

Effet du couple temps-température sur l'élaboration du ternaire CIS par spray pyrolysis

M. RAFI¹, Y. ARBA¹, B. HARTITI^{1*}, A. RIDAH¹ et P.THEVENIN²

¹ Laboratoire LPMAER. FST de Mohammedia, Maroc.

² Laboratoire LMOPS Supelec de Metz, France.

* Correspondance, courriel : bhartiti@gmail.com

Résumé

Dans ce travail nous avons élaboré des couches minces de CIS (CuInS_2) par la technique de pulvérisation atomique dite « Spray pyrolysis » sur des substrats en verre préchauffés à partir de solution chimique à base de chlorure de cuivre, chlorure d'indium et la thiourée. Ensuite nous avons étudié l'effet du couple température du substrat sur l'élaboration du ternaire CIS en utilisant les différentes techniques de caractérisation: diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique de balayage (MEB), l'analyse élémentaire (EDX), la transmission et spectroscopie Raman.

Les résultats expérimentaux obtenus ont permis de vérifier que les couches de CIS sont relativement uniformes sur les substrats préchauffés à 375°C et pendant un temps de pulvérisation de 90 min, l'analyse structurale par diffraction des rayons X a montré que tous les films déposés sont de structure chalcopyrite avec une orientation préférentielle selon la direction $\langle 112 \rangle$. Les mesures optiques ont montré que les couches déposées dans les conditions (375°C - 90 min) présentent une énergie de gap de 1,5 eV une valeur optimale pour un bon absorbeur.

Mots-clés : *couches minces, chalcopyrite, CIS, spray pyrolysis, Raman.*

Abstract

Effect of the couple temps – temperature on the growth of ternary CIS by spray pyrolysis

In this work, thin films of CIS (CuInS_2) are prepared by atomic pulverization technique « Spray pyrolysis » onto glass substrates. Copper chloride, indium chloride and thiourea were used as a starting material. The structural, morphological and optical properties of the prepared films were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscope (SEM) energy dispersive spectrometer (EDS) transmittance and Raman spectroscopy

The effect of the substrate temperature and the time of spray, on the structural, chemical stoichiometry, topographical, optical proprieties of CIS thin films were investigated. EDX result demonstrated that stoichiometric CuInS_2 film can be adjusted through changing the substrate temperature and the time of spray. Chalcopyrite structure of this film was confirmed by XRD analysis. The near stoichiometric CuInS_2 film has the optical band gap E_g of 1.5 eV is observed from the thin film prepared under condition (375°C - 90 min)

Keywords : *thin films, chalcopyrite, CIS, spray pyrolysis, Raman.*

1. Introduction

Le diséléniure de cuivre et d'indium CIS (CuInS_2) est un matériau ternaire de type I-II-III de structure chalcopyrite non toxique considéré comme un absorbant le plus prometteur, en raison de son énergie de gap qui est comprise entre 1,3 eV et 1,55 eV [1] et son coefficient d'absorption ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) [2] aussi pour son efficacité la plus haute de conversion photovoltaïque 19,8 % [3] sur faible surface de 1 cm^2 , et malgré la difficulté connue pour maîtriser cette filière à grande échelle, des rendements de l'ordre de 13% ont été obtenus par ZSW (Allemagne) sur 730 cm^2 . Une production industrielle a été amorcée par Siemens Solar depuis juillet 98 avec la sortie d'un module de 10 Wc. Les principales améliorations sont obtenues par l'élargissement de la bande interdite du CuInSe_2 ($E_g = 1,02 \text{ eV}$) par l'utilisation d'alliage du type CuGaSe_2 et CuInS_2 . Le coefficient d'absorption est 100 à 1000 fois plus fort que celui du silicium cristallin dans la gamme 1,1 à 2,6 eV. Parmi les très nombreuses techniques de dépôt utilisées, on notera : épitaxie par jet moléculaire [4], la coévaporation des trois éléments [5], la Sulfuration de film d'Indium et de Cuivre [6], l'Electrodéposition [7] et Spray Pyrolysis [8,9].

