

ELABORATION ET ETUDE DES MATERIAUX CHALCOPYRITES A^IB^{III}C₂^{IV} : LE DISELINURE DE CUIVRE ET D'INDIUM

Reçu le 14/03/2006 – Accepté le 22/11/2006

Résumé

L'étude structurale de la poudre, CuInSe₂ (CIS) obtenue par fusion des éléments (Cu, In et Se), du composé dans une ampoule de quartz a montré que la chalcopirite est dominante avec une orientation préférentielle (112). Des couches minces du composé CIS élaborées par évaporation sur des substrats en verre présentent des coefficients d'absorption (α) élevés de l'ordre de 5.10^4 cm^{-1} . Le tracé de la fonction $(\alpha h\nu)^2$ des couches minces recuites sous vide à différentes températures en fonction de l'énergie des photons incident a permis également de calculer le gap $E_g = 1.04 \text{ eV}$.

Mots clés: Semi-conducteurs, Chalcopirite, couches minces, CuInSe₂, Photovoltaïque.

Abstract

Stoichiometric powder of CuInSe₂ (CIS) was prepared by direct fusion of the elements (Cu, In, Se) in vacuum (4.10^{-6} Torr) sealed quartz ampoules. The structure analyzed by X-ray diffraction (XRD), shows mainly the chalcopirite phase and a preferred orientation along the (112) plane. CIS polycrystalline thin films deposited from this powder have been deposited on glass substrates in vacuum by thermal evaporation method. The absorption coefficient has been found to be very high and is of the order of 5.10^4 cm^{-1} . The linear fit of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ allows us to obtain the value of band gap $E_g = 1.04 \text{ eV}$. The analysis of optical spectra of annealed films revealed an allowed direct transition near the fundamental absorption edge.

Keywords: Semiconductors, Chalcopirite, Thin films, CuInSe₂, Photovoltaic.

S. MEHDAOUI
O. AISSAOUI
N. BENSLIM
M. BENABDESLEM
L. BECHIRI
L. MAHDJOUBI

Laboratoire d'Etudes des
Surfaces et Interfaces de la
Matière Solide (LESIMS),
Département de Physique,
Université Badji Mokhtar-
Annaba, BP. 12, 23000,
Algérie.

ملخص

الدراسة البنيوية لمسحوق CuInSe₂ (CIS) المتحصل عليه بطريقة ذوبان العناصر الأولية (Cu, In, Se) داخل أنبوب من الكوارتز أثبتت سيطرة البنية الكالكوبيريتية ذات الاتجاه المفضل (112) على بنية المسحوق المحضر. هذا الأخير أستعمل في تحضير طبقات رقيقة من CuInSe₂ بطريقة التبخير الحراري على مساند من الزجاج. الطبقات الرقيقة المحضرة أعطت معاملات امتصاص عالية (α) من رتبة 5.10^4 cm^{-1} . أما منحنى تغير $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتونات الممتصة لعينات رقيقة عولجت حراريا عند درجات حرارة مختلفة و تحت ضغط منخفض, سمحت من تحديد طبيعة الانتقال المباشر و حساب فجوة الطاقة ($E_g = 1.04 \text{ eV}$) لهذه العينات المعالجة.

الكلمات المفتاحية: أنصاف النواقل, الكالكوبيريتية, طبقات الرقيقة, CuInSe₂, فوتوفولتايك.

Le semi-conducteur CuInSe_2 appartenant au groupe I-III-VI₂, est un matériau composé de structure chalcopyrite et qui présente un grand intérêt pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire [1,2]. Le CuInSe_2 a un coefficient d'absorption photonique élevé ($\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$) et une bande interdite directe ($E_g = 1.04 \text{ eV}$) [3,4]. Ces caractéristiques le placent dans la zone optimale du spectre solaire. De plus, il peut être modulé lors de la croissance selon les deux types de conduction n ou p [5]. Néanmoins, ces propriétés sont fortement influencées par la stoechiométrie, les défauts, la structure et les conditions d'élaboration [6]. Les meilleurs taux de conversion photovoltaïque obtenus pour des hétéro-jonctions à base de CuInSe_2 excèdent 18% [7]. La maîtrise de l'évolution des propriétés physiques en fonction des paramètres d'élaboration semble la meilleure solution pour améliorer ses potentialités.

Dans cet article, notre objectif est de synthétiser des lingots stoechiométriques et de maîtriser les paramètres de préparation afin d'obtenir des couches minces de CuInSe_2 reproductible et ayant des propriétés requises pour une application photovoltaïque. L'étude structurale de la poudre ainsi que les caractéristiques optiques des couches minces seront aussi abordées lors de ce travail.

