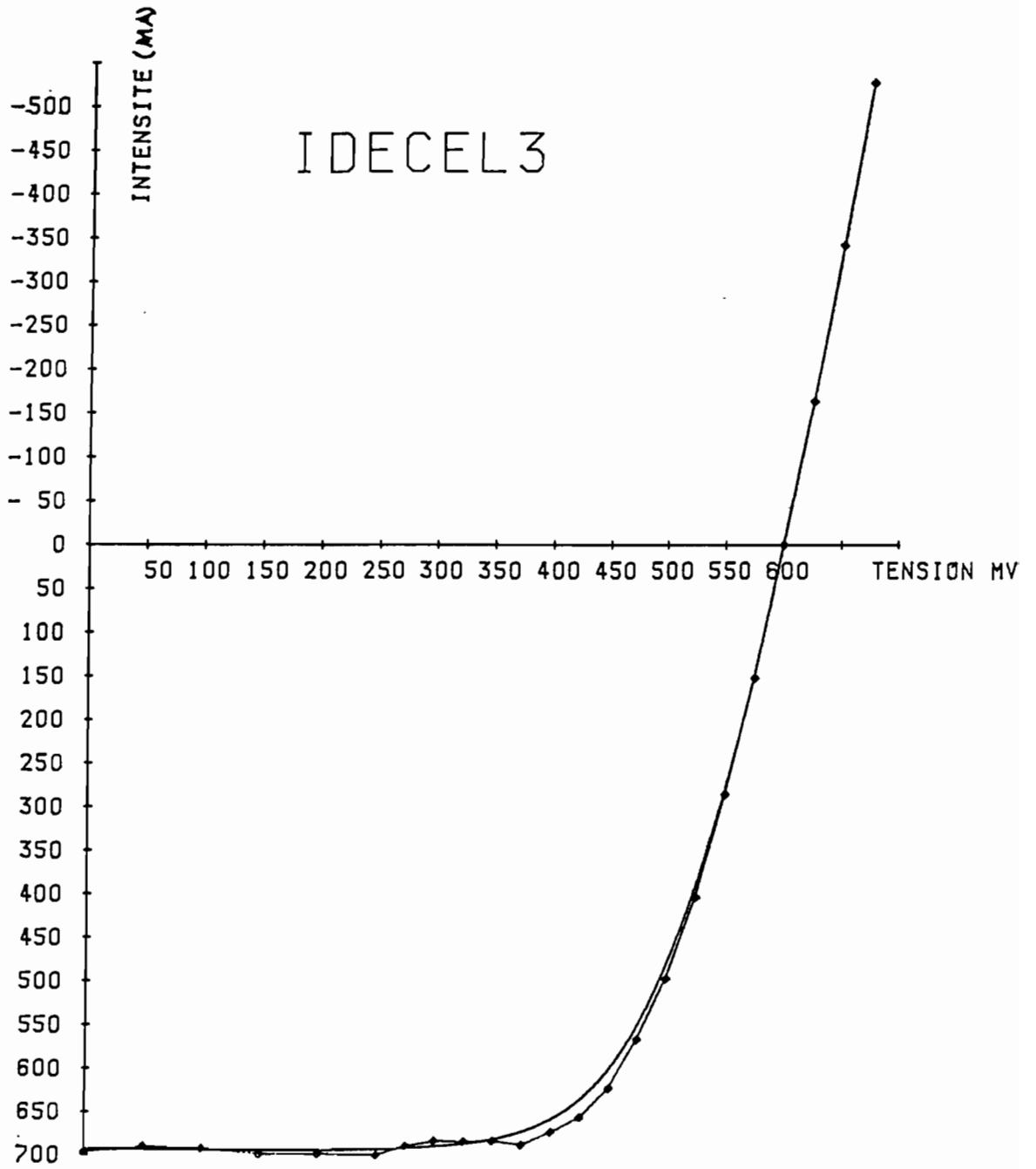


Fig-IV-7- Influence des Incertitudes expérimentales sur le calcul des paramètres (3%).

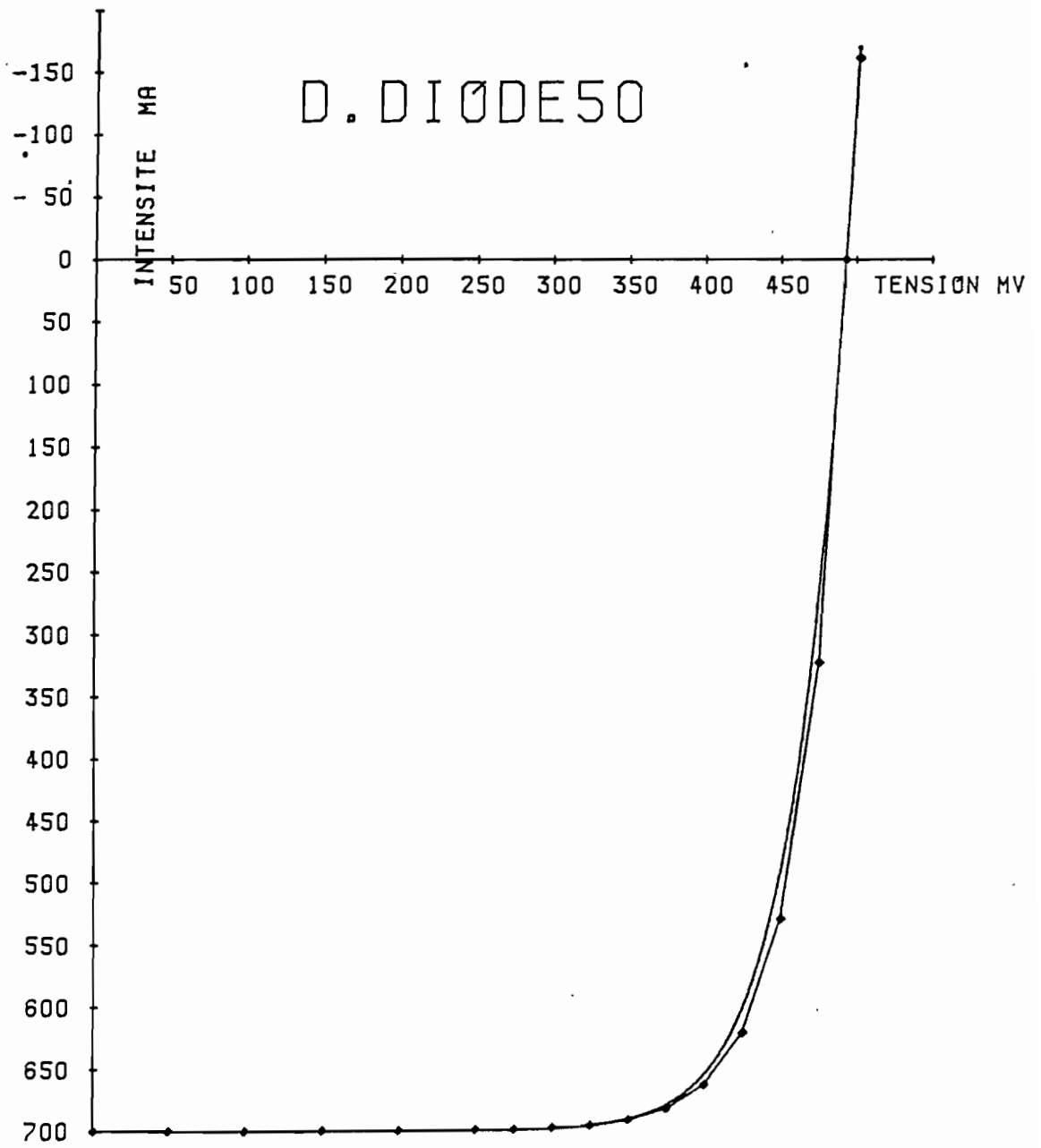


Fig-IV-8- Caractéristiques I-V expérimentale et théorique d'une cellule modelisable par une double diode.

y	Référence	Méthode de Mme PEROTIN					Notre méthode					V <sub>co</sub> (mV)	I <sub>cc</sub> (mA)	η (%)
		I <sub>ph</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	I <sub>s</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	a(V <sup>-1</sup> )	R <sub>s</sub> (Ω)	G(Ω <sup>-1</sup> )	I <sub>ph</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	I <sub>s</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	a(V <sup>-1</sup> )	R <sub>s</sub> (Ω)	G(Ω <sup>-1</sup> )			
0,00	13C262	8,1	2.10 <sup>-5</sup>	13,6	10	1,3.10 <sup>-3</sup>	8,5	1,5.10 <sup>-7</sup>	24	13,7	3,5.10 <sup>-3</sup>	435	8	1,6
	17C208	12,3	3,2.10 <sup>-7</sup>	23,6	7	5,6.10 <sup>-3</sup>	12,3	7,6.10 <sup>-7</sup>	21,7	5	4,4.10 <sup>-3</sup>	440	12	2,7
	7C234	10,2	4,7.10 <sup>-8</sup>	28,4	13	7,6.10 <sup>-3</sup>	10,1	1,5.10 <sup>-7</sup>	25,4	14,7	6,8.10 <sup>-3</sup>	425	9	1,6
	6C250	14,6	2.10 <sup>-5</sup>	15	1,2	7.10 <sup>-3</sup>	15,2	3,4.10 <sup>-5</sup>	14	1,2	6,8.10 <sup>-3</sup>	420	15	3
0,05	16C251	10	2,4.10 <sup>-6</sup>	18,24	0,7	7,15.10 <sup>-3</sup>						435	10,25	2,1
	17C251	11,2	2,4.10 <sup>-6</sup>	17,6	1,1	8,2.10 <sup>-3</sup>	11	3.10 <sup>-5</sup>	12,35	0	5,9.10 <sup>-3</sup>	455	11	2,5
0,10	7C261	10,4	1.10 <sup>-7</sup>	24	2,6	3,3.10 <sup>-3</sup>	10,3	4.10 <sup>-7</sup>	20,5	2	3,6.10 <sup>-3</sup>	485	10,25	3
	13C261	5,8	4.10 <sup>-6</sup>	14,6	13,6	6.10 <sup>-3</sup>	5,5	1,6.10 <sup>-7</sup>	23	31	3,3.10 <sup>-3</sup>	440	5	1
	13C170	8,6	6.10 <sup>-5</sup>	12	4,8	6.10 <sup>-3</sup>						400	8,25	1,5
0,12	3C229	8,2	4.10 <sup>-5</sup>	11,1	0	4,6.10 <sup>-3</sup>	8	3,35.10 <sup>-5</sup>	11,6	0	4.10 <sup>-3</sup>	450	8	1,8
	14C229	5,3	2,6.10 <sup>-5</sup>	12,8	2,9	3,5.10 <sup>-3</sup>	5,5	4,3.10 <sup>-7</sup>	23	12,15	3,5.10 <sup>-3</sup>	400	5,25	1
	24C229	7,3	1,5.10 <sup>-8</sup>	27,3	4	2,1.10 <sup>-3</sup>						475	7,25	2
0,15	10C214	6,3	1.10 <sup>-8</sup>	27,5	21,5	4,5.10 <sup>-3</sup>						475	5	1,6
	15C214	6,8	7,5.10 <sup>-5</sup>	8,5	5,3	5,6.10 <sup>-3</sup>	7,1	9,8.10 <sup>-5</sup>	8,4	10,6	3.10 <sup>-3</sup>	475	6,75	1,6

TABLEAU IV-4

IV.2.5- METHODE DES DEUX ENVELOPPES. (Programme BIGRAPHE)

CHARLES et al. [96] ont montré que l'on pouvait exprimer tous les paramètres d'une cellule photovoltaïque en fonction de  $a$  et de quatre valeurs expérimentales  $I_{CC}$ ,  $V_{CO}$ ,  $R_0 = -(\frac{dV}{dI})_{V=V_{CO}}$  et  $\gamma = (\frac{dI}{dV})_{I=I_{CC}}$ .

En faisant un certain nombre d'approximations, on obtient :

$$R_S = R_0 - \frac{1}{a I_{CC}}$$

$$G_S = - \frac{\gamma}{1 + R_S \gamma}$$

$$I_{ph} = I_{CC} (1 + R_S \gamma)$$

$$I_S = \frac{I_{ph} - V_{CO} G_S}{\exp(a V_{CO}) - 1}$$

On peut donc à partir de ces expressions, et en faisant croître  $a$ , à partir de 1, trouver une courbe théorique telle que  $I_{cal}$  soit toujours supérieur à  $I_{exp}$  (enveloppe supérieure); de même en faisant décroître  $a$  à partir d'une valeur déterminée (2 en général) on peut trouver une enveloppe inférieure telle que  $I_{cal} < I_{exp}$ .

Cette méthode permet d'obtenir certains paramètres même s'il y a des fluctuations au voisinage de  $V_{CO}$  et  $I_{CC}$ .

Au voisinage de  $V_{CO}$  on calcule deux valeurs extrêmes de  $R_0$ ,  $R_a$  et  $R_b$ , telle que  $R_a < R_b$ , en utilisant  $-\Delta V/\Delta I$ .

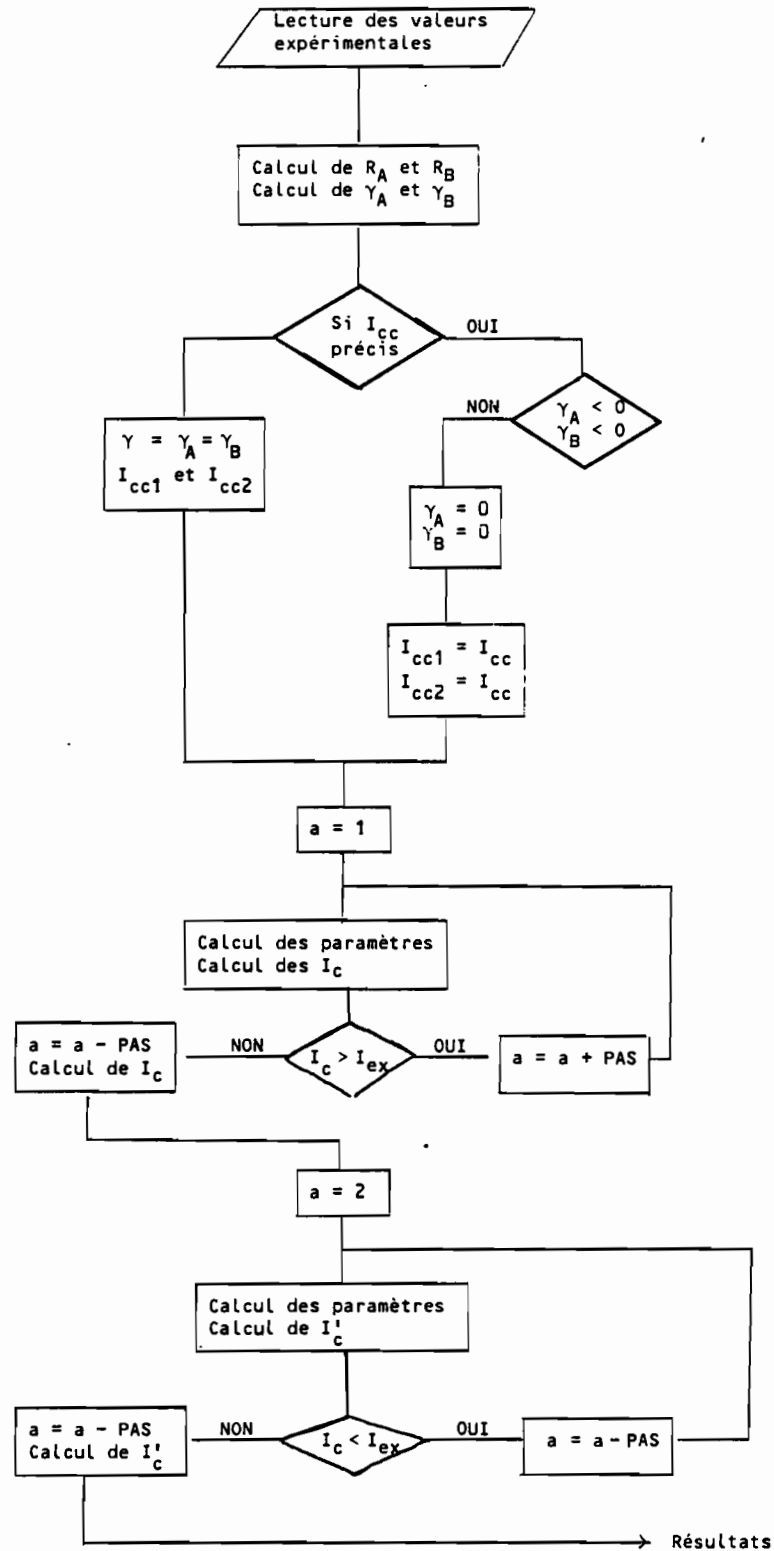
De même au voisinage de  $I_{CC}$  on détermine deux valeurs extrêmes de  $\gamma$ ,  $\gamma_A$  et  $\gamma_B$  avec  $\gamma_A > \gamma_B$ , si  $I_{CC}$  est connu avec une grande précision. Si la valeur de  $I_{CC}$  n'est pas très sûre, on calcule une valeur moyenne de  $\bar{\gamma}$  par une méthode de régression linéaire et compte tenu des fluctuations on déduit deux valeurs extrêmes de  $I_{CC}$  que l'on note  $I_{CC1}$  et  $I_{CC2}$ .