2. Partie expérimentale

Les couches minces de « CIS » ont été déposées sur des substrats de verre à des températures de substrats de 375 et 400°C avec des temps de dépôt de 60 min et 90 min. Des substrats en verre ont été lavés avec HNO_3 puis rincés par l'eau distillée, l'éthanol et l'acétone. Les couches minces de CIS sont préparées à partir d'une solution aqueuse contenant le chlorure de cuivre CuCl_2 , le Chlorure d'indium InCl_3 et la Thiourée $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ comme source de sulfure. La solution a été vaporisée à un débit 1,5 mL/min avec l'air comprimé sous un flux de 3,5 bars. La distance substrat -gicleur a été fixée à 30 cm. La pulvérisation a été faite sur des substrats de « pyrex » préalablement chauffés. La caractérisation structurale de l'échantillon a été effectuée par un Diffractomètre des rayons X (XPERT-PR X (XPERT-PR) à haute Résolution avec une anticathode de cuivre Cu sur un intervalle de 2θ [0° 60°]. La microstructure et la morphologie des surfaces ont été observées par la microscopie électronique à balayage (MEB), la composition élémentaire chimique a été déterminée par EDX (Energy Dispersive Spectromètre) un système attaché au MEB la confirmation des résultats CIS a été donnée par la spectroscopie RAMAN.

3. Résultats et discussion

3.1. Propriétés structurales

La *Figure 1* montre les spectres de diffraction de rayon X pour les couches minces de CIS élaborées pour différentes conditions. Le pic le plus intense a été observé pour le spectre XRD de l'échantillon élaboré (375°C; 90 min), d'autre part tous les spectres indiquent que les films sont polycristallins avec une structure chalcopyrite sous une orientation préférentielle selon la direction $\langle 112 \rangle$ situé à $2\theta = 27,8^\circ$.

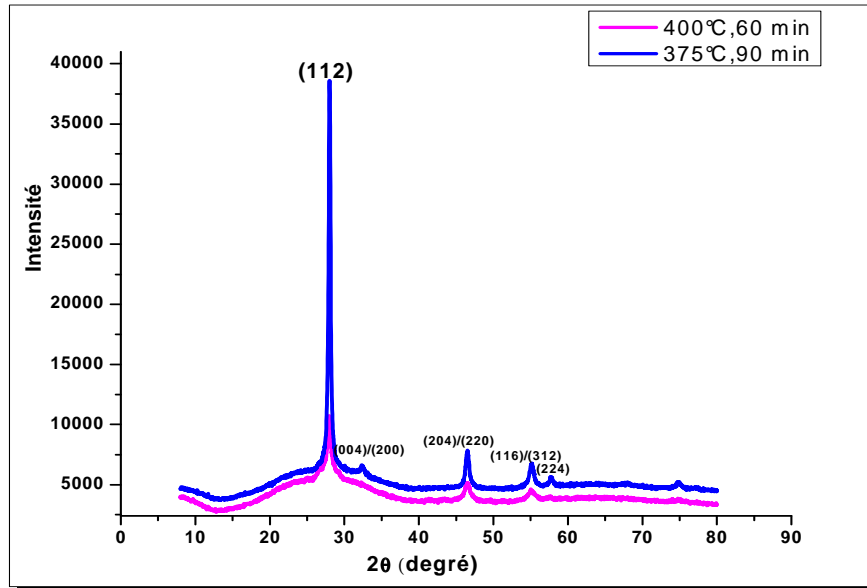


Figure 1 : Spectres de diffraction de rayon X des couches minces de CIS pour les couples (375°C ; 90 min) et (400°C ; 60 min)

