



# Fabrication des couches minces de $\text{CuInSe}_2$ en vue de leur utilisation pour des applications photovoltaïques

S. Gagui<sup>1</sup>, B. Hadjoudja<sup>2</sup>, H. Felfli<sup>3</sup>, B. Chouial<sup>4</sup>, A. Chibani<sup>5</sup>  
Département de physique, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie  
Laboratoire des semi-conducteurs

<sup>1</sup>Souheyla\_gagui@yahoo.fr

<sup>2</sup>b\_hadjoudja@yahoo.fr

<sup>3</sup>h.felfli@gmail.com

<sup>4</sup>chouialb@yahoo.fr

<sup>5</sup>chibanial2000@yahoo.fr

**Résumé**— Avec leur coefficient d'absorption élevé, les composés à structure chalcopryrite ( $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{Se}_2$ ) présentent un certain nombre d'avantages dans la course à la production des modules solaires à grande échelle et à faible coût. Dans cette optique, des couches minces de  $\text{CuInSe}_2$  ont été déposées sur des substrats de pyrex par la technique de transport de vapeur à courte distance (CSVT). Des analyses par diffraction de rayons X ont montré que ces couches sont polycristallines et de structure chalcopryrite. L'orientation préférentielle suivant le plan (112) qui est très indiquée pour la conversion photovoltaïque a été obtenue. D'autres part, les paramètres de maille a et c ont été calculés à partir des spectres de rayons X, le rapport c/a a été trouvé proche de 2. La caractérisation par spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) des couches déposées, a montré que leur composition chimique est quasi-stœchiométrique. L'analyse au microscope électronique à balayage, a montré que la surface des couches déposées présente une morphologie homogène et compacte.

**Mots clés**—  $\text{CuInSe}_2$  ; Couches minces; Structure chalcopryrite; Cellules solaires.

## I. INTRODUCTION

Actuellement, le silicium reste le matériau le plus utilisé dans la fabrication des cellules solaires, ce qui explique leur coût élevé et la limitation de leur surface. Mais, dans le but de diminuer le coût de revient des modules solaires, d'autres matériaux et notamment les composés à structure chalcopryrite font actuellement l'objet de plusieurs recherches [1-4]. Ces composés ont un pouvoir d'absorption bien plus important que celui du silicium [5]. De plus, les cellules solaires fabriquées à base de ces composés peuvent atteindre des rendements supérieurs à 19% [6,7]. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la fabrication des couches minces de  $\text{CuInSe}_2$  par la technique CSVT (Close Spaced Vapor Transport) à réacteur ouvert, en vue de leur utilisation pour des applications photovoltaïques.

## II. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

### A. Technique de dépôt

Des couches minces de  $\text{CuInSe}_2$  ont été déposées sur des substrats de pyrex, en utilisant un système de transport de vapeur à courte distance (CSVT) à réacteur ouvert. Dans ce cas, on n'a pas besoin de faire le vide dans le réacteur, mais qu'un simple balayage par un flux d'Argon suffit. Le système de dépôt utilisé (figure 1) est constitué de deux couvercles et d'un tube principal en quartz de 40 cm de longueur et de 3,5 cm de diamètre intérieur. Le matériau source est une poudre de CIS placée dans un creuset en graphite et pressé à la main. Cette poudre est obtenue à partir d'un lingot massif de  $\text{CuInSe}_2$ , broyé et passer à travers un tamis. Le substrat est placé au dessus du creuset sur des cales en pyrex de 1 mm d'épaisseur. L'ensemble est placé au milieu du réacteur. Quelques grains d'iode solide sont placés au niveau de l'une des deux entrées du réacteur. Une barre en « U » de Kanthal placée sous le réacteur, juste en dessous de la source permet l'échauffement. La température utilisée pour la source est 550 °C pour une durée d'une heure. Des spires chauffantes servent au chauffage de l'iode.