Si les valeurs de  $\gamma$  sont positives, on prendra encore  $G_S = 0$ .

Partant de l'ensemble  $V_{CO}$ ,  $I_{CC1}$  (ou  $I_{CC}$ ),  $\gamma$  (ou  $\gamma_A$ ), et  $R_a$ , on calcule l'enveloppe supérieure en imposant seulement  $I_{cal} > I_{exp} \pm \Delta E_{exp}$ . De même, pour l'enveloppe inférieure en partant de l'autre jeu de valeurs.



Figure IV-9 - Organigramme BIGRAPHE



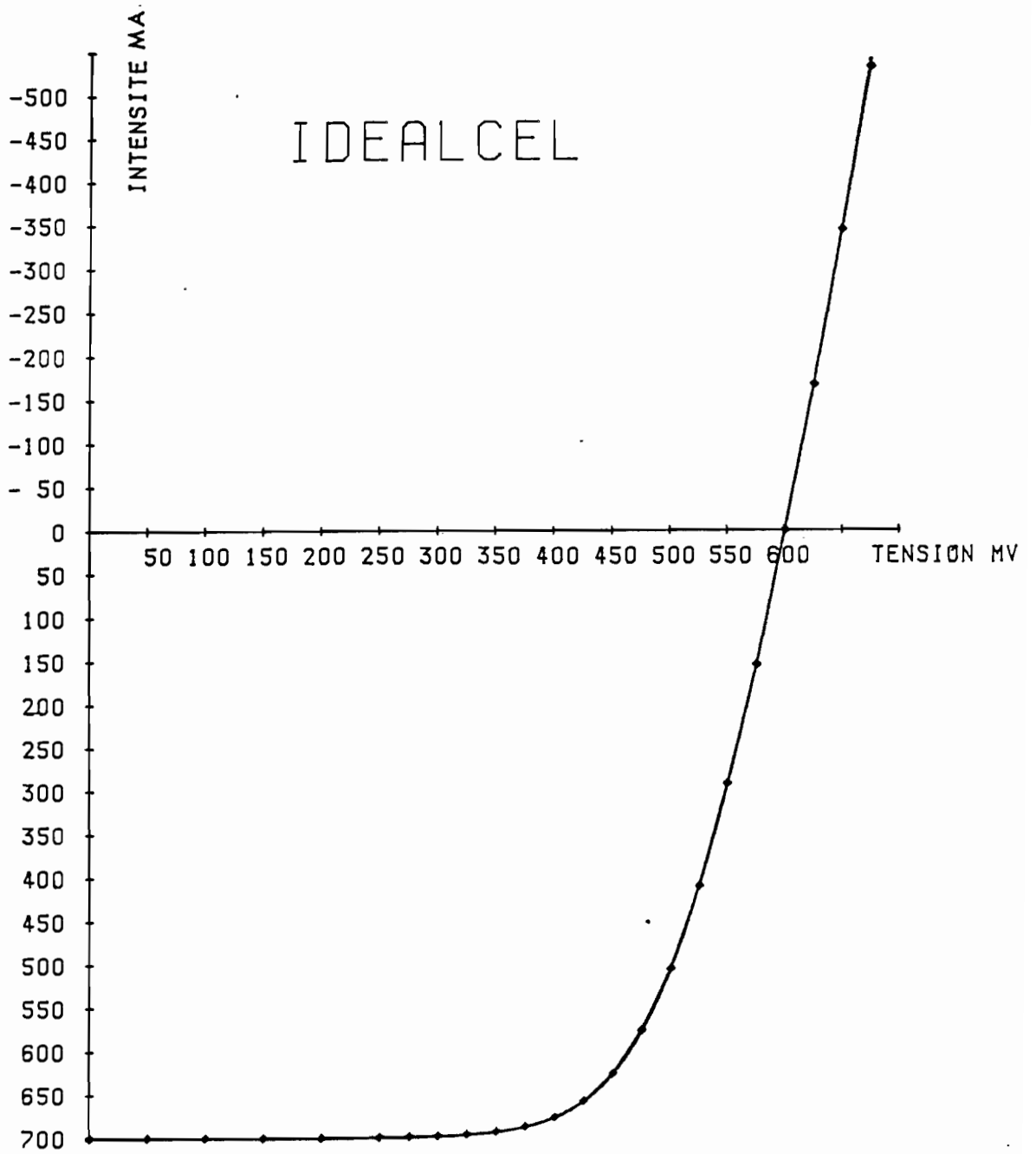


Fig-IV-10- Caractéristiques I-V expérimentale et théorique de la cellule idéale (programme "Bigraphe").

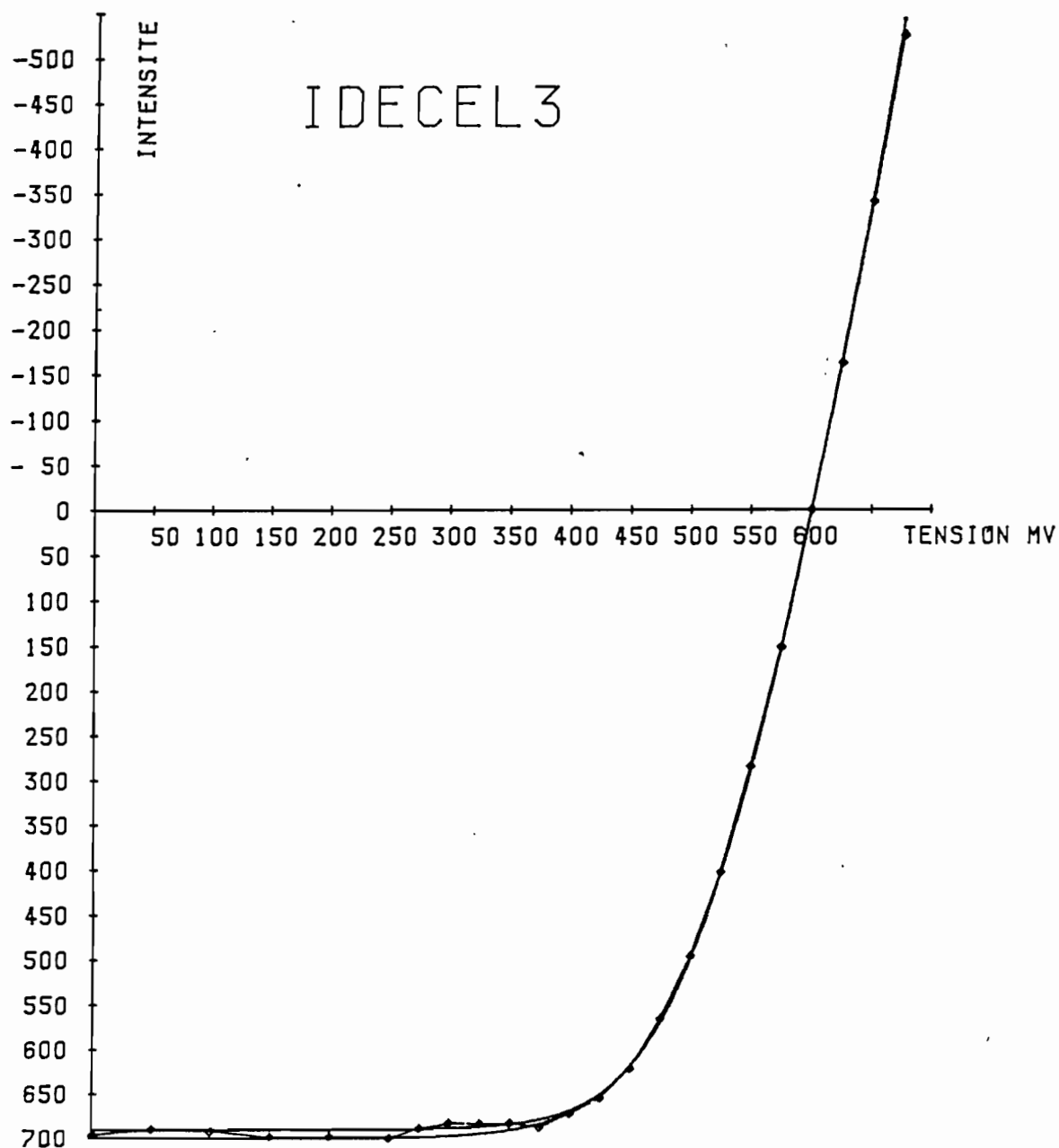


Fig-IV-11- Influence des Incertitudes expérimentales sur la détermination des paramètres (programme "Bigraphe").

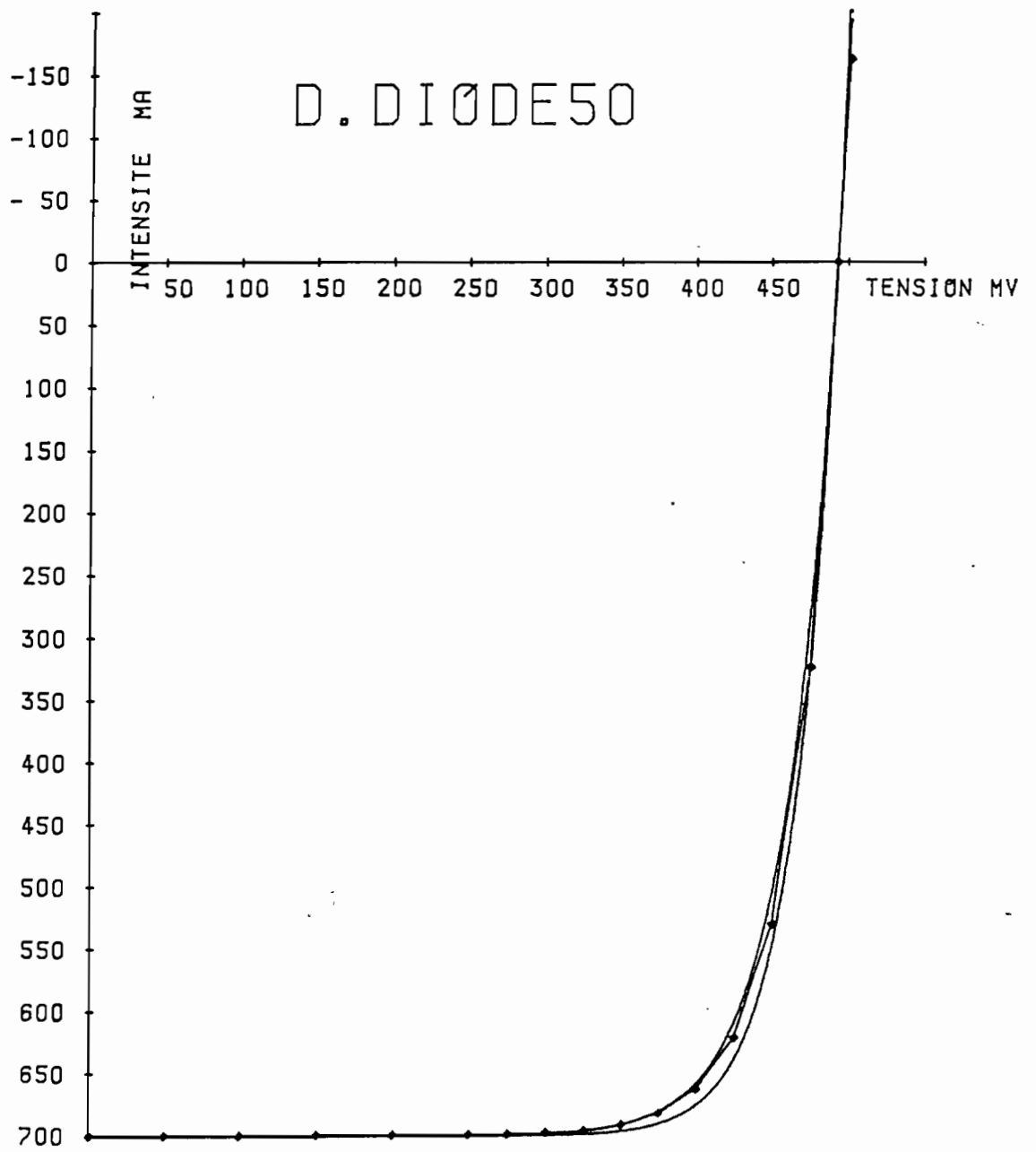


Fig-IV-12- Caractéristiques  $I-V$  expérimentale et théorique d'une cellule modelisable par une double diode (programme "Bigraphe").

Les résultats pour les cellules étudiées précédemment sont regroupés dans le tableau IV-3 et les figures IV-10, IV-11, IV-12. On remarque que cette méthode permet d'obtenir des valeurs plus précises de  $n$  dans le cas où l'incertitude expérimentale est voisine de 3 % (de même pour  $I_S$ ).

Pour la cellule "D. Diode 50", et la cellule BPX.46, on retrouve encore des valeurs de  $R_S$  négatives ou nulles, ce qui permet encore d'affirmer que le modèle n'est pas applicable dans ce cas compte tenu de la précision des mesures autour de  $V_{CO}$ .

#### IV.3- PARAMETRES DES CELLULES FABRIQUEES ET EVOLUTION EN FONCTION DU POURCENTAGE DE ZINC.

Le calcul des paramètres des cellules a été effectué avec notre programme "AJUSTLOG", avec un microordinateur APPLE II d'une part, et suivant la méthode de Mme PEROTIN, avec le calculateur MP d'autre part. Dans les deux cas, nous obtenons un bon accord entre les paramètres calculés par l'une ou l'autre méthode et entre les courbes expérimentale et théorique (Fig. IV-13 et IV-14).