I- PROCEDURE EXPERIMENTALE

I.1- PREPARATION DE LA POUDRE

Une poudre fine de CuInSe_2 de diamètre de l'ordre de 0,1mm est obtenue par broyage manuel d'un lingot. Ce dernier est préparé en utilisant un tube en quartz contenant les éléments de haute pureté (Cu = 99.99%, In = 99.99% et Se = 99.98%), pesés individuellement et dans des proportions stoechiométrique (Cu:1, In:1 et Se:2) scellé sous un vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} torr. L'ensemble est placé dans un four électrique à réglage automatique. Le chauffage commence de la température ambiante jusqu'à 1200°C en passant par plusieurs paliers. Le schéma représenté sur la figure.1, nous montre les différents paliers du chauffage. Le maintien à 220°C est nécessaire à cause de la formation du composé binaire InSe_2 étant très exothermique. Au cours du deuxième maintien à 1200°C , le lingot est agité par des vibrations mécaniques afin d'obtenir un mélange homogène. A la fin de ce dernier, l'ampoule est refroidie avec une vitesse de $0,3^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à la température ambiante. Une fois le lingot est prêt, il est découpé en morceaux ensuite broyés en petits grains de diamètre de l'ordre de 0,1 mm en utilisant un mortier.

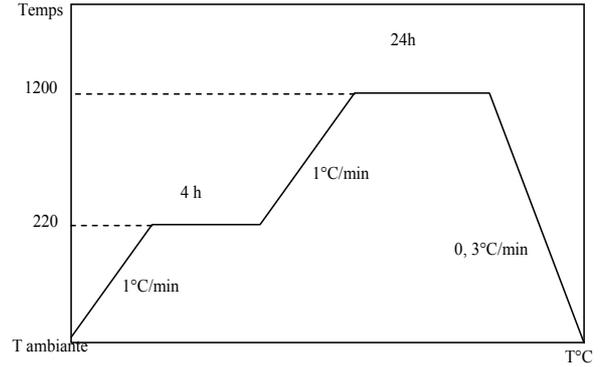


Figure 1 : Etapes de préparation du lingot

I.2- PREPARATION DES COUCHES

La poudre évaporée est déposée sur des substrats en verre dans une enceinte de type Balzers, sous un vide secondaire 2.10^{-5} Torr. Les surfaces de condensation sont préalablement nettoyées dans une cuve à ultrasons pendant 15min puis rincés avec de l'acétone. L'évaporateur est une nacelle en tungstène chauffé par un courant électrique. Des couches minces de CIS obtenues présentent une épaisseur comprise entre 0.5 et 2.5 μm mesurée à l'aide d'un profilomètre. Par la suite les échantillons sont placés dans une ampoule en quartz fermée sous vide primaire ont subi un traitement thermique à 300°C et 450°C dans un four électrique (figure 2).

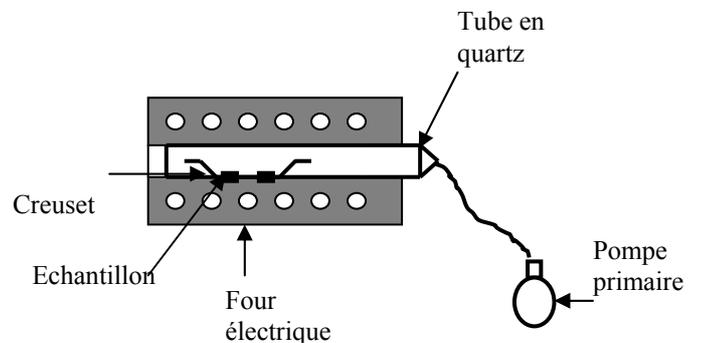


Figure 2 : Schéma du montage de recuit sous vide

Un diffractomètre de type (D501 SIEMENS $\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda_\alpha = 1.542 \text{ \AA}$) a été utilisé pour identifier la structure et les paramètres cristallins du matériau. Les mesures optiques des couches minces ont été enregistrées à température ambiante sur un spectrophotomètre Perkin Elmer à double faisceau de lumière dans l'intervalle de longueurs d'ondes (300-2500nm).

II- RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

Le spectre de diffraction des rayons X de la poudre préparée est représenté sur la figure 3. Tous les pics identifiés correspondent à la structure chalcopryrite. Cette dernière se distingue par rapport à la structure sphalérite par un léger déplacement des positions angulaires des pics. Les paramètres cristallins a et c calculés ainsi que le rapport de distorsion c/a confirme la phase chalcopryrite de la poudre (c/a inférieur à 2.0 et supérieur à 2.0 respectivement pour une structure sphalérite et chalcopryrite). La superposition des pics (204/220), (116/312) et (400/008) apparaît aux angles 2θ et 64.46°, est due à la distorsion tétragonale de la maille élémentaire dans la structure chalcopryrite, confirment la bonne cristallinité de la poudre préparée. Les paramètres cristallins (a et c) obtenus regroupés dans le tableau.1 ont été comparés avec celles de Castenede and al [8] et une autre poudre préparée par mécanosynthèse [9]. La taille moyenne des grains déterminée à partir des raies de diffraction est de l'ordre de 0.65µm.

Tableau 1 : Les paramètres cristallins Calculés.

Poudre obtenue par	a (Å)	c (Å)	c/a
Mécanosynthèse [9]	5.78	11.61	2.00
Broyage d'un lingot	5.75	11.65	2.02
[8]	5.78	11.61	2.00

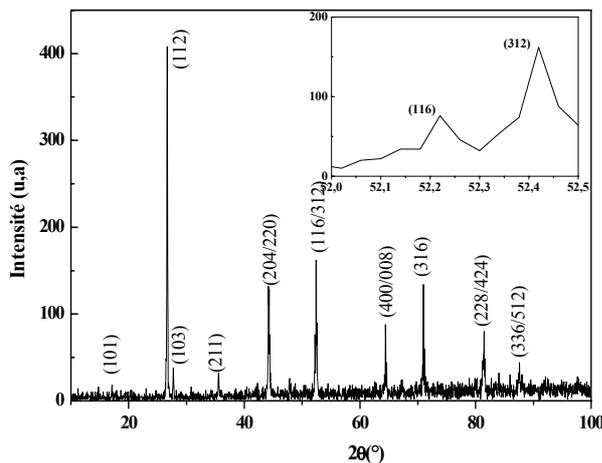


Figure 3 : Spectre de diffraction de la poudre de CuInSe₂

La figure 4 montre les spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde relatifs à deux couches de CuInSe₂ recuites sous vide à 300°C et 450°C. La première zone correspond à des longueurs d'ondes faibles [500-800nm] dont la transmission de la couche est nulle

(forte absorption). Dans cet intervalle, le matériau absorbe toutes les longueurs d'ondes de l'énergie supérieure à son énergie du gap. Dans la deuxième zone [800-1200nm], l'absorption diminue de sa valeur maximale et par conséquent la transmission augmente. Cette zone s'appelle aussi la zone du front d'absorption. La dernière zone (1200-2500nm) se distingue par l'apparition des franges d'interférences correspondent aux différentes réflexions à travers l'épaisseur de la couche. Cependant, l'effet de recuit apparaît dans la zone des grandes longueurs d'ondes et se traduit par une augmentation de la transmission. Cet effet a été rapporté dans plusieurs travaux sur des couches minces de CIS déposées par différentes méthodes [8,10]. Le coefficient d'absorption dans la zone du front d'absorption est déduit de la formule suivante :

$$\alpha = \frac{-1}{d} \ln\left(\frac{T}{C}\right) \quad (1)$$

Où d est l'épaisseur de la couche, T est la transmission et

$$C = \frac{16n^2}{(n+1)^3(n+n_s)} ; n \text{ et } n_s \text{ sont l'indice de réfraction de}$$

la couche et du substrat respectivement. Les valeurs calculées de α sont l'ordre de 10⁴ cm⁻¹. Ces résultats sont en bon accord avec celles relevées dans la littérature [10].

Dans les composés ternaires CuInSe₂, l'absorption optique est en fonction du gap E_g décrit par la relation :

$$(\alpha h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

Où hν est l'énergie du rayonnement incidente, A est une constante et n = 1/2, 3/2 ou 2 selon la nature de transition optique : transition directe permise, transition directe interdite et transition indirecte permise respectivement. La représentation de (αhν)² en fonction de (hν) nous permet de déterminer le gap du matériau.

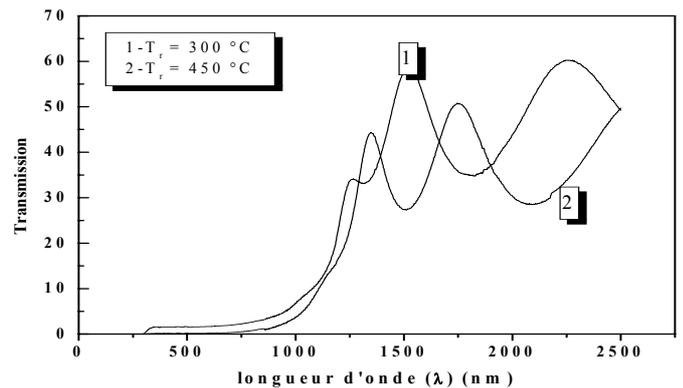


Figure 4 : Courbe de transmission des couches minces de CuInSe₂ traitées.

