

Morphologie et Propriétés Physiques des Couches Minces (300 Å) Coévaporées de CuInSe₂

L. Béchiri¹, M. Benabdeslem¹, N. Benslim¹, L. Mahdjoubi¹ et G. Nouet²

¹ LCCM, Institut de Physique, Université Badji Mokhtar, B.P. 12, Annaba

² LERMAT, ISMRa, Université, 6. Boulevard du Maréchal Juin, 14032, France)

Résumé - Le semi-conducteur ternaire CuInSe₂ appartenant au groupe (I - III - VI₂) est le matériau le plus avantageux pour la fabrication des cellules solaires élaborées en couches minces en remplacement du sulfure de cuivre. L'étude que nous présentons, va porter sur l'élaboration et la caractérisation de CuInSe₂ en films minces. Pour cela, nous avons déposé simultanément les constituants à partir de trois creusets par la technique de la coévaporation sur des substrats en verre portés à une température $T_s = 380$ °C, en fixant la densité théorique du matériau à 5.77 g cm^{-1} . Par la suite, les films ont été caractérisés par les différentes techniques suivantes : le microscope électronique à balayage (MEB), EDS et la microscopie électronique en transmission (MET). Les échantillons non - stœchiométriques obtenus présentent une conductivité de type n avec une concentration en électrons à 300 K égale à 10^{19} cm^{-3} mesurée par la technique de Van der Pauw. La résistivité est thermiquement activée avec des énergies d'activation dépendant de la température.

Abstract - The ternary semiconductor CuInSe₂ pertaining to the group (I -III - VI₂) is the most advantageous material for the manufacture of the elaborate solar cells in thin layers to replace copper sulphide. The study that we present, will relate to the development and the characterisation of thin film CuInSe₂. For that, we simultaneously deposited the components starting from three crucibles by the technique of the coevaporation on substrates out of glass brought up to a T_s temperature = 380 °C, by fixing the theoretical density of material at 5.77 G cm^{-1} . Thereafter, the films were characterised by the various following techniques: The electron microscope with sweeping (MEB), EDS and electronic microscopy in transmission (MET). Samples not - stoichiometric obtained have a conductivity of the type N with a concentration in electrons to 300 K equal to 10^{19} cm^{-3} measured by the technique of Van der Pauw. The resistivity is thermally activated with energies of activation depending on the temperature.

Mots clés: Semi-conducteur ternaire - CuInSe₂, - Couches minces – Propriétés électriques.

1. INTRODUCTION

Les semi-conducteurs du groupe I-III-VI₂ qui cristallisent dans la structure chalcopyrite présentent un intérêt considérable dans les applications solaires.

De cette famille, le composé ternaire CuInSe₂ (CIS) est considéré actuellement comme le matériau le plus prometteur en tant qu'absorbant dans la conversion photovoltaïque à cause de l'énergie de sa bande interdite ($E_g \approx 1\text{eV}$) et un coefficient d'absorption α relativement élevé ($\alpha = 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$). En effet des hétérojonctions en couches minces utilisant des fenêtres (CdS; ZnO) présentent un rendement très appréciable de l'ordre de 14,1% [1], une stabilité remarquable et un faible coût de fabrication. Diverses techniques ont été mises au point pour préparer des couches minces de CuInSe₂ telles que l'évaporation flash, la coévaporation, l'épitaxie par jet moléculaire, l'électrodéposition etc...[2].

Les films CIS possèdent certaines caractéristiques exceptionnelles (largeur de bande, coefficient d'absorption, longueur de diffusion des porteurs minoritaires) particulièrement liées aux applications photovoltaïques. Les travaux effectués jusqu'à présent [3, 5] ont mis en évidence le lien étroit entre les propriétés optiques et le rendement final des cellules. Le coefficient d'absorption ainsi que le gap sont considérés comme les paramètres les plus influents dans la mise au point des dispositifs à semi-conducteurs dépendent en général de la stoechiométrie, des défauts chimiques et des différents paramètres de croissance des couches telle que la température du substrat [6].