Le tableau IV-4 donne les valeurs calculées des paramètres des cellules performantes. Ceci est d'autant mieux vérifié lorsque les caractéristiques présentent un bon facteur de forme (Fig. IV-15 et IV-16).

Parmi les cellules étudiées, certaines présentent des valeurs de résistance série anormalement faibles. Elles devraient donc être calculées par un modèle à double diode.

Les cellules les plus performantes correspondent à des valeurs types des paramètres, suivantes :

Y (%)	$V_{CO}$ (mV)	$I_{ph}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$I_S$ (A/cm <sup>2</sup> )	n	$R_S$ ( $\Omega$ )	$R_{Sn}$ ( $\Omega$ )	n (%)
0	420	14,6	$2 \cdot 10^{-5}$	2,5	1,2	140	3
5	460	11,2	$2 \cdot 10^{-6}$	2,1	1,1	120	2,5
10	470	10,4	$10^{-7}$	1,6	2,6	300	3
12	475	7,3	$1,5 \cdot 10^{-8}$	1,4	4	435	2
15	475	6,3	$10^{-8}$	1,4	21,5	220	1,6

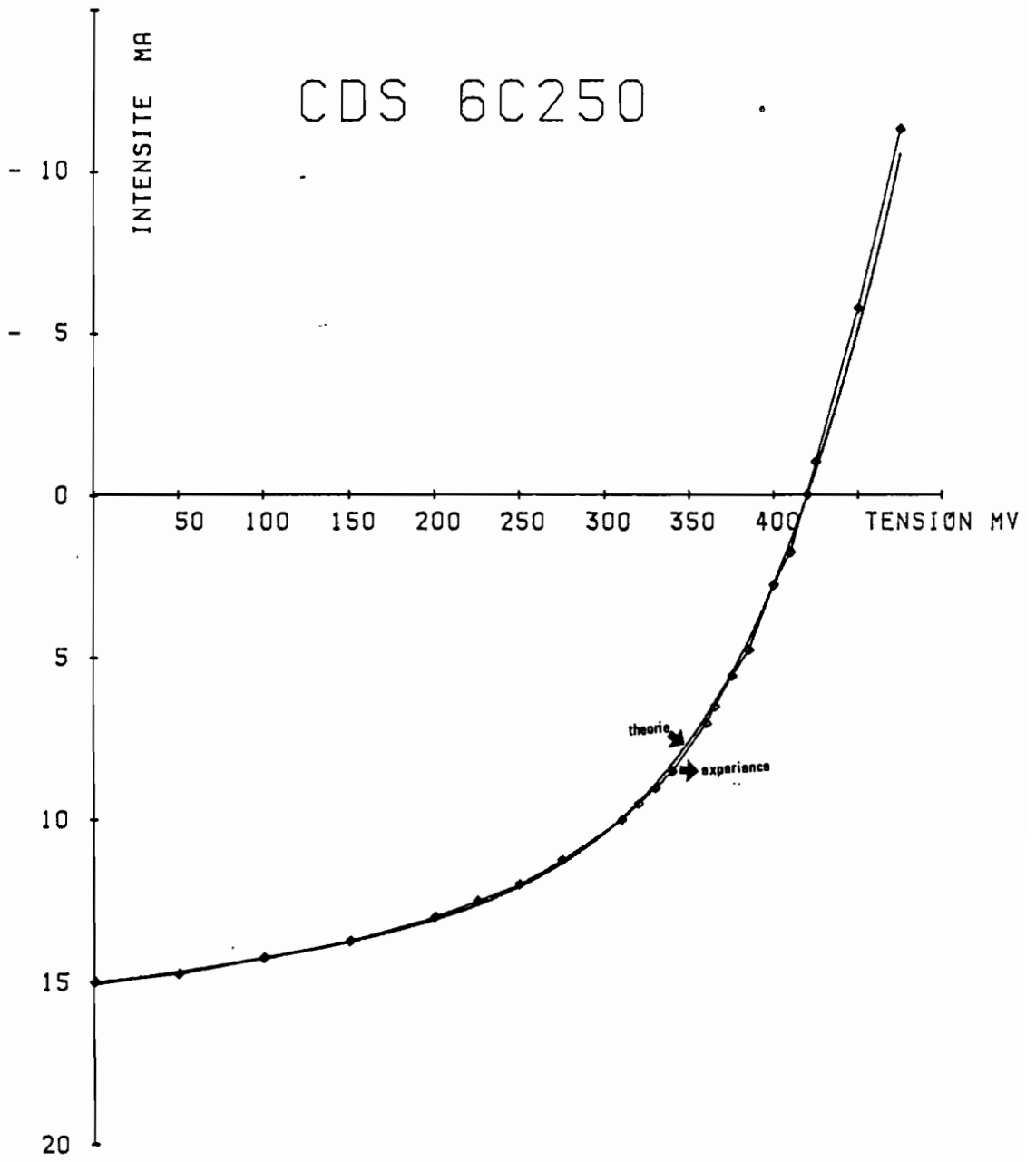


Fig-IV-13- Accord entre théorie et expérience sur la caractéristique L- $\gamma$

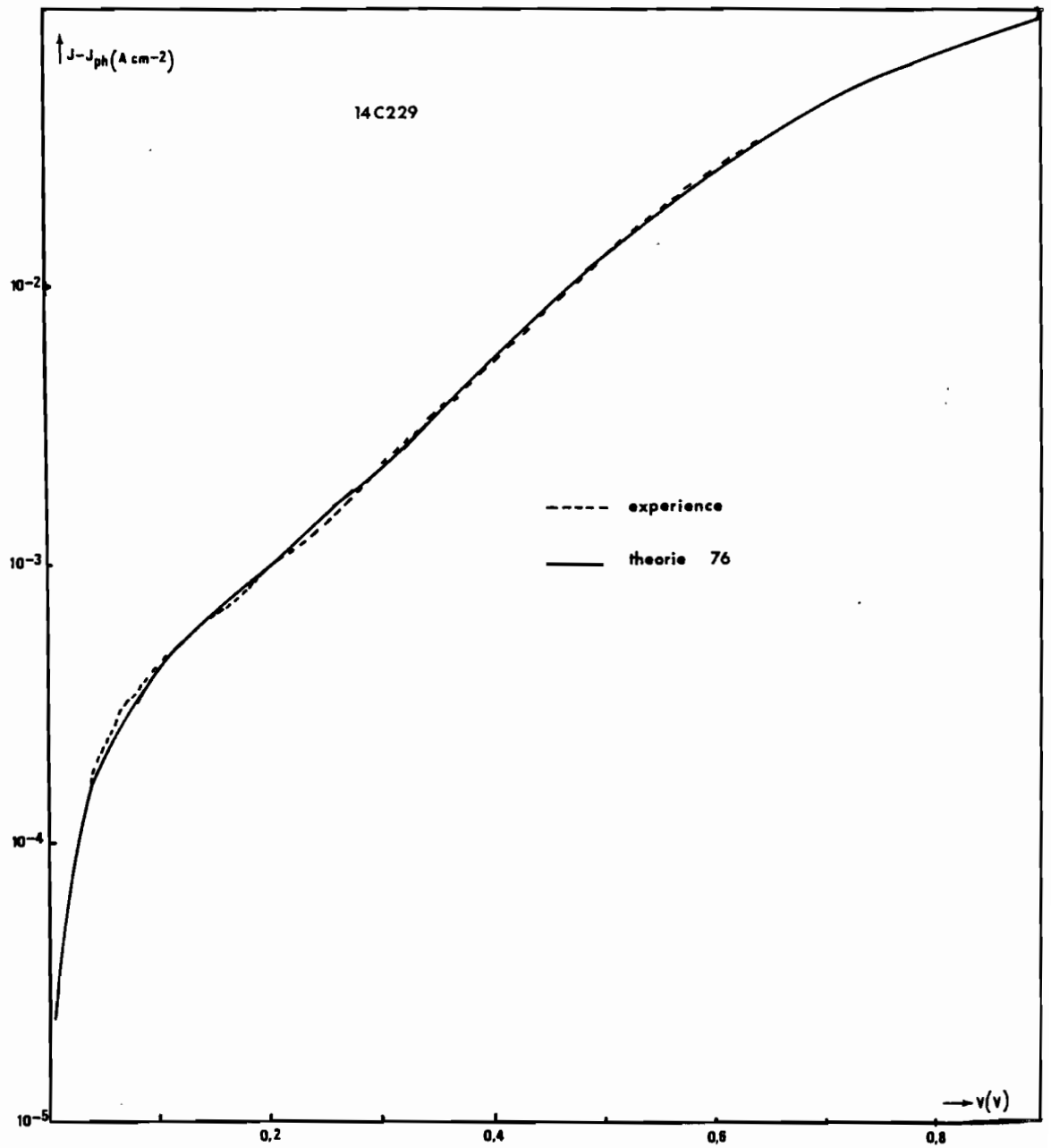


Fig-IV-14- Accord théorie expérience sur la caractéristique I-V semi-logarithmique.

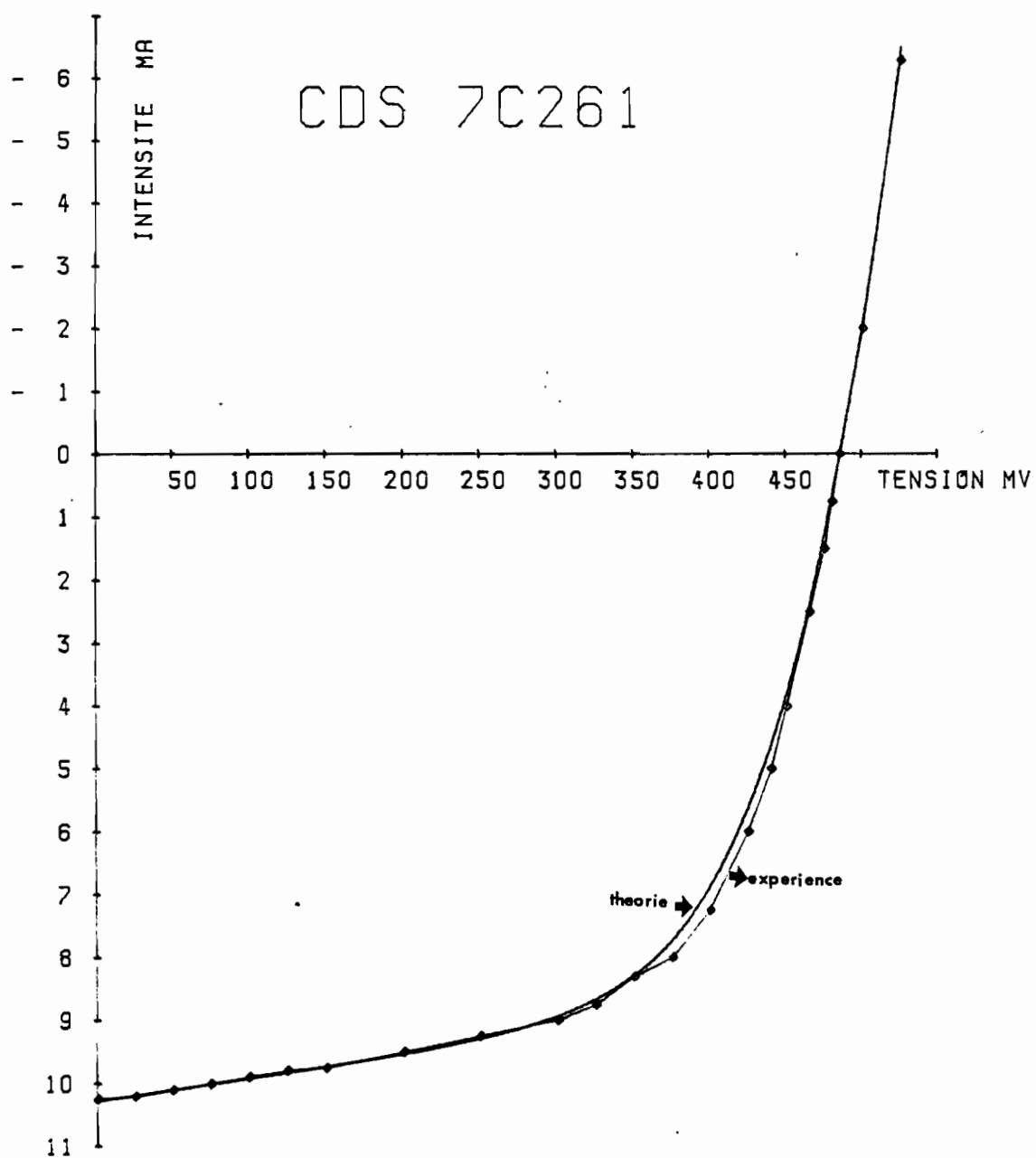


Fig-IV-15- a- Ajustement entre les courbes théorique et expérimentale (programme "Ajustlog").



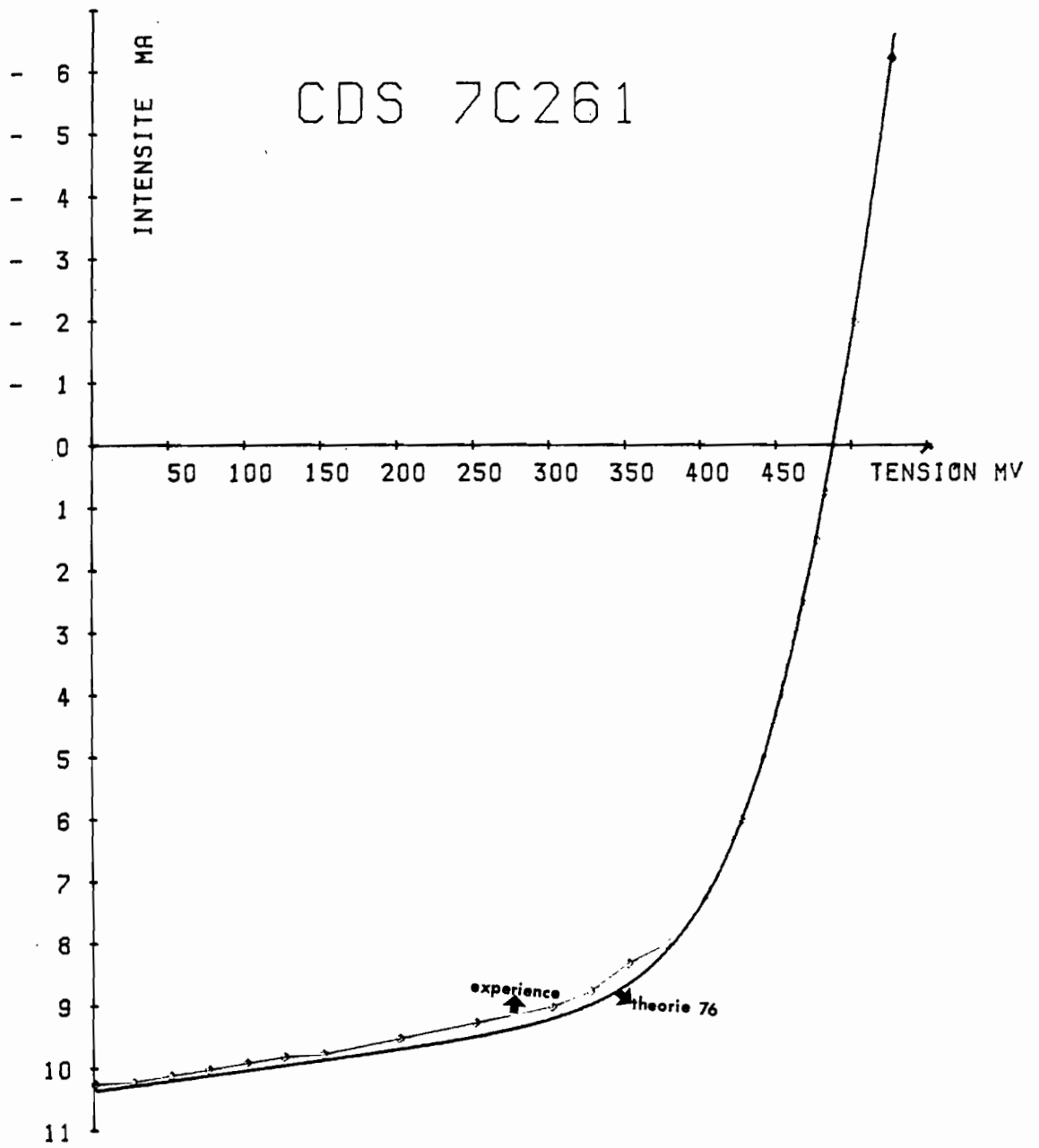


Fig-IV-15-b- Ajustement entre courbes théorique et expérimentale (calcul. réf.76).