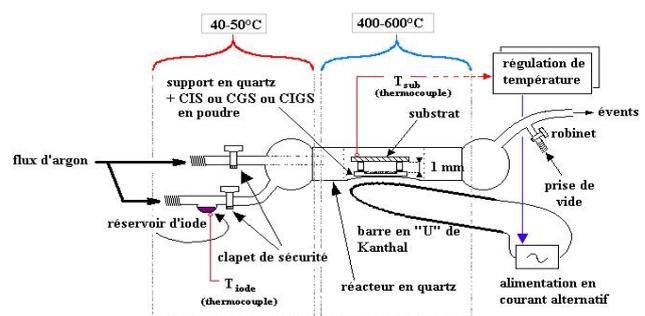


Fig. 1 Schéma descriptif du réacteur de CSVT



**Le 2<sup>ème</sup> Séminaire International sur les Energies Nouvelles et  
Renouvelables**  
**The 2<sup>nd</sup> International Seminar on New and Renewable  
Energies**

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,  
Ghardaïa - Algérie 15, 16 et 17 Octobre 2012



*B. Techniques utilisées pour la caractérisation des couches*

1) *Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à un système de microanalyse (EDS)*: Un microscope électronique à balayage (MEB), associé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) ont été utilisés respectivement pour étudier la morphologie de la surface des couches et déterminer la composition chimique de leurs constituants.

2) *Diffraction de rayons X*: Les analyses par diffraction de rayons X permettent d'étudier la structure cristalline des matériaux et de déterminer les différents plans de cristallisation ainsi que les différentes phases en présence. La méthode consiste à irradier l'échantillon par un faisceau de rayons X monochromatique, de longueur d'onde  $\lambda$ . Lorsque l'échantillon n'est pas amorphe, il existe toujours des grains monocristallins dans une disposition convenable pour réaliser les conditions d'incidences  $\theta$  qui sont nécessaires à une réflexion d'ordre  $k$  par toutes les familles des plans réticulaires séparés par la distance  $d$ . Le faisceau subit une diffraction d'un angle  $2\theta$  donnée par la loi de Bragg :

$$\sin \theta = \frac{k \lambda}{2d}$$

Ces analyses sont effectuées à l'aide d'un appareillage Philips, à goniomètre horizontal, avec la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) sous une tension de 40 kV et un courant de 20 mA. L'analyse pour les couches minces déposées est systématiquement réalisée dans les conditions suivantes :

- $5^\circ < \theta < 40^\circ$
- résolution = 0,02 degré
- période d'acquisition = 500ms
- nombre de passage = 2

Les spectres de rayons X obtenus nous permettent de calculer les paramètres cristallins de nos couches en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

III. RÉSULTATS ET DISCUSSION

*A. Morphologie et composition chimique des couches*

Les couches minces de  $\text{CuInSe}_2$  préparées par la technique CSVT ont été caractérisées par EDS. La composition chimique des constituants est obtenue après

analyse de cinq endroits différents de la couche étudiée. Les résultats rapportés dans le tableau 1, montrent que la couche de  $\text{CuInSe}_2$  obtenue est légèrement riche en indium et présente une quasi-stœchiométrie ( $\text{Cu/In}=0,98$ ). Des résultats similaires aux nôtres ont été rapportés par Zouaoui et al. [8] sur des couches de  $\text{CuInSe}_2$ , déposées par la méthode CSVT à réacteur fermé sous vide. La contamination par l'iode de la couche déposée est négligeable (moins de 1 %). De plus, cette présence d'iode peut être résorbée par des traitements thermiques à température élevée [9].

TABLEAU I  
COMPOSITION CHIMIQUE DE LA COUCHE DE  $\text{CuInSe}_2$  DEPOSEE

Echantillon	Cu (%)	In (%)	Se (%)	I (%)	Cu/In	Se/(Cu+In)
CIS	25,33	25,73	48,29	0,65	0,98	0,95

L'analyse par microscope électronique à balayage de la surface de l'échantillon CIS, est montrée par la figure 2. D'après cette figure, on constate que la surface de notre échantillon présente une bonne morphologie, avec des cristallites de taille homogène et bien jointives, lui donnant un aspect compacte. Ce phénomène a été observé par d'autres auteurs [10, 11].