Dans ce travail, on se propose d'apporter notre contribution dans l'étude des caractéristiques structurales et électriques des couches minces de CuInSe₂ obtenues par coévaporation au sein du Laboratoire de Cristaux et Couches Minces (L.C.C.M) de l'Université de Annaba.

2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le semi-conducteur ternaire CIS sous forme de films minces d'épaisseur 300Å a été élaboré par la technique de la coévaporation. Cette méthode est basée sur l'évaporation thermique simultanée des trois constituants (Cu, In, Se) sur des substrats en verre sous un vide secondaire de l'ordre de 4.10^{-6} torr.

Le dispositif expérimental est constitué d'un compartiment contenant les substrats portés à une température T_s égale à 380 °C, de trois sources d'évaporation dont deux pour le Cuivre et l'Indium respectivement en tantale et en tungstène. Pour le sélénium, on dispose d'une source constituée d'un creuset en céramique entouré d'un filament en tungstène. Par ailleurs, la poudre de Se peut être éjectée en phase solide et provoquer des dommages au niveau des substrats. De tels effets peuvent être réduits grâce à un creuset en graphite judicieusement étudié et bourré de laine de quartz afin d'éviter l'évaporation trop rapide du Se.

Les taux d'évaporation des trois éléments contrôlés par une balance en quartz de marque Leybold Inficon sont respectivement 4 Å/s, 4.5 Å/s et 10 Å/s. Les films ont été caractérisés par MEB, MET et Rayons X. Les mesures électriques ont été effectuées par la technique de Van der Pauw.

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Morphologie et structure

Les couches minces de CIS sont généralement constituées d'un fond plat, de petits grains semblables à des gouttelettes dont le diamètre ne dépasse pas 0.5µm (Fig. 1 et 2). L'analyse ponctuelle de ces agrégats (EDS) (Tableau 1) révèle qu'ils sont riches en cuivre que le fond homogène.

Tableau 1: Pourcentages atomiques des éléments chimiques Cu et In évalués par EDS et le rapport Cu/In correspondant à chaque position

Position	Cu (atom. %)	In (atom. %)	Cu/In
1	69.17	23.13	2.99
2	47.85	28.25	1.69
3	27.71	31.60	0.88
4	80.25	13.45	5.97
5	61.13	18.22	3.37
6	82.20	16.48	4.99
7	39.09	60.18	0.65
8	46.80	51.92	0.90

Les couches telles quelles sont de structure tétragonale de paramètre cristallins $a = 5.78$ Å et $c = 11.60$ Å comme montré par le diagramme de diffraction électronique de la figure 2. La raie (112) de la chalcopyrite apparaît sur le cliché de diffraction relativement plus intense. Ce-ci traduit une orientation préférentielle selon cette direction. Le spectre de diffraction des rayons X montré sur la figure 3 confirme ces constatations.