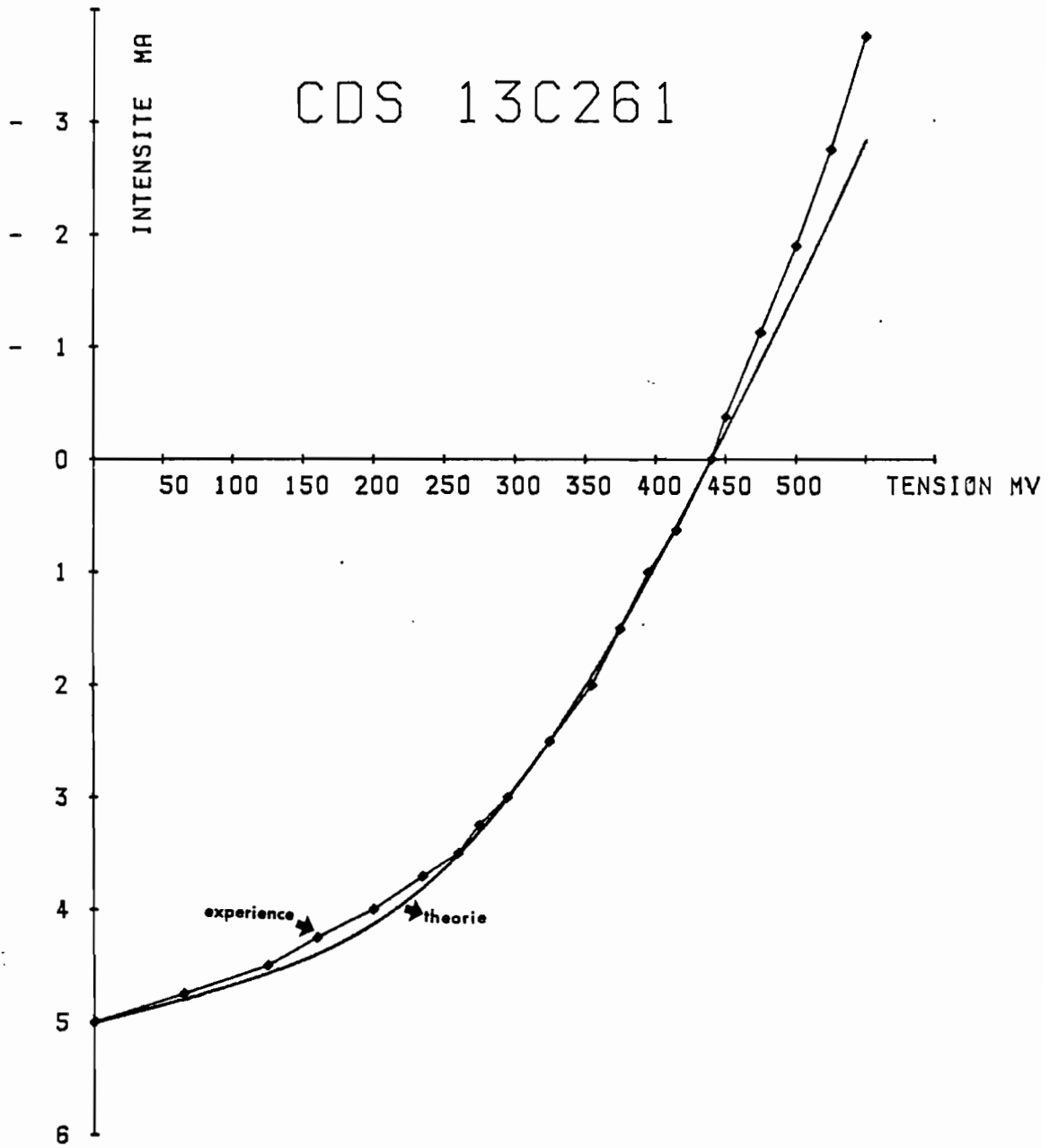


Fig-IV-16-a- Ajustement entre courbesthéorique et expérimentale (programme ajustlog).

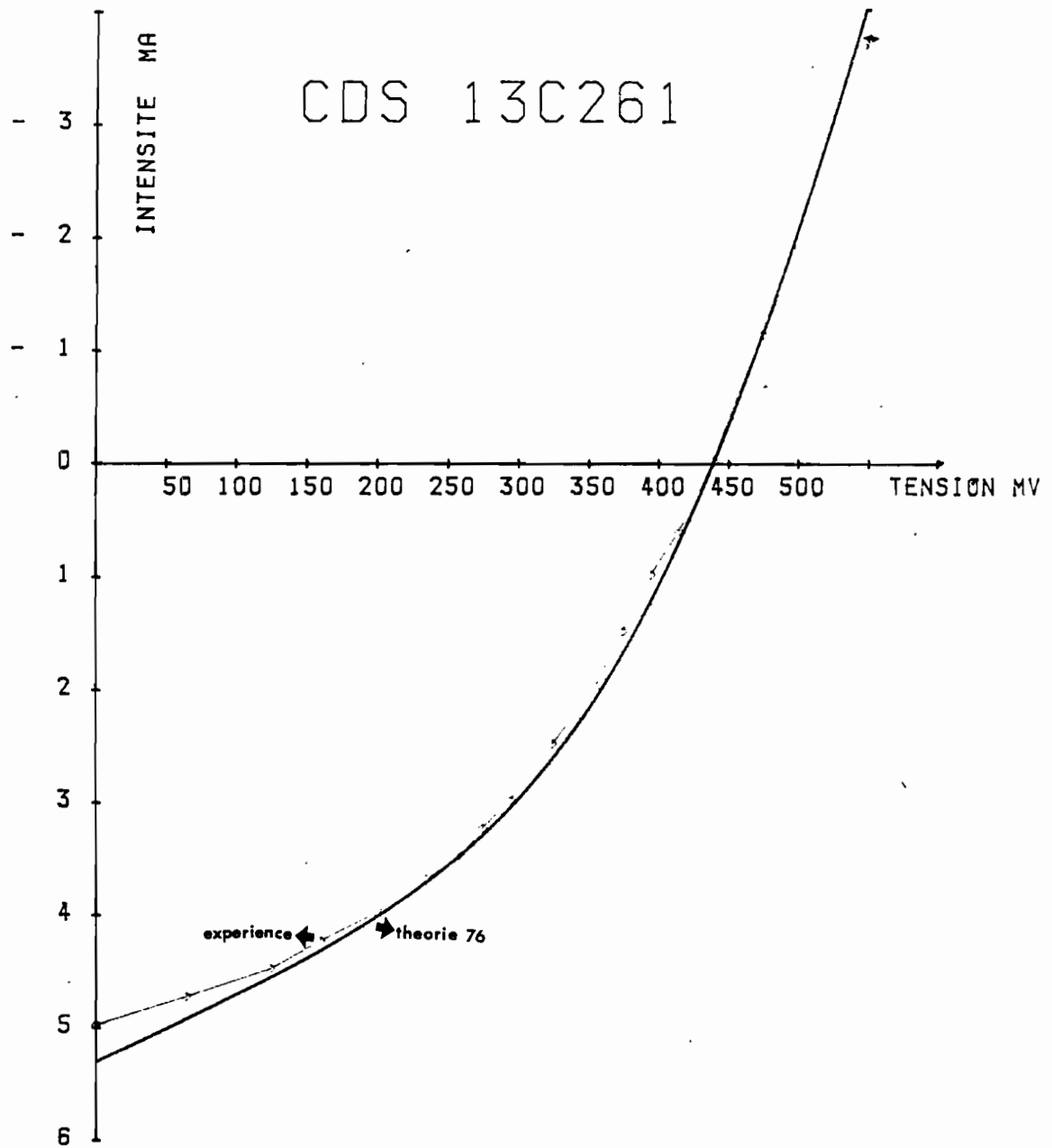


Fig-IV-16-b- Ajustement entre courbesthéorique et expérimentale (calcul.réf.76).

Nous rappelons que ces cellules ont été fabriquées par voie sèche, en évaporant  $0,7 \mu\text{m}$  de  $\text{CuCl}$  à une vitesse de l'ordre de  $0,05 \mu\text{m}/\text{mn}$ . La température et la durée de la réaction d'échange d'ions correspondent aux valeurs optimales déduites des courbes des figures indiquées dans le chapitre précédent.

Nous constatons comme la plupart des auteurs, que la tension de circuit ouvert augmente avec le pourcentage de zinc et corrélativement le courant de court-circuit diminue. Cependant nos valeurs de la tension de circuit ouvert tendent dans notre cas à stagner lorsque  $y > 0,10$ .

On peut expliquer ce fait en considérant l'expression suivante, qui donne la tension de circuit ouvert :

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \text{Log} \left( \frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right)$$

que l'on peut réécrire plus simplement :

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \text{Log} \frac{I_{ph}}{I_s}$$

On constate en effet que pour les pourcentages de zinc compris entre 0 et 10 %, on obtient un gain d'un ordre de grandeur sur la valeur de  $I_s$  et le photocourant diminue très peu d'où une assez forte augmentation de la tension de circuit ouvert. Alors que pour  $y > 0,10$ ,  $I_s$  ne diminue pas beaucoup alors que  $I_{ph}$  continue de décroître, de sorte que le rapport  $I_{ph}/I_s$  est presque constant.

La variation de la résistance série va dans le sens croissant avec le pourcentage de zinc, ce qui est conforme à l'évolution des résistivités du matériau en fonction du pourcentage de zinc. Nous notons que pour les forts pourcentages de zinc la valeur trop élevée de la résistance série entraîne une dégradation de la qualité de la diode. En effet, une valeur élevée de la résistance série se traduit par un mauvais facteur de forme et en conséquence un rendement plus faible. Il est donc nécessaire de ne pas dépasser un certain pourcentage de zinc pour obtenir des cellules de rendement convenable, ou de doper la couche  $\text{CdZnS}$ .

L'évolution des rendements en fonction du pourcentage de zinc indique que la valeur optimale de ce dernier doit se situer, pour les couches non dopées, aux environs de 5 %, donc très en deçà des valeurs théoriques conduisant à l'accord des paramètres de réseau et des affinités électroniques.

Ainsi, nous avons réalisé une jonction  $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{S}/\text{Cu}_2\text{S}$

à partir d'une épaisseur évaporée de CuCl plus faible (0,45  $\mu\text{m}$ ) qui suivant les travaux de KAKA [23] donne une épaisseur de l'ordre de 0,3  $\mu\text{m}$  de  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Après recuit cette cellule, dont la caractéristique I-V à l'ambiante est donnée figure IV-17, nous avons obtenu un rendement de 4 %, se traduisant par une augmentation du  $V_{\text{co}}$  à 500 mV et une densité de photocourant de 14,5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Les paramètres de cette cellule sont :

Réf.	$\gamma$	$V_{\text{co}}$ (mV)	$I_{\text{cc}}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$I_{\text{S}}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	a	$R_{\text{S}}$ $\Omega$	$R_{\text{sh}}$ $\Omega$	$\eta$ %
11C251	0.05	500	14,5	$6 \cdot 10^{-9}$	28	6,20	220	4

\* \*  
\*

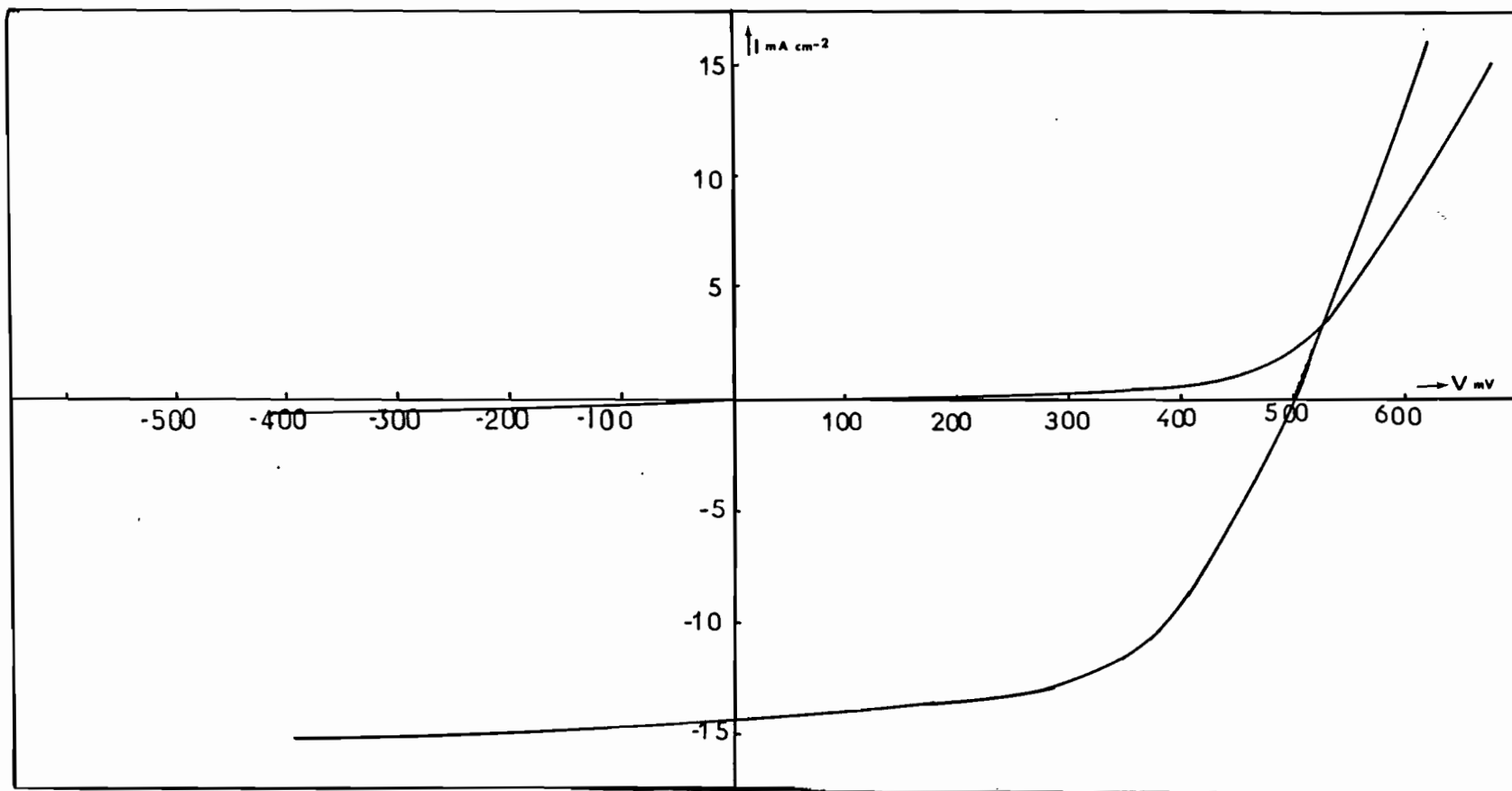


Fig-IV-17- Caractéristique I-V à l'obscurité et sous éclaircissement à la température ambiante de la cellule 11C 251 ( $\gamma = 0,05$ ).