3.2. Microstructure (MEB)

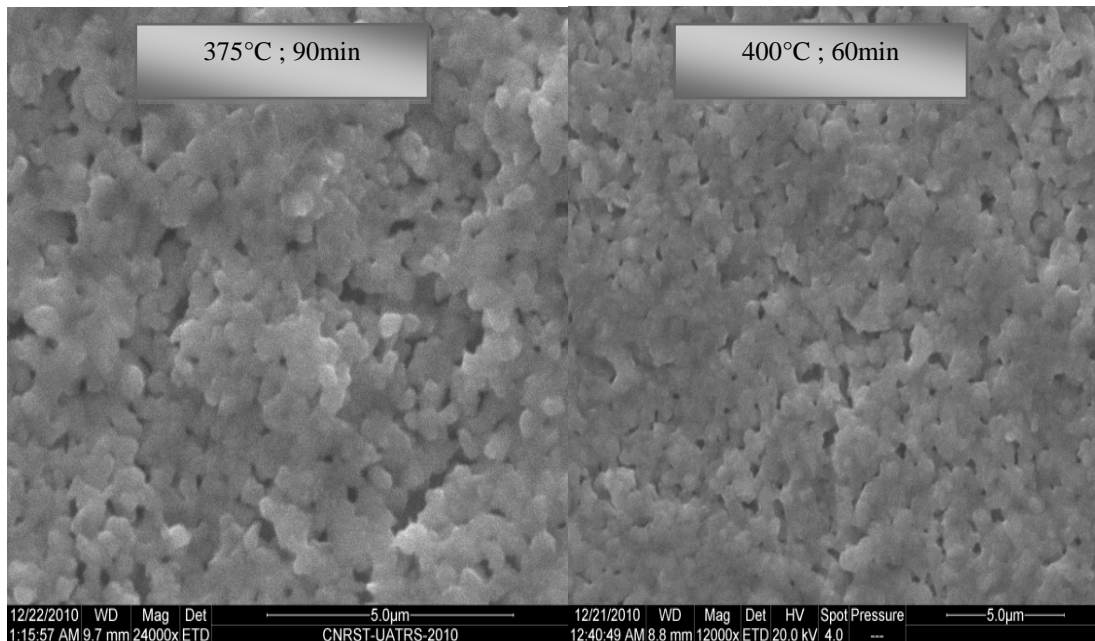


Figure 2 : Echantillons (375°C ; 90 min) et (400°C ; 60 min).

Les cliché des échantillons préparés à (375°C ; 90 min) et à (400°C ; 60 min) révèle la matière sous forme des grains condensés, compacts et homogènes, cela nous permet de constater que la structure est uniformément homogène.

3.3. Composition Chimique (EDX)

Tableau 1 : Analyse de la composition par E.D.S des couches minces élaborées dans les conditions (375°C ; 90 min) et (400°C ; 60 min)

film (CIS)	Compositions Chimique (at. %)			Rapport de compositions	
	Cu	In	S	Cu/In	S/(Cu+In)
(375°C ; 90 min)	25,94	24,24	49,83	1,07	0,99
(400°C ; 60 min)	24,76	26,04	49,07	0,95	0,97