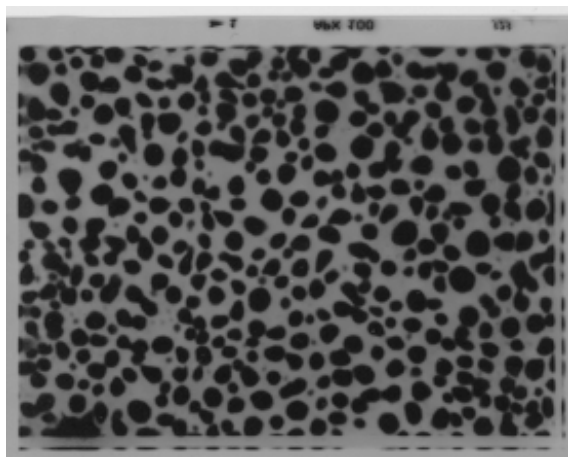


Fig. 1: Micrographie électronique obtenue par MEB de CuInSe_2 déposé

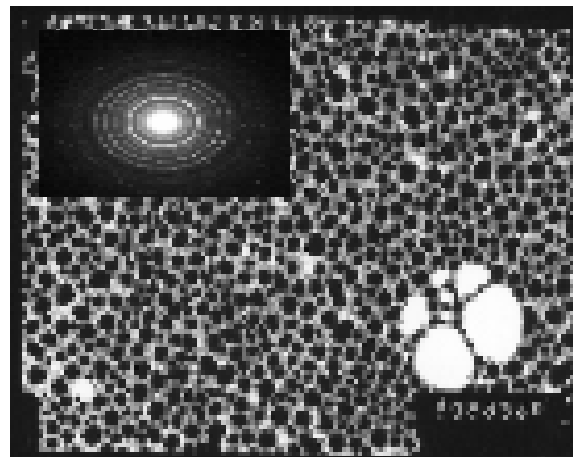


Fig. 2: Image en champ clair et cliché de diffraction correspondant obtenu par MET

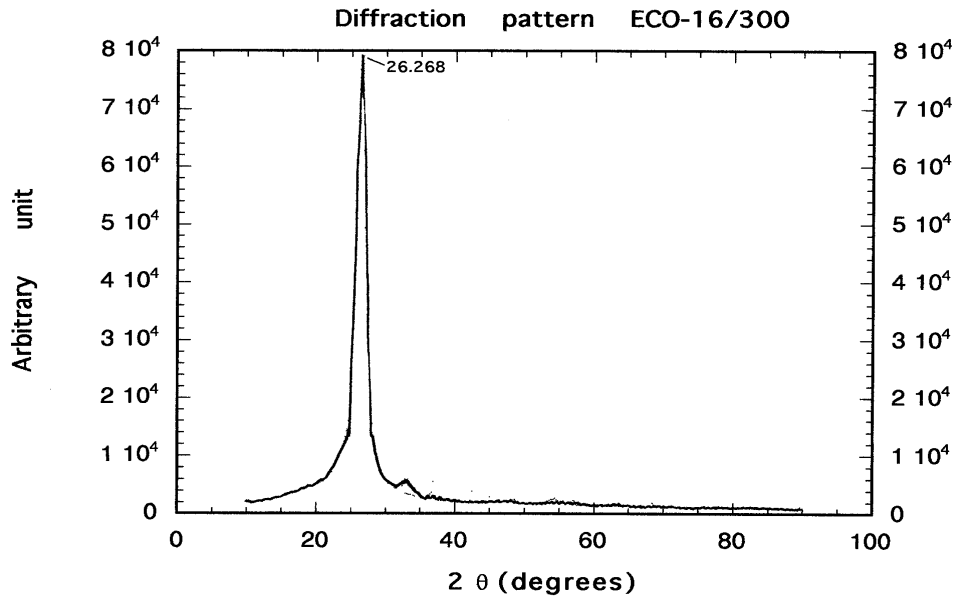


Fig. 3: Spectre RX de la couche CuInSe_2 d'épaisseur 300\AA indiquant l'orientation (112) caractéristique de la structure chalcopyrite

3.2 Propriété électrique

La figure 4 montre la conductivité électrique σ en fonction de $1000/T$. La conductivité décroît fortement lorsque la température diminue. On distingue deux domaines de mesure avec deux valeurs d'énergies d'activations: pour les très basses températures $E_a = 2\text{meV}$ est faible et pour les hautes températures $E_a = 23\text{meV}$. Ces échantillons ont une résistivité faible ($\approx 0.03 \Omega\cdot\text{cm}$). Leur comportement en température indique soit la dégénérescence du semi-conducteur, soit même un comportement métallique (Fig. 4). De telles phases métalliques (ou quasi-métallique comme Cu_2Se) peuvent être présentes aux joints de grains et expliquer ce comportement. Ce type de comportement avait déjà été présenté [7] pour du CIS préparé par évaporation et contenant un excès de Cu de quelques % par rapport à la composition idéale. Compte tenu des mobilités assez faible dans ces matériaux polycristallins (de l'ordre de $8 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ à 300 K) les porteurs peuvent être estimés à $n \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