CHAPITRE V

METHODES EXPERIMENTALES DE PREPARATION DES COUCHES

Compte tenu des résultats bibliographiques, nous limiterons le pourcentage de zinc de  $y = 0$  à  $y = 0,2$ .

V.1- LA METHODE DE PULVERISATION CHIMIQUE REACTIVE.

V.1.1- PRINCIPE.

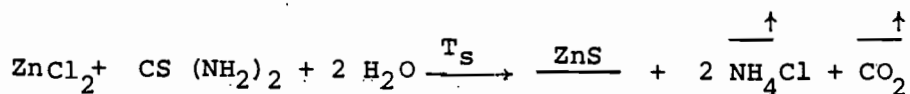
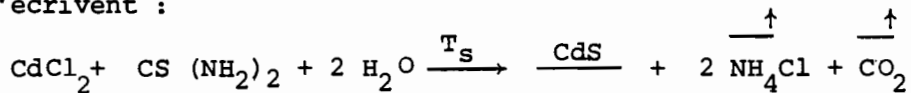
Dans le premier chapitre, nous avons décrit brièvement les différentes techniques permettant d'obtenir des films de CdZnS. Parmi toutes ces techniques, la pulvérisation réactive en phase liquide semble être la plus simple; elle permet de couvrir de grandes surfaces et présente des avantages économiques pour la production industrielle des cellules solaires couches minces.

La méthode de pulvérisation chimique réactive imaginée en 1966 par CHAMBERLIN et SKARMAN [73], et désignée par méthode "spray" peut être résumée de la façon suivante :

- une solution aqueuse contenant des éléments aptes à former un composé donné est pulvérisée sur un substrat chaud.

Le CdZnS peut être obtenu en utilisant diverses solutions de cadmium ( $\text{CdCl}_2$ ), le chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) et la thiourée  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ . Le tableau IV-1 indique d'autres composés possibles.

Le composé solide ne se forme qu'à partir d'une température du support  $T_s$  au moins égale à  $210^\circ\text{C}$  [73]. Les réactions qui ont lieu s'écrivent :



CADMIUM	ZINC	SULFO-ORGANIQUE
chlorure de cadmium nitrate de cadmium acétate de cadmium propionate de cadmium formiate de cadmium	chlorure de zinc nitrate de zinc	Thiourée N.N. dimethyl-thiourée  Tiocyanate d'ammonium 2-thiozoline 2-Tiol

TABLEAU V-1

Composés possibles pour la formation des films CdZnS par spray

V.1.2- MONTAGE EXPERIMENTAL.

Le montage expérimental de la figure V-1 a été étudié en détail par OUEDACOMAR [74]; il comprend :

- a)- une plaque en acier permettant d'obtenir une température homogène et constante.
- b)- un système de vaporisation uniforme comprenant un atomiseur pneumatique et un mécanisme d'entraînement pouvant balayer de grandes surfaces (de l'ordre de 100cm<sup>2</sup>).
- c)- des réservoirs pour les solutions aqueuses et le gaz porteur.

L'ensemble plaque chauffante et système de vaporisation est logé dans une hotte aspirante. Cette hotte est à flux laminaire vertical, sert à évacuer les gaz issus des réactions chimiques. Elle peut contribuer aussi à obtenir un jet régulier [36].

V.1.3- LES PARAMETRES DE LA FABRICATION.

On trouve de nombreux paramètres interdépendants. Le contrôle des paramètres doit être systématique. L'optimisation des divers paramètres a été l'objet de plusieurs travaux sur la chaîne pilote du C.E.M. à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc - Montpellier - France [74], [36], [76].

a)- Les solutions :

Pour les films de CdS pur, les solutions doivent être équimolaires pour obtenir des cristallites avec une orientation préfé-



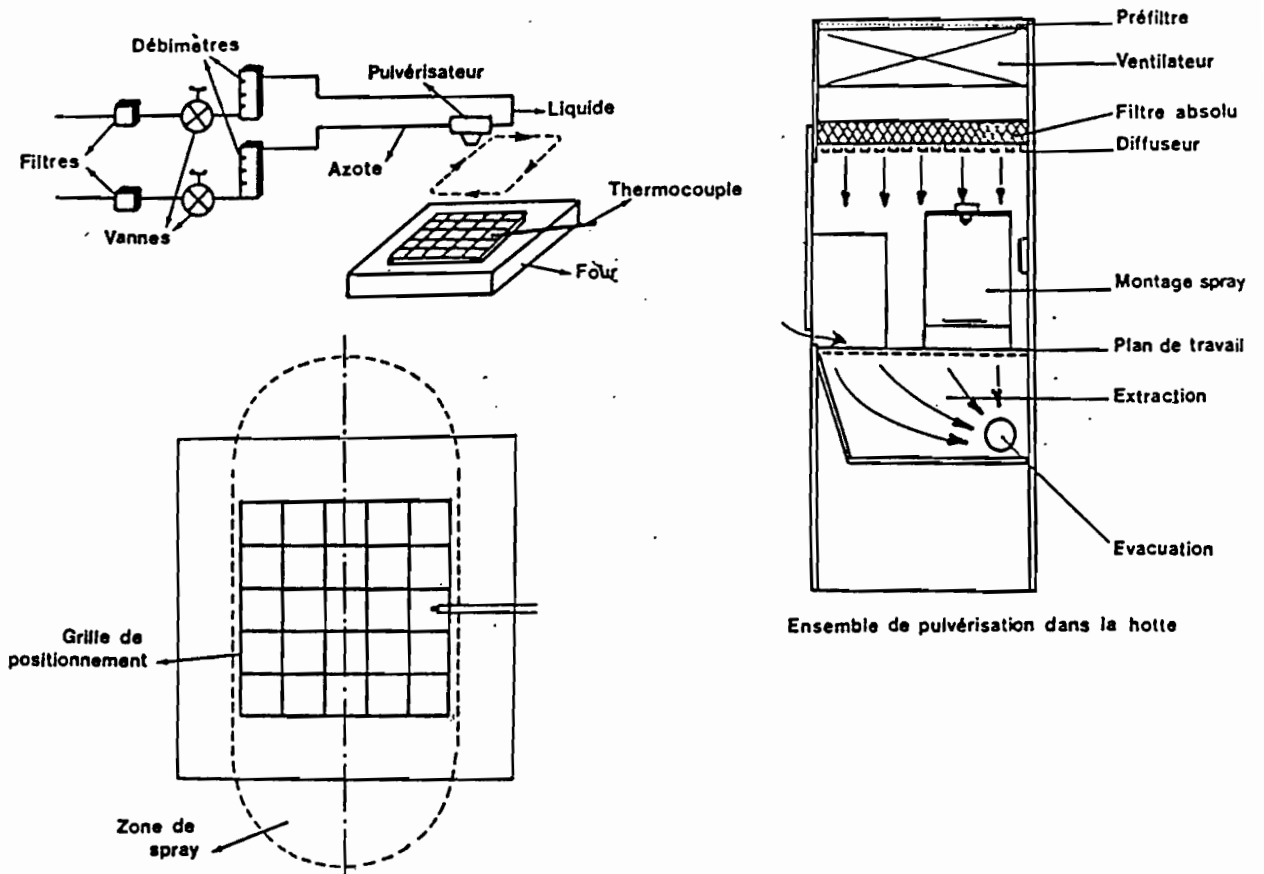


Fig. V-1 - Montage expérimental pour la pulvérisation chimique réactive "spray"

rentielle de l'axe c perpendiculaire au substrat |75|. Pour les films de CdZnS avec des rapports variables de concentrations d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  et/ou  $\text{Zn}^{2+}$  et d'ions  $\text{S}^{2-}$  on fait varier les proportions en volume des différentes solutions.

b)- Les températures du substrat.

Une fois les autres paramètres fixés, la cristallisation et la transmission optique dépendront de la température du substrat |73| |40|.

c)- Le débit de pulvérisation et la vitesse de croissance.

La taille et le nombre de gouttelettes sont liés ou compromis entre le débit des solutions aqueuses et le débit du gaz porteur. A une température constante du support, la vitesse de croissance est proportionnelle au débit |74|. Les vitesses de croissance généralement utilisées sont inférieures à 1  $\mu\text{m}/\text{heure}$  pour obtenir une bonne cristallinité.

d)- Distance atomiseur-substrat et vitesse de balayage.

Elles déterminent la quantité de matière qui se dépose sur le substrat.

Pour notre étude, les valeurs des paramètres choisies (conditions standards) sont données par le tableau V-2. Le tableau V-3 indique les paramètres choisis par d'autres équipes.

IV.1.4- FABRICATION DE LA COUCHE D'ARRÊT CdS (Al).

Pour éviter la diffusion du cuivre dans les joints de grain, on utilise une couche d'arrêt entre le CdZnS et l'électrode arrière. Cette couche est un mélange CdS -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenue en introduisant dans la solution la quantité voulue de chlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$ , 6  $\text{H}_2\text{O}$ . Cette couche a une résistivité de  $10^3 - 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  et une épaisseur de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$  |77|.

Molarité des Solutions M/l	Cd Cl <sub>2</sub> et/ou Zn Cl <sub>2</sub>	0,05
	CS (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,05
	Al Cl <sub>3</sub>	0,013
Débits des solutions CC/mm	CdS (Al)	7,8
	Cd <sub>1-y</sub> Zn <sub>y</sub> S	9,1
Débit du gaz porteur N <sub>2</sub>		6,2 l/mn
Atomiseur - Substrat		39 cm
Vitesse de balayage		5,2 cm/s
Vitesse de croissance		7 μm/h

TABLEAU V-2

EQUIPES PARAMETRES	R.H. BUBE  39	R.H. BUBE  39	R.H. BUBE  38	K.L. CHOPRA  29	B.K. GOPTA  28	Y.C. CHAU  34	W.C. SIU  82	G. BEROTE  71
MOLARITE DES SOLUTIONS M/l	0,01	0,1	0,1	0,05	0,2	0,025	0,025	0,1
TEMPERATURE DU SUPPORT °C et GAZ AMBIANT	400 air	450 air	450	300	300 à 500	300	300 N <sub>2</sub>	360 à 480 air
DEBIT DU GAZ l/mn PRESSION DU GAZ kg/cm <sup>2</sup>			5,6 (air)	0,2 (air)			(N <sub>2</sub> )	(N <sub>2</sub> )
DEBIT DE SOLUTION cm <sup>3</sup> /mn		4,5	1,8	30	< 30	2	2,8	7 à 8
VITESSE DE CROISSANCE µm/mn	0,016	0,18	0,03 à 0,1			2.10 <sup>-3</sup> à 4.10 <sup>-3</sup>	7.10 <sup>-3</sup>	0,03
DISTANCE ATOMISEUR-SUBSTRAT (cm)			31,0					
EPAISSEURS OBTENUES µm	1 à 2	2	1 à 3	3 à 4		0,6 à 1,1	3,5	5

TABLEAU V-3

## V.2- EVAPORATION THERMIQUE AU CANON A ELECTRONS.

### V.2.1- PREPARATION DE LA POUDRE DE CdZnS.

Les poudres utilisées sont du CdS Prolabo et du ZnS.Koch Light Laboratories. La composition y est définie par :

$$y \% = \frac{\text{mole de ZnS}}{\text{mole CdS} + \text{mole ZnS}}$$

Les poudres finement broyées sont mélangées mécaniquement de façon à avoir un mélange homogène.

### V.2.2- PREPARATION DES SUBSTRATS.

Une grande importance est donnée à la propreté des substrats afin d'obtenir des couches de bonne qualité.

Les substrats utilisés sont des plaquettes de verre recouvertes d'une couche conductrice d'oxyde d'étain (Baltracon-Balzars) ou du verre conducteur épais coming. Pour les nettoyer, nous utilisons la séquence suivante :

- dégraissage à l'acétone
- rinçage à l'eau distillée
- décapage dans une solution de HCl 0,1 N pendant quelques minutes
- rinçage à l'eau distillée
- séchage.

Les substrats ainsi nettoyés sont logés dans le porte échantillon et placés dans le groupe à vide.

Le porte-échantillon est chauffé par une résistance intérieure, un régulateur (Plastocomp 0 à 450°) permet de maintenir la température constante pendant l'évaporation. Cette température est de 200°C, pour les températures inférieures, les dépôts ne sont pas homogènes et adhèrent mal au support.

### V.2.3- LE CANON A ELECTRONS.

Le principe de l'évaporation thermique au canon à électrons consiste à :

- Transférer l'énergie d'un faisceau d'électrons (produit par un filament puis accéléré par une forte ddp) au cours des chocs avec un matériau-cible, entraînant son réchauffement local et par suite sa

sublimation. Pour ce faire nous avons utilisé un canon à électrons CE-1 RIBER monté dans un groupe à vide SEAVOM (pression limite  $10^{-6}$  torr) comprenant :

- . une alimentation HT fournissant une ddp de 10 kvolts entre la source d'électrons et le creuset.
- . une alimentation BT pour le filament dont l'intensité d'émission peut être réglé selon la puissance nécessaire à l'évaporation.
- . une alimentation pour la bobine magnétique défectrice qui permet la focalisation du faisceau électronique et le balayage du creuset à des fréquences variables.

Le système est protégé contre les variations de pression au cours de l'évaporation par un régulateur électronique qui bloque l'émission du filament et la haute tension lors de l'apparition d'arcs électriques.

Les poudres à déposer sont placées dans les creusets en cuivre du canon refroidi par une circulation d'eau. La figure V-2 donne une vue de dessus du canon.

Au cours de l'évaporation l'intensité d'émission est maintenue autour de 15 mA. Cette valeur est légèrement augmentée en fonction du pourcentage de zinc. Les vitesses de dépôt sont assez lentes de l'ordre de  $0,1 \mu\text{m}/\text{mn}$ . Les évaporations plus rapides donnent des couches de moins bonne adhérence.

### V.3- L'EVAPORATION THERMIQUE (CdS pur)

C'est une évaporation classique, la poudre de CdS est placée dans un creuset en quartz enveloppé d'un four en stumatite. Un léger tampon de laine de verre surmonte la poudre et évite les projections de la poudre pendant l'évaporation.