La figure 5 montre la variation de (αhν)² en fonction de (hν) des deux couches traitées. Les valeurs du gap déduites par l'extrapolation de ces courbes avec l'axe des énergies sont E_g = 0.98eV (300°C) et E_g = 1.04eV (450°C). L'effet de recuit sur la largeur de la bande interdite se traduit par une

remarquable augmentation. Cet accroissement du gap a été également rapporté par d'autres auteurs sur des couches de CuInGaTe_2 [11] et de CuInS_2 [12]. L'augmentation du gap à $T_r=450^\circ\text{C}$ peut être attribuée au degré de cristallisation de la couche. Les traitements thermiques sous vide ou sous atmosphère de gaz conduisent généralement à une amélioration des qualités cristallines et optiques des couches minces [11.12.13].

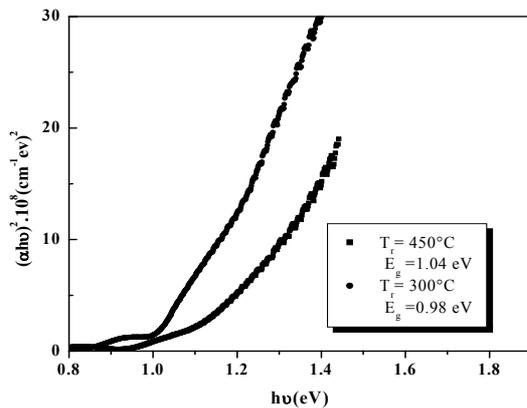


Figure 5: Courbe de variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$

CONCLUSION

L'analyse par diffraction des rayons X, d'une poudre de CIS obtenue par broyage d'un lingot polycristallin synthétisé par fusion, a révélé une structure chalcopyrite dominante et une orientation préférentielle (112) perpendiculaire au substrat. L'étude des propriétés optiques fondamentales a été effectuée sur des couches minces de CIS préparées par évaporation thermique de la poudre. Les films obtenus présentent un gap égal à 1.04 eV, après un recuit à 450°C sous vide pendant 30mn. Cette valeur se rapproche du gap établi pour des couches stoechiométriques.

REFERENCES

- [1]- J.H. Schon, E. Arushanov, Ch. Kloc, and E. Bucher, *J. Appl. Phys.* 81 (9) (1997).
- [2]- M. V. Yakushev, A. V. Mudryi, V. F. Gremenok, E. P. Zaretskaya, V. B. Zalesski, Y. Feofanov, R. W. Martin. *Thin Solid Films* 451-452 (2004) pp. 133-136.
- [3]- A. H. Moharram, M. M. Hafiz, A. Salem. *Applied Surface Science* 172 (2001) pp. 61-67.
- [4]- A. Ashour, A. A. S. Akl, A. A. Ramadan, K. Abd El-Hady, *Thin Solid Films*, 467 (2004), pp. 300-307.
- [5]- H. Sakata, H. Ogawa, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 63 (2000) pp. 259-265.
- [6]- J.H. Schon, V. Alberts, E. Bucher, *Thin Solid Films* 301 (1997) pp. 115-121.
- [7]- C. p. liu, B. h. tseng. *Thin Solid Films* 480-481 (2005) pp. 50-54.
- [8]- S.I. Castaneda, F. Rueda, *Thin Solid Films* 361-362 (2000) pp. 145-149.
- [9]- S. Mehdaoui, O. Aissaoui, N. Benslim, M. Benabdesslem, L. Bechiri, L. Mehdjoubi *INCONA'05 –Annaba Nov 2005*
- [10]- C. Guillén and J. Herrero, *Solar Energy Materials* 23 (1991) pp. 33-45.
- [11]- L. Béchiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, A. Boudoukha, L. Mahdjoubi, R. Madelon, G. Nouet, *From PV Technologie to Energy Solutions, Rome-Italy* (2002).
- [12]- M. Abaab, M. Kanzari, B. Rezig, M. Burnel, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 59 (1999) pp. 299-307.
- [13]- E. Ahmed, A. Zegadi, A.E. Hill, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 36 (1995) pp. 227-239.