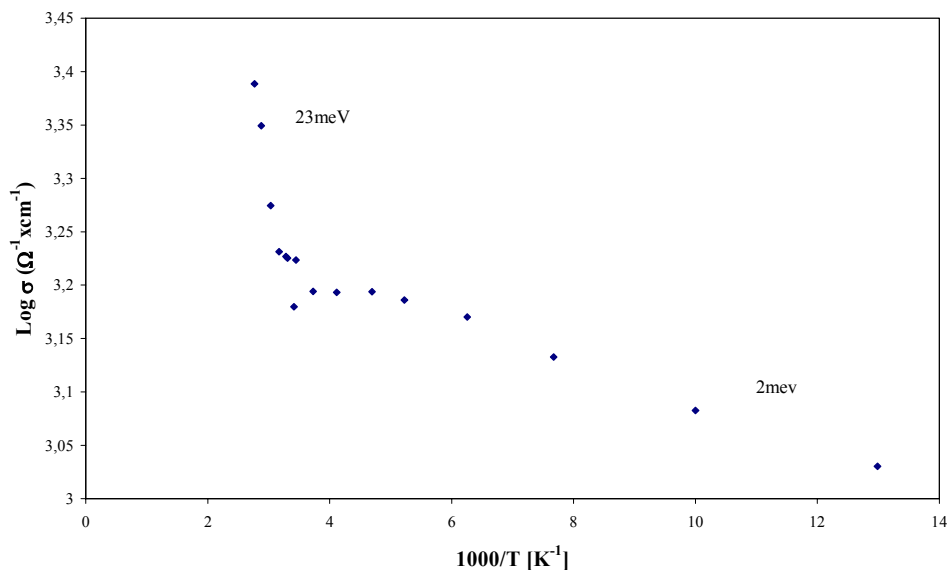


Fig. 4: Variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour les film mince de CuInSe_2 coévaporé déposé sur du verre à $T_s = 380^\circ\text{C}$

4. CONCLUSION

L'étude des propriétés fondamentales a été effectuée sur des couches minces de CuInSe₂ d'épaisseur 300Å préparées par coévaporation à la température de substrat égale à 380 °C. Les films riches en cuivre de structure chalcopyrite et d'orientation préférentielle (112), présentent une morphologie en gouttelettes avec une taille de grains de l'ordre de 0.5 µm. La résistivité est thermiquement activée avec des énergies d'activation de 2 meV et 23 meV aux basses et aux hautes températures.

REFERENCES

- [1] K.W. Mitchell and H.I. Lui, in: Proc. 20th IEEE Photovoltaics Specialists Conf., p. 1461, Las Vegas, 26-30 Sep. 1988.
- [2] A. Kaowles, Ph.D. Thesis Department of Physics, Newcastle upon Tyne Polytechnic, 1990.
- [3] L.L. Kazmerski, M. Hallerdt, P.J. Ireland, R.A. Mickelsen and W.S. Chen, J. Vac. Sci. Technol. A1, 395, 1983.
- [4] E.R. Don, R.R. Cooper and R. Hill, in: Proc. 6th EC photovoltaic Solar Energy Conf., London, p. 768, 15-19 April 1985, Reidel, Dodrecht, 1985.
- [5] L.Y. Sun, L.L. Kazmerski, A.H. Clark, P.J. Ireland and D.W. Morton, J. Vac. Sci Technol. 15, 265, 1978.
- [6] N. Benslim, A. Maami, L. Mahdjoubi and L. Gousskov, Proc. of 11th European Photovoltaic Solar Energy. Conference and Exhibition, pp. 890-893, Montreux, Switzerland, October 1992.
- [7] V.K. Gandora, K.V. Ferdinand, C. Jagadish, A.Kumar and P.C. Mathar, Phys. Stat. Sol. (a) 98, 595, 1986.