### V.4- EVAPORATION DU $\text{CuCl}$ ET ELABORATION DE LA CELLULE.

#### V.4.1- POUDRE DE $\text{CuCl}$

Le chlorure cuivreux ( $\text{CuCl}$ ) est une poudre de couleur blanche qui ne se conserve pas au contact de l'atmosphère, il est souillé par des sels cuivriques de couleur verte [78]. Ces sels se forment par dismutation selon la réaction :

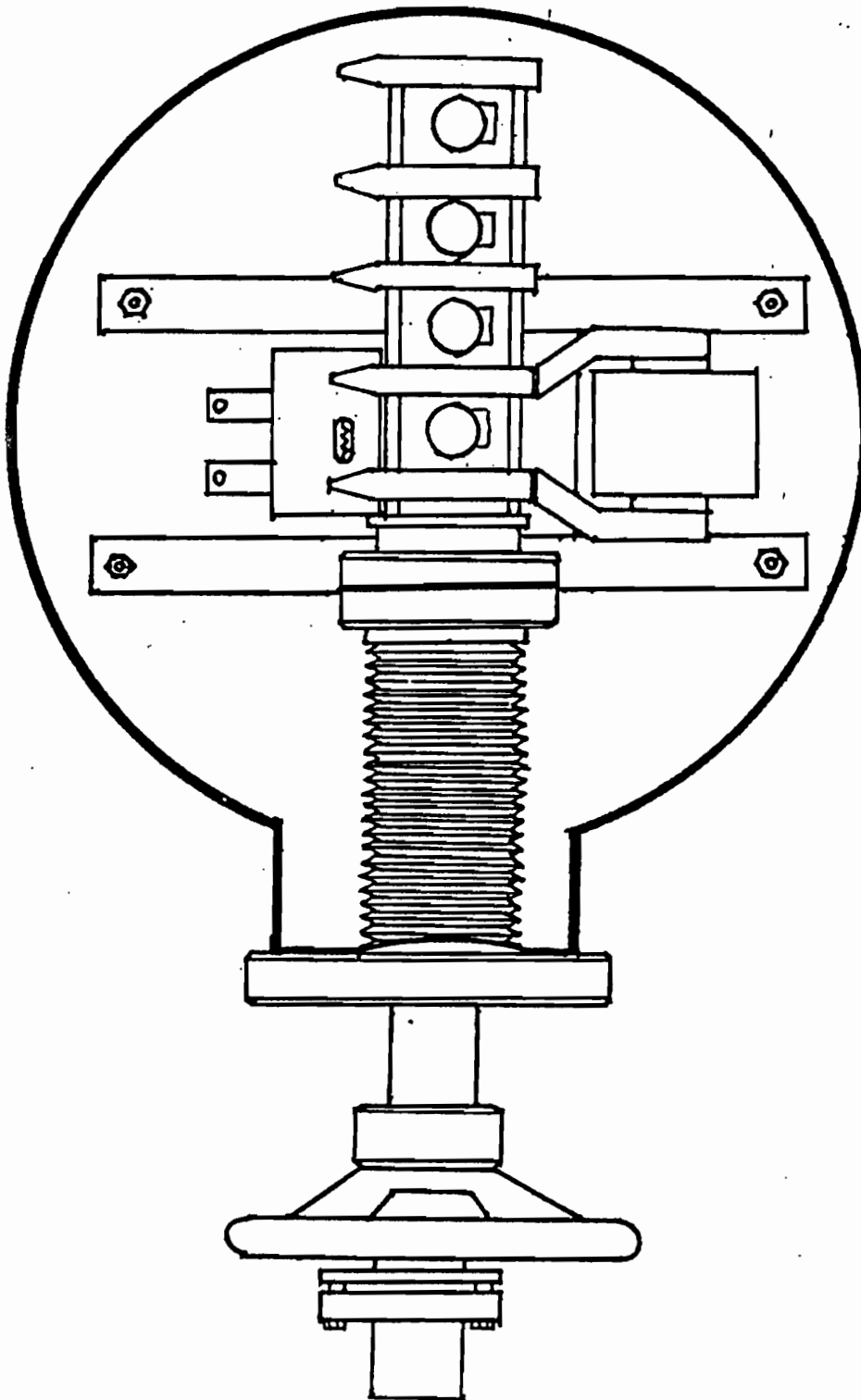
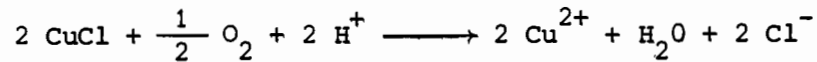


Fig. V-2 - Vue de dessus du canon à électrons.



La poudre de CuCl devra être purifiée avant toute utilisation, par précipitation à partir d'une solution dans l'acide chlorhydrique 0,1 N. On obtient alors une poudre blanche que l'on rince dans l'acétone et que l'on sèche dans une atmosphère inerte ou réductrice

#### V.4.2- EVAPORATION THERMIQUE SOUS VIDE DU CuCl.

Le montage est représenté figure V-3. Le creuset en tantale contenant le chlorure cuivreux est chauffé graduellement jusqu'à la température de sublimation du CuCl voisine de 380°C. La pression au moment de l'évaporation est d'environ  $10^{-5}$  torr. Le substrat est maintenu à une température comprise entre 60 et 70°C. Certains auteurs laissent le substrat à la température ambiante [31], [60], [69].

L'épaisseur et la vitesse de l'évaporation, sont contrôlées, par enregistrement du spectre d'interférences obtenu à partir des réflexions multiples d'un faisceau laser He-Ne incident sur la lame de CuCl en cours de dépôt, sur un miroir placé dans le plan des échantillons. La relation qui donne l'épaisseur est :

$$2 n e \cos r = k \cdot \lambda$$

où :

$n = 1,9$  indice de réfraction du CuCl  
 $r =$  l'angle de réfraction  
 $k =$  l'ordre d'interférence  
 $\lambda = 6328 \text{ \AA}$  longueur d'onde du faisceau laser  
 $e =$  l'épaisseur du film.

En se basant sur les résultats obtenus antérieurement dans les laboratoires du G.D.P.C. à l'U.S.T.L. de Montpellier (France) [23], nous avons travaillé sur des épaisseurs de l'ordre de 0,7  $\mu\text{m}$  de CuCl déposé à une vitesse comprise entre 0,03 et 0,08  $\mu\text{m}/\text{mn}$ .

#### V.4.3- REACTION D'ECHANGE D'IONS ENTRE LE CdZnS et le CuCl.

L'épaisseur désirée de CuCl une fois déposée, la température à laquelle le CdZnS et le CuCl réagissent pour donner une couche de sulfure de cuivre joue un rôle important sur les propriétés photovoltaïques de l'hétérojonction.

L'ensemble CdZnS - CuCl est chauffé rapidement sans remise



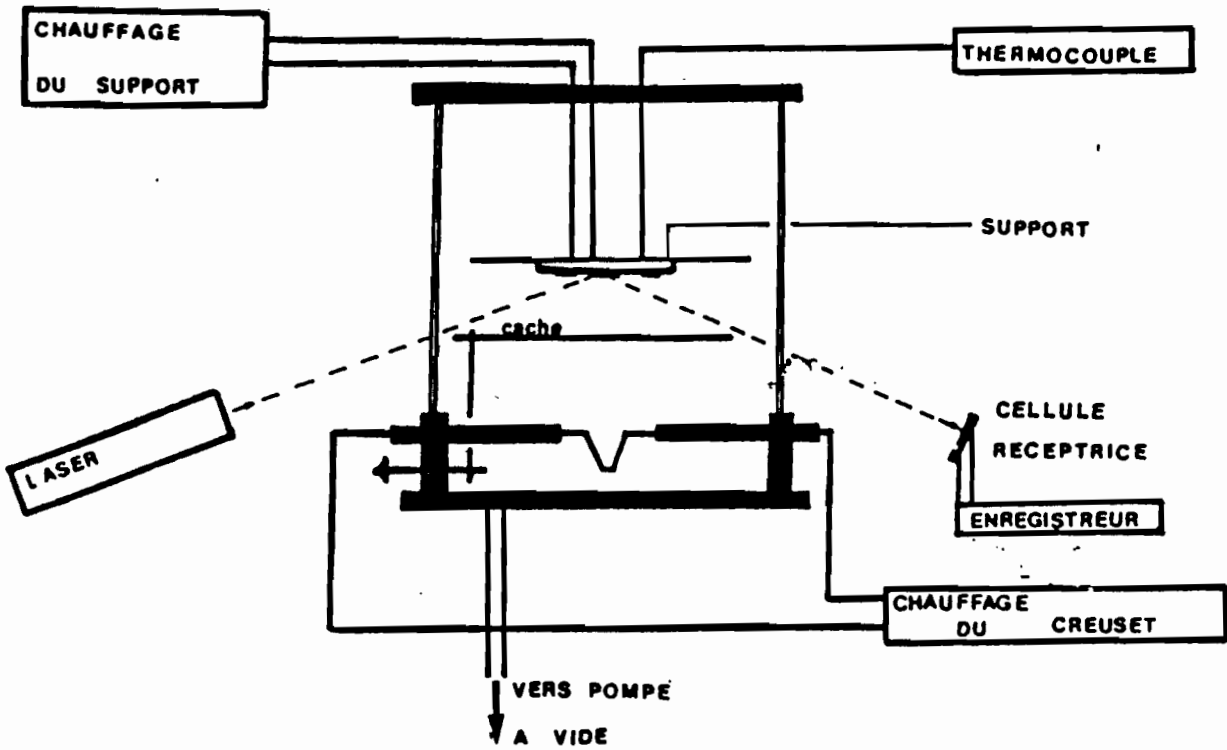


Fig. V-3 - Dispositif d'évaporation du CuCl.

à l'air par rayonnement (deux lampes quartz-iode de puissance 1000 W). Une température de 200°C par exemple, est obtenue en moins d'une minute. Pour les divers échantillons de CdZnS, nous avons fait varier la température de la réaction ainsi que sa durée. Il est intéressant de noter que l'élaboration de la couche de Cu<sub>2</sub>S s'effectue ainsi entièrement sous vide, donc sans pollution intermédiaire. Une fois le sulfure de cuivre formé et après refroidissement, les échantillons sont remis à l'air, plongés dans l'alcool méthylique pour dissoudre le chlorure de cadmium et le chlorure de zinc formés, puis séchés à l'azote.

REMARQUE : Avant le dépôt du CuCl sur les couches de CdZnS, ces dernières sont recuites sous vide pendant une heure à une température de 250°C. Elles ont subi au préalable un découpage chimique dans une solution de HCl de pH = 3,5 chauffée à 100°C pendant les temps allant de 10 à 50 s suivant le pourcentage de zinc.

#### V.4.4- TRAITEMENT THERMIQUE DE FORMATION DE LA JONCTION.

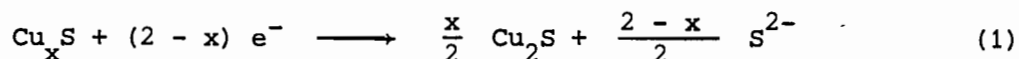
Un recuit thermique est nécessaire pour obtenir une bonne jonction [79]. Plusieurs traitements thermiques sont couramment utilisés. Nous avons essayé des recuits sous atmosphère d'azote, d'hydrogène et d'air. Les temps de recuits sont variables entre 15 et 20 mn à des températures de 150°C.

#### V.5- ANALYSE ELECTROCHIMIQUE DU Cu<sub>x</sub>S.

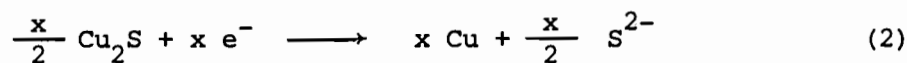
La méthode électrochimique mise au point par CASTEL et VEDEL [80] permet de mesurer l'écart stoechiométrique et l'épaisseur de la couche de sulfure cuivreux.

Le principe consiste à réduire cathodiquement, à intensité constante la couche de sulfure de cuivre plongée dans un électrolyte et à mesurer les variations du potentiel électrochimique lorsque le cuivre passe de l'état bivalent Cu<sup>2+</sup> à l'état métallique neutre Cu<sup>0</sup> en passant par l'état monovalent Cu<sup>+</sup>.

Pour la réduction du Cu<sub>x</sub>S, la réaction s'écrit :



et la réduction de chalcocite en cuivre :



Si  $Q_1$  et  $Q_2$  sont les quantités d'électricité nécessaires pour accomplir les deux étapes de la réduction, on a :

$$2 - x = \frac{2 Q_1}{Q_1 + Q_2}$$

et l'épaisseur moyenne de la couche est donnée par :

$$e = \frac{Q_2}{2 F} \cdot \frac{M}{\rho \cdot S}$$

où  $F$  = nombre de Faraday = 96 487 coulomb

$\rho$  = 5,6 g/cm<sup>3</sup> la masse volumique du Cu<sub>2</sub>S

$S$  = la surface réduite.

L'électrolyte utilisé est une solution d'acétate de sodium 0,1 M (pH = 8,8). Un générateur de courant impose la circulation d'un courant constant entre une anode de platine et l'électrode recouverte de sulfure de cuivre, dont la variation du potentiel mesuré par rapport à une électrode de calomel est simultanément enregistrée. Le dispositif expérimental de même qu'une courbe type de titrage sont représentés par la figure V-4.

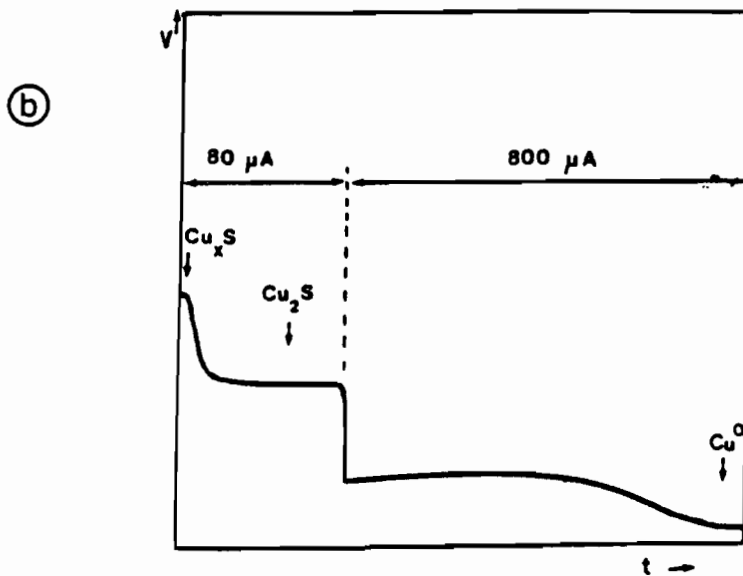
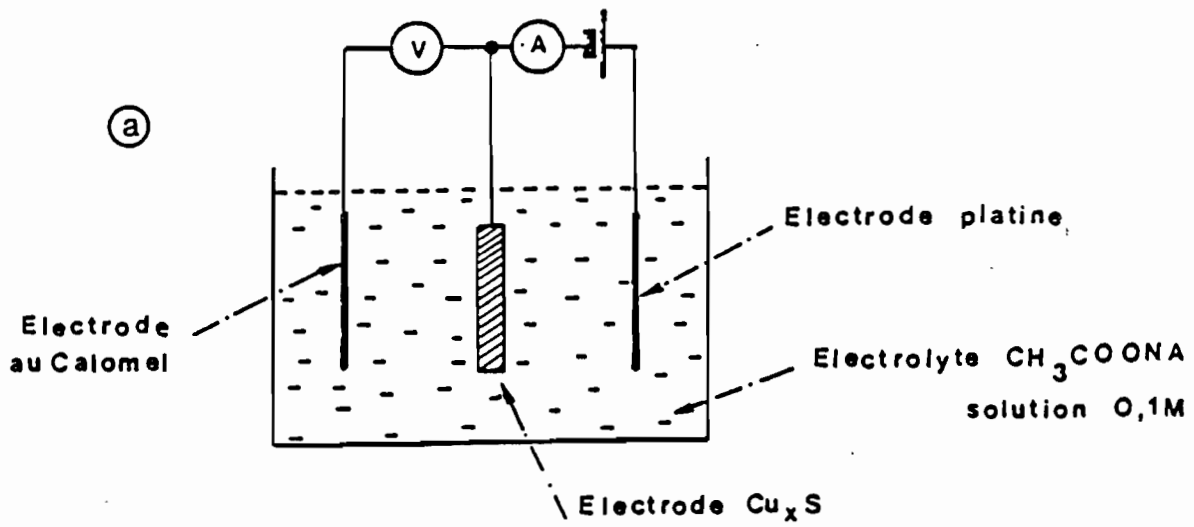


Fig. V-4 - a) Dispositif pour la réduction de  $\text{Cu}_x\text{S}$   
b) Courbe type de réduction du  $\text{Cu}_x\text{S}$

## CHAPITRE VI

# TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION DES COUCHES ET DES CELLULES

### VI.1- CARACTERISATION DES ELEMENTS DE LA CELLULE.

#### VI.1.1- MESURES DE RESISTIVITES DES COUCHES.

Des mesures de résistivité longitudinale sont effectuées sur des couches déposées sur du verre ordinaire. La méthode que nous avons utilisée consiste à déposer quatre barettes d'indium sur la couche (figure VI-1) et d'envoyer un courant déterminé entre les deux contacts extérieurs, tout en mesurant la ddp entre les deux contacts intérieurs. C'est une méthode dérivée de la méthode des quatre pointes et qui a l'avantage d'éliminer les résistances de contact et les effets dus aux couronnes de lignes de champ.