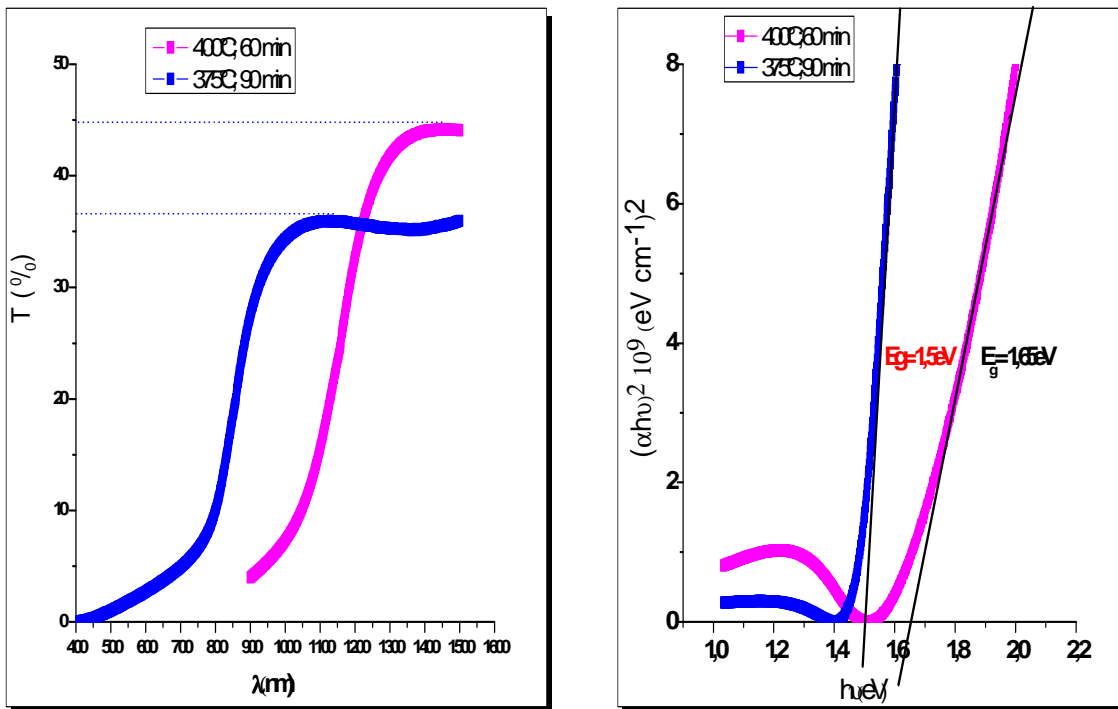


Figure 3 : Transmission en fonction de la longueur d'onde λ et la variation de $(\alpha h\nu)^2$ avec l'énergie des photons incidents $h\nu$, à partir de la transmission.

4.2.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a bien montré la présence du ternaire CIS (chalcopyrite) pour le mode 294 cm^{-1} ce qui est comparable avec ce qui est publié dans la littérature [16, 17, 18,19]. Le pic le plus intense est celui de l'échantillon élaboré à une température de 375°C durant 90 min (**Figure 4**)

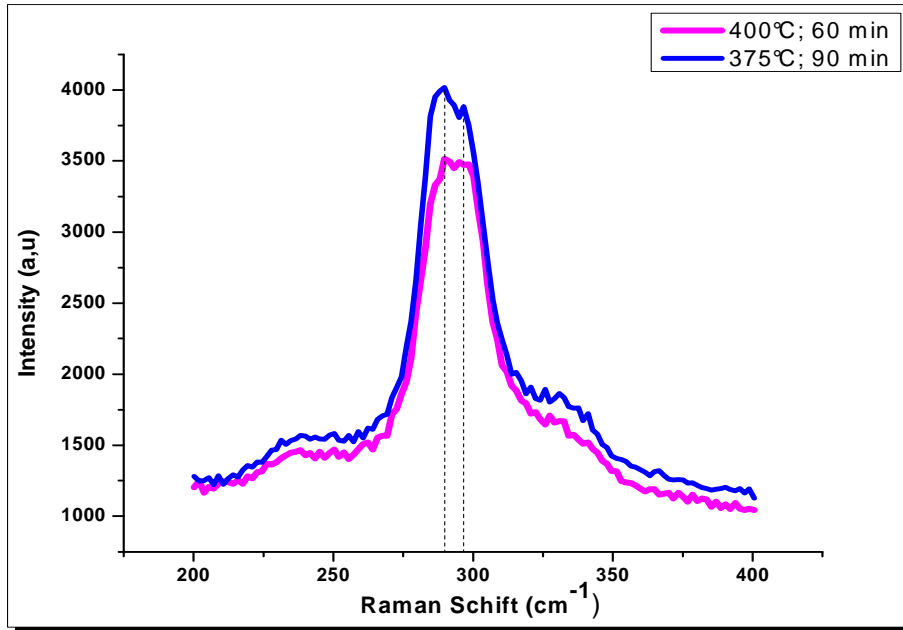


Figure 4 : Spectres Raman des couches minces de CIS élaborées dans les conditions : (375°C ; 90 min) et (400°C ; 60 min)

5. Conclusion

Les couches minces de CIS ont été déposées par la méthode de pulvérisation chimique (Spray Pyrolysis) sur des substrats en verre ordinaire. L'effet du couple (temps- température) sur les propriétés structurales, morphologiques a été étudié.