La connaissance de l'épaisseur de la couche, de la distance entre les contacts intérieurs et de la largeur de la bande qui les sépare, permet de calculer la résistivité. Des mesures en fonction de la température s'effectuent dans un cryostat à circulation (figure VI-2) où les couches peuvent être refroidies jusqu'à la température de l'hélium liquide ou chauffé jusqu'à 175°C. La manipulation est automatisée par un microordinateur.

#### VI.1.2- DIFFRACTION PAR LES RAYONS X.

Cette étude a été effectuée sur un diffractomètre Philips, équipé d'une anticathode de cuivre (raie  $K_{\alpha} = 1,542 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ) et d'un récepteur-compteur à scintillation asservi au déplacement d'un goniomètre sur lequel on place l'échantillon. La pénétration du faisceau est de  $0,7 \mu\text{m}$ .

#### VI.1.3- OBSERVATION AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.

Les photos de microscopie électronique ont été obtenues avec un appareil JEOL, type JSMU35. L'image est formée point par point grâce à un balayage par un faisceau cathodique et une détec-

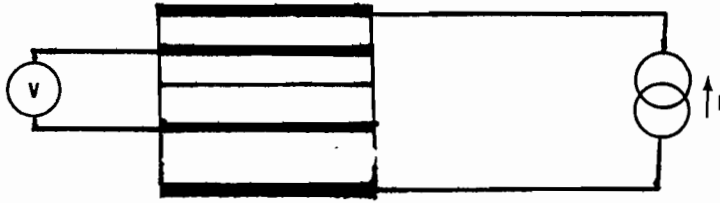


Fig.VI-1

Schéma des contacts électriques pour la mesure des résistivités.

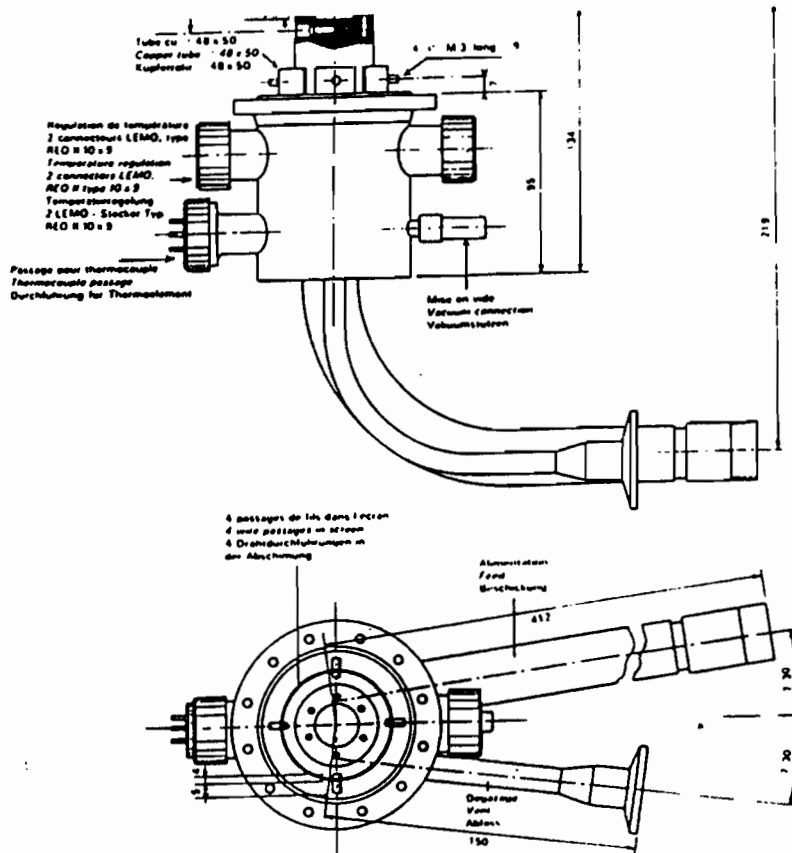


Fig.VI-2 SCHEMA DU CRYOSTAT.

tion synchrone de l'émission de l'échantillon.

#### VI.1.4- SPECTROMETRIE OPTIQUE (0,4-2,5 $\mu\text{m}$ )

Les mesures de transmission et réflexion dans le domaine du spectre visible et du proche infrarouge, ont été effectuées sur un spectrophotomètre BECKMAN UV 5240, équipé d'une sphère intégratrice Acta UV 520 qui permet de tenir compte de la lumière <sup>diffusée</sup> par les couches. Les couches étudiées sont déposées sur du verre ordinaire et l'éclairement se fait le dépôt face au faisceau incident.

### VI.2- CARACTERISATION DES CELLULES FABRIQUEES.

#### VI.2.1- CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION. (Obscurité, éclairement et à différentes températures).

Le dispositif de test de la cellule est donné par la figure VI-3. Les schémas des cellules sont donnés par les figures VI-4 et VI-5. L'éclairement se fait à travers le CdZnS. C'est un éclairement de  $100 \text{ mW/cm}^2$  obtenu à partir d'une lampe quartz-iode. Un filtre thermique est intercalé pour éviter l'échauffement de la cellule. Des filtres neutres permettent de modifier de façon contrôlée la puissance incidente.

L'ensemble est étalonné par rapport à une cellule au silicium.

Les caractéristiques courant-tension à l'obscurité à la température ambiante, ont été tracées automatiquement en utilisant une rampe de tension associée à une table traçante X-Y.

Les cellules étant placées dans un cryostat (figure VI-6) où leur température peut être maintenue constante grâce à un régulateur de température dont la plage s'étend de 80 à 400 K. Des mesures point par point très précises sont effectuées grâce à l'utilisation d'un standard de tension FONTAINE ST 40C.

#### VI.2.2- CARACTERISTIQUES CAPACITE-TENSION.

Le montage expérimental figure VI-6 comprend un générateur de fréquence variable qui polarise soit la diode, soit une résistance étalon qui sert au calage en phase de la mesure. Les composantes réelle et imaginaire du signal sont obtenues directement grâce à une double détection synchrone PAR 5203 dont la gamme de fréquence accessible s'étend de 100 Hz à 100kHz. La tension con-

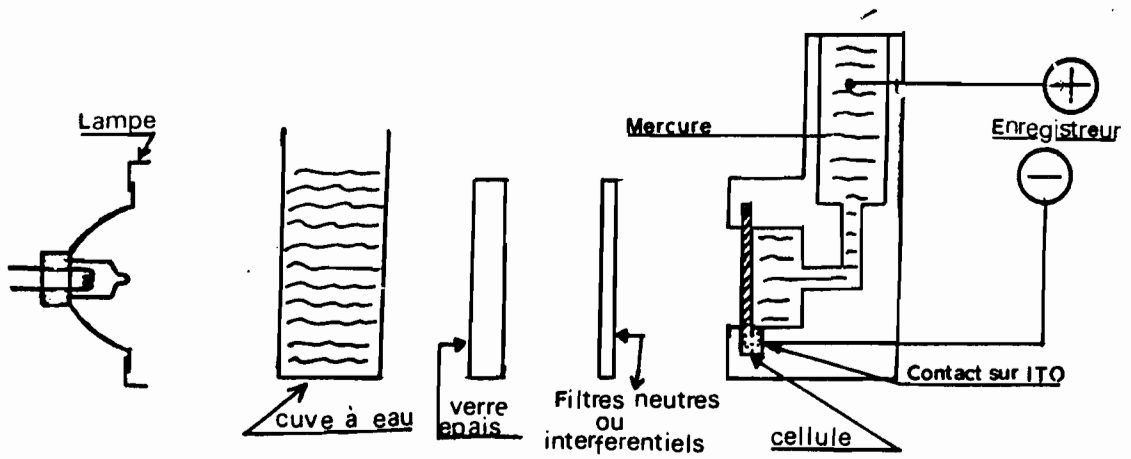


Fig. VI-3 - Schéma optique du banc de caractérisation sous éclairage simulé.

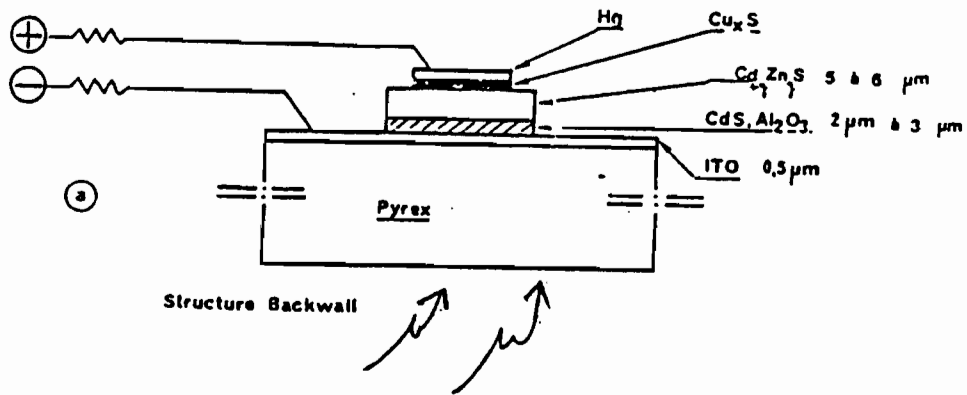


Fig. VI-4 - Schéma de la cellule solaire  $Cd_{1-y}Zn_yS - Cu_xS$  "spray".

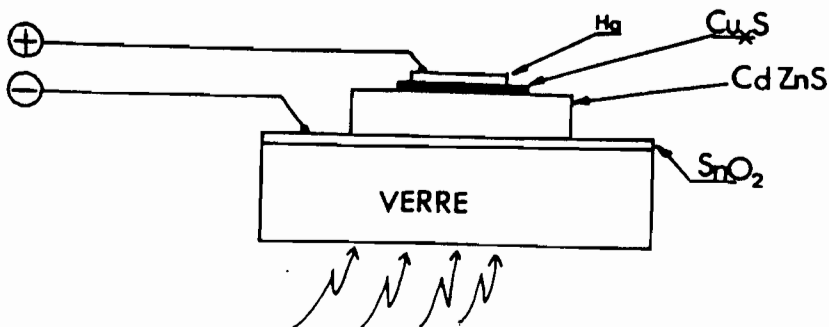


Fig. VI-5 - Schéma de la cellule solaire  $CdZnS/Cu_2S$  "canon"



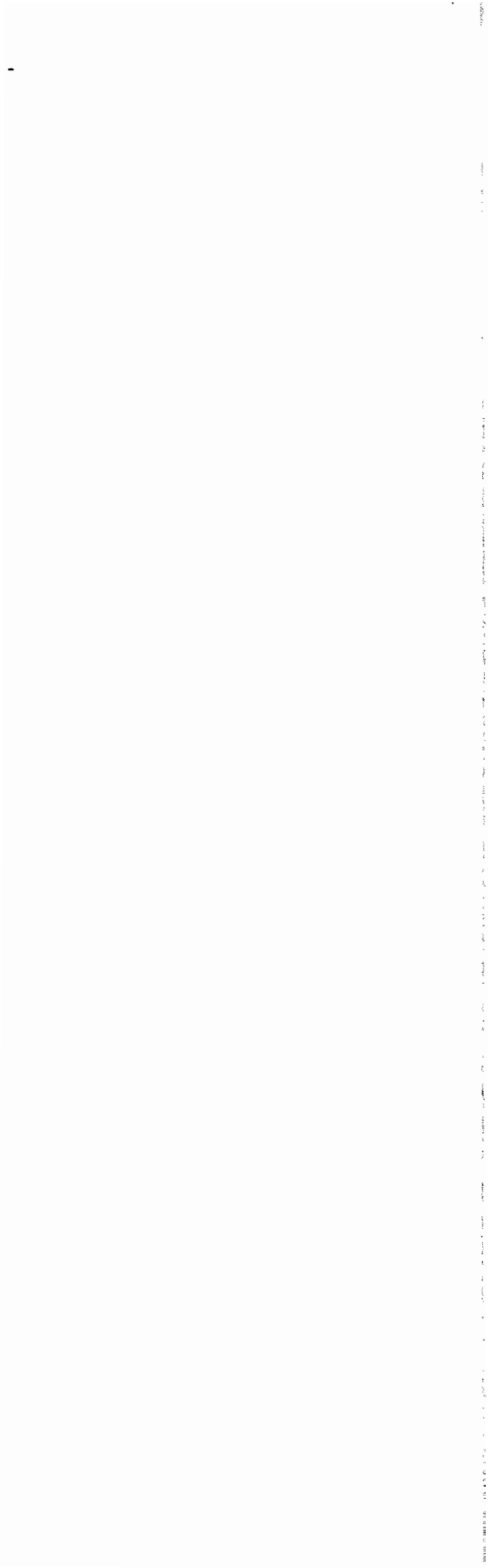
tinue de polarisation est fournie par le standard de tension FONTAINE ST 40C.

Une mesure des variations des deux composantes en fonction de la fréquence, à tension de polarisation nulle, précède la caractérisation C-V.

#### VI.2.3- REPOSE SPECTRALE.

Celle-ci peut être obtenue à fort ou faible éclairement monochromatique simulé.

Des filtres interférentiels, placés sur le montage de la figure VI-3, à faible largeur de raie (50 nm) permettent de simuler un éclairement monochromatique intense. Deux monochromateurs H20 permettent d'obtenir la réponse spectrale des cellules à faible éclairement (Fig. VI-7).