Les films de CIS déposés sur des substrats préchauffés 375°C et 400 °C sont polycristallins avec une structure chalcopyrite sous une orientation préférentielle selon la direction $\langle 112 \rangle$ situé à $2\theta = 27,8^\circ$.

La spectroscopie Raman a bien montré l'élaboration de CIS pour différentes températures.

L'analyse des échantillons obtenus de CIS par MEB nous a permis de vérifier que nous avons bien déposé des couches minces de CIS sur les substrats qui sont relativement uniformes surtout pour les films préparés à la température 375°C et pendant 90 min.

Références

- [1] - K. Emst, A. Belaidi, R. Konenkamp, *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) 475.
- [2] - M. Sahal , B. Marí, M. Mollar ,*Thin Solid Films* 517 (2009) 2202–2204
- [3] - Ingrid Repinsl, Miguel A. Contreras, n Brain Egaas, Clay De Hart, John Scharf, Craig L.Perkins, Bobby Toand Romanel Nou.,19.9% efficient ZnO/CdS/CuInGaSe2 solar cell with 81.2% .l factor, *Prog.Photovoltaics:Res.Appl.*16(2008)235–239.
- [4] - H. Metzner, T. Hahn, J.H. Bremer, J. Conrad, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1900.
- [5] - R. Scheer, I. Luck, M. Kanis, M. Matsui, T.Watanabe, T. Yamamoto, *Thin Solid Films*
- [6] - H.J. Muffer, C.H. Fischer, K. Diesner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 67 (2001) 121.392 (2001) 1.
- [7] - S. Kuranouchi, T. Nakazawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 50 (1998) 31.

- [8] - M.C. Zouaghi, T. Ben Nasrallah, S. Marsillac, J.C. Bernède, S. Belgacem, *Thin Solid Films* 382 (2001) 39.
- [9] - I. Oja, M. Nanu, A. Katerski, M. Krunks, A. Mere, J. Raudoja, A. Goossens, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 82.
- [10] - D. K Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, Wiley, Ney York, 1990
- [11] - N.Kamoun,h.Bouzouita, B. Rezig, *Thin solid Film* 515(2007)05949-5952
- [12] - P. Bonazzi, L. Bindi, G.P, bernardini, S. Menchetti, A model for the mechanism of incorporatio of Cu, Fe and Zn in _kestirite series.Can, Miner. 41 (2003) 639-647.
- [13] - W. Schafer, R. Nitsche, Tetraedral quaternary chalcogenids of the type $Cu_2-II-IV-Se_4$, *Mater. Res Bull.* 9(1974)645-654.
- [14] - Barts ALTIOKKA, Sabiha AKSAY, *journal of Art and Sciences Sayt* : 3/May 2005.
- [15] - M. Krunks, A. Mere, A. Katerski, V.Mikli, j. Krustok, *Thin Solid Films*511-512(2006)434-438.
- [16] - Alvarez-Garcia, J. Markos-Ruzafa. A.Mere, Aperez-Rodriguez, A. Romano-Rodriguez, J.R. Morante, R. Scheer, *Thin Solid Films* 361-362(2000) 61.
- [17] - E. rudigier, J. Alvarez6Garcia. I. Luck, J. Klacer, R. Scheer, *J. phys Chem. Solids* 64 (2003) 1977.
- [18] - I.Oja , M. Nanu, M. Krunks, A.Mere, J.Raudoja, A.goossens, *Thin Solid Films* 480-481(2005) 82-86.
- [19] - Dong-Yeup Lee, JunHo Kim . *Thin Solid Films* (2010)