## CONCLUSION

---

Au cours de ce travail, nous avons déterminé certaines propriétés optiques et la structure morphologique du CdZnS évaporé par bombardement électronique. Nous avons comparé les propriétés optiques et les caractéristiques morphologiques de ces couches avec celles des couches de type SPRAY. Nous avons mis en évidence certaines analogies : en particulier, la diffusion de la lumière incidente est sensiblement identique pour deux types de couches. L'étude morphologique révèle la présence de défauts cristallins ou "boules" de même type en surface avec une densité plus élevée pour les couches de CdZnS pulvérisées.

Les premières jonctions CdZnS - Cu<sub>2</sub>S fabriquées à partir du CdZnS évaporé par bombardement électronique ont donné un effet photovoltaïque faible. La faible dimension des cristallites en est certainement une des causes. Il faudra donc améliorer les conditions d'évaporation en recherchant la vitesse appropriée et la température adéquate pour avoir une bonne adhérence sur le substrat. Nous avons au moins montré la possibilité de réalisation de cellules photovoltaïques à partir de couches minces obtenues par bombardement électronique.

En ce qui concerne les jonctions fabriquées à partir du CdZnS "spray", nous avons sensiblement amélioré les rendements de conversion en mettant au point une technique de chauffage par rayonnement, permettant un contrôle beaucoup plus précis des conditions de fabrication du Cu<sub>2</sub>S par voie sèche.

L'introduction de zinc jusqu'à un pourcentage limite, voisin de 10 % a permis d'augmenter notablement les phototensions sans diminution notable du photocourant, ce qui permet une amélioration sensible du rendement.

Nous avons également montré qu'une durée brève de la réaction d'échange d'ions, de l'ordre de quelques minutes améliorerait la qualité de la jonction.

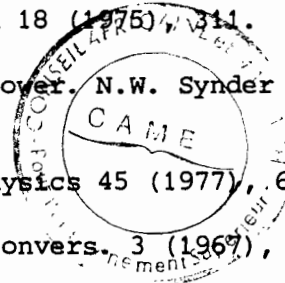
Nous avons réalisé une modélisation des caractéristiques courant-tension, qui permet de déterminer les phénomènes fondamentaux de conduction qui gèrent le fonctionnement de la cellule. A ce titre, nous avons constaté que certaines cellules n'obéissent pas à notre modèle. Il conviendra en particulier, pour les diodes à faible teneur en zinc d'adopter un modèle modifié, tenant compte de plusieurs processus simultanés de conduction.



- 43 - M.L. KWOK, M.Y. LEUNG and Y.W. LAM.- J. of Crystal growth 59 (1982), p. 421.
- 44 - C.H. WU and R.H. BUBE. J. Appl. Phys. 45 (1974), p. 648.
- 45 - F.B. MICHELETTI and P. MARK. App. Phys. Lett. 10 (1967), p. 136.
- 46 - N.A. RESHAMWALA, W.B. HSU, L.C. BURTON and V.P. SINGH.- 3rd E-C Photovoltaic Solar Energy conference , Cannes, 1980, p. 787.
- 47 - D.A. CUSANO.- Solid State Elect. 6 (1963), p. 217.
- 48 - L.R. SMIOZAWA, G.A. SULLIVAN and F. AUGUSTINE.- Proceeding of 7th IEEE phot. spec. Conf. 1968, p. 39.
- 49 - F.A. SMIRLAND.- Solar Cells 1 (1979/80), p. 183.
- 50 - F. PFISTERER, H.W. SCHOCK and W.H. BLOSS.- Proc. of 12th IEEE Phot. spec. conf. 1976, p. 502.
- 51 - F. PFISTERER, H.W. SCHOCK and J. WÖRNER.- 3rd E-C Phot. Solar Energy conference, Cannes 1980, p. 762.
- 52 - M. MARJAN.- Thèse 3ème cycle - Montpellier 1980.
- 53 - H. MATSUMOTO, N. NAKAYAMA and S. IKEGAMI.- Jap. J. Appl. Phys. 19 (1980) p. 129.
- 54 - B. REZIG, S. DUCHEMIN and F. GUASTAVINO. Solar Energy Materials 2 (1979), p. 53.
- 55 - F. ARJUNA, M. LEON, E. ELIZALDE, F. RUEDA, J. LLARBES.- Solar Cells 2 (1980), p. 167.
- 56 - K. RADLER, H. FREY, W. MÜLLER, K.H. SCHULLER and J. VON WIENSKOWSKI, Thin solid films 59 (1979), p. 13.
- 57 - G.A. ARMANTROUT, D.E. MILLER, K.E. VINDELOV and T.G. BROWN.- J. Vac. Sci. Tech. 16 (1979), p. 212.
- 58 - C.M. MBOW, G.W. COHEN-SOLAL and D. LAPLAZE.- Thin Solid Films 87 (1982), p. 181.
- 59 - A.N. CASPERD and R. HILL.- 1st E-C Phot. Solar Energy Conf. Luxembourg, 1977, p. 1131.
- 60 - S.R. DAS, V.D. VANKAR, P. NATH and K.L. CHOPRA.- Thin Solid Films 51 (1978), p. 257.
- 61 - W. PALZ, J. BESSON, T.N. DUY, and J. VEDEL.- Proc. 10th IEEE, Photo Spec. Conf. 1973, p. 69.

- 62 - F. GUASTAVINO - Thèse Montpellier, 1974.
- 63 - W. PALZ, J. BESSON, T. NGUYEN DUY and J. VEDEL.- Proc. 9th IEEE, Phot. spec. Conf. 1972, p. 91.
- 64 - R. MARSHALL and S.S. MITRA.- J. App. Phys. 36 (1965), p. 3882.
- 65 - B.J. MUDLER.- Phys. Stat. solidi (a), 18 (1973), p. 633.
- 66 - L.R. SHIOZAWA, G.A. SULLIVAN and F. AUGUSTINE.- Contrat n° A.F. 33 (615) 5224. Office of Aerospace Reserarch 1967.
- 67 - A.M. BARNETT and A. ROTHWARF.- IEEE Trans. Electron Devices, ED. 27 (1980), p. 615.
- 68 - A.M. BARNETT, J.D. MEAKIN and A. ROTHWARD, 1st E-C. Phot. Sol. En. Conf. Luxembourg, 1977, p. 535.
- 69 - S.R. DAS, A. BANERJEE and K.L. CHOPRA.- Solid State Electron 22 (1979) p. 533.
- 70 - K.W. BÖER.- Phys. Stat. solidi (a), 49 (1978), p. 455.
- 71 - G. BEROTE, D. COSSEMENT, E. ORBAN de XIVRY and J.M. STREYDIO.- 16th IEEE, San Diego 1982, p. 872.
- 72 - V.P. SINGH, M. C. BOST, J.F. JORDAN and D.M. SPITZER Jr. 4th E-C. Phot. Sol. Ene. Conf. Stresa 1982, p. 737.
- 73 - R.R. CHAMBERLIN, J.S. SKARMAN.- J. Electrochem. Soc. 113 (1966), p. 86.
- 74 - O. OUDÉACOMAR.- Thèse de Docteur-Ingénieur - Montpellier 1979.
- 75 - P. DOMENS.- Thèse 3ème cycle, Montpellier 1977.
- 76 - M. PEROTIN. Thèse d'Etat, Montpellier, 1981.
- 77 - M. SAVELLI, J. BOUGNOT, M. LUQUET, M. PEROTIN, O. MARIS and C. GRIL - Solar Cells 5 (1982), p. 213.
- 78 - P. PASCAL.- Nouveau Traité de chimie minérale, t. III, Ed. Masson et Cie, 1957.
- 79 - T.S. TE VELDE.- Solid State Electronics 16 (1973), p. 1305.
- 80 - E. CASTEL et J. VEDEL.- Analisis 3 (1975), p. 487.
- 81 - B. REZIG - Thèse 3ème cycle - Montpellier 1979.
- 82 - H.L. KWOK and W.C. SIU.- Thin Solid Films 61 (1979), p. 249.
- 83 - C.M. MBOW, D. LAPLAZE and A. CACHARD.- Thin Solid Films 88 (1982), p. 203.

- 84 - J. VEDEL, B. THIEBAUT and M. LEVART.- 4th E-C. Phot. Sol. En. Conf. Stresa 1982, p. 818.
- 85 - J. VEDEL, P. COWACHE, D. LINCOT.- 4th E-C. Phot. Sol. En. Conf. Stresa, 1982, p. 822.
- 86 - S. MARTINUZZI.- Solar Cells 5 (1982), p. 243.
- 87 - D.L. VASSILEVSKII, V.V. SERDYUK and G.G. CHEMERES YUK.- Sov. Phys. Semicond. 9 (1975), p. 1351.
- 88 - H.J. HOVEL.- Semiconductors and semimetals. Vol. II. Acad. Press, 1975.
- 89 - S.C. SHOO.- Solid State Electron. II (1968), 1071.
- 90 - C.T. SAH.- IRE Trans. El. Dev. ED9 (1962), 94.
- 91 - J. MICHEL, A. MIRCEA.- Acta Electronica 18 (1975), 311.
- 92 - M. WOLF.- Energy conversion for space power. N.W. Synder Ed. Academic Press, 1961.
- 93 - D.W. KAMMER, M.A. LUDINGTON.- Am. J. Physics 45 (1977), 602.
- 94 - M. WOLF, M. RAUSHENBACH.- Adv. Energy Convers. 3 (1967), 455.
- 95 - H. LUQUET.- Thèse Doctorat d'Etat, Montpellier, 1977.
- 96 - J.P. CHARLES, M. ABDELKRIM, Y.H. MUOY, P. MIALHE.- Solar Cells 4 (1981), 169.
- 97 - G.L. SQUIRE.- J. Appl. Phys. 28 (1961), 532.
- 98 - D. LAPLAZE.- J. of Phys., C 10 (1977), 3499.
- 99 - P. MIALHE.- Communication privée.
- 100 - R.B. HALL, R.W. BIRMIRE, J.E. PHILLIPS, J.D. MEAKIN; 15th IEEE Orlando (1981), 777.



## BIBLIOGRAPHIE

---

- 1 - A. CARLSON - WADC Technical report 56-52, 1956. Clevite Corp.
- 2 - T.S. TE VELDE - Energy conversion 15 (1975), p. 111.
- 3 - A.G. STANLEY - Appl. Solid State Sci. 5 (1975), p. 251.
- 4 - M. SAVELLI and J. BOUGNOT.- Top Appl. Phys. 31 (1979), p. 214.
- 5 - R. HILL in T.J. COUTTS Edition. Active and Passive of Thin films devices. Academic Press London 1979, p. 487.
- 6 - R. HILL.- Solid State and Electron Devices 2 (1978), p.549.
- 7 - C.M.MBOW.- Thèse 3ème cycle, Dakar (1980).
- 8 - M. CADENE.- Ie seminaire sur l'énergie solaire. Trieste (1978).
- 9 - S.M.SZE.- Physics of Semiconductor Devices. Edit. Wiley (1969).
- 10 - T.S. TE VELDE and J. DIELMAN.- Phillips Res. Rept 28 (1973), p. 573.
- 11 - S. OKTIK, G.J. RUSSEL and J. WOODS.
  - . J. of Crystal growth 59 (1982), p. 414
  - . Solar cells 5 (1982), p. 231.
- 12 - E.A. DAVIS, R.E. DREWS, E.L. LIND.- Solid Stat. comm. 5 (1967), p. 573.
- 13 - R.E. DREWS, E.A. DAWIS, A.G. LEIGA.- Physical Rev. Lett. 18 (1967), p. 1194.
- 14 - E.A. DAVIS, E.L. LIND.- J. Phys. Chem. Solid 29 (1968), p. 79.
- 15 - L.C. BURTON, T.L. HENCH, J.D. MEAKIN.- J. Appl. phys. 50 (1979) 6014.
- 16 - M.L. GINTER.- Thèse 3ème cycle - Montpellier, 1979.
- 17 - L.C. BURTON, B. BARON, T.L. HENCH, J.D. MEAKIN.- J. of Elec. Mater 7 (1978),p. 159.
- 18 - L.C. BURTON and T.L. HENCH.- App. Phys. Lett. 9 (1976)n p. 612.
- 19 - D. BONNET.- Phys. Stat. Solidi (a) 11 (1972), pK 135.
- 20 - M.L. GINTER, F. LEDER, P. DOMENS, M. CADENE.- Sol. Ener. Materials 3 (1980), p. 425.
- 21 - P. DOMENS, M. CADENE, G.W. COHEN-SOLAL, S. MARTINUZZI, C. BROUTY.- Phys. Stat. Solidi (a), 59 (1980), p. 201.



- 22 - T.L. HENCH, R.B. HALL, 2nd E.C. Photovoltaic Solar Energy conference Berlin, 1979, p. 379.
- 23 - M. KAKA.- Thèse 3ème cycle - Montpellier 1982.
- 24 - D.W.G. BALLENTINE, B. RAY.- Physica 27 (1967), p. 337.
- 25 - W.M. KANE, J.P. SPRATT, L.W. HERSMINGER, I.M. KIAN.- J. of Electrochemical Soc. 113 (1966), p. 136.
- 26 - V.D. VANKAR, S.R. DAS, P. NATH and K.L. CHOPRA.- Phys. Stat. Sol. (a), 45 (1978), p. 665.
- 27 - J. DEFORGES, S. DURAND and P. BUGNET.- Thin Solid films 18 (1979), p. 317.
- 28 - O.P. AGNIMOTRI and B.K. GUPTA.- Jap. J. of Appl. Phys. 18 (1979), p. 317.
- 29 - A. BANERJEE, P. NATH, V.D. VANKAR, and K.L. CHOPRA.- Phys. Stat. sol. (a), 46 (1978), p. 723.
- 30 - M. MOUTAKI.- Thèse 3ème cycle - Montpellier 1980.
- 31 - F. ZAPIEN-NATAREN.- Thèse 3ème cycle - Marseille 1981.
- 32 - B. BOUCHIKI, S. CHANDRASEKHAR, F. ZAPIEN-NATAREN and S. MARTINUZZI.- 4th E-C Photovoltaic solar Energy Conference, Stresa, 1982, p. 804.
- 33 - F.Z. NATAREN, B. BOUCHIKI, S. CHANDRASEKHAR, J.P. CREST and S. MARTINUZZI.- J. of Crystal growth 59 (1982), p. 409.
- 34 - H.L. KWOK and Y.C. CHAU.- Thin solid films 66 (1980), p. 303.
- 35 - L.W. CHOW, Y.C. LEE, H.L. KWOK.- Thin Solid films 81 (1981), p. 307.
- 36 - S. BELGACEM.- Thèse 3e cycle - Montpellier, 1981.
- 37 - D.B. FRASER and H.D. COOK.- J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974), p. 56.
- 38 - T.A. CHYNOWETH and R.H. BUBE.- J. App. Phys. 51 (1980), p. 1844.
- 39 - R.S. FEIGELSON, A. NDIAYE, S.Y. YIN and R. M. BUBE.- J. App. Phys. 48 (1977), p. 3162.
- 40 - S. MARTINUZZI, J. OUALID, F.C. BROUTY, A. MOSTAVAN; J. GERVAIS.- Rev. de Phys. appl. 14 (1979), p. 237.
- 41 - L.C. BURTON.- Solar cells 1 (1979/80), p. 159.
- 42 - L.W. CHOW and H.W. KWOK.- J. Phys. D : Appl. Phys. 14 (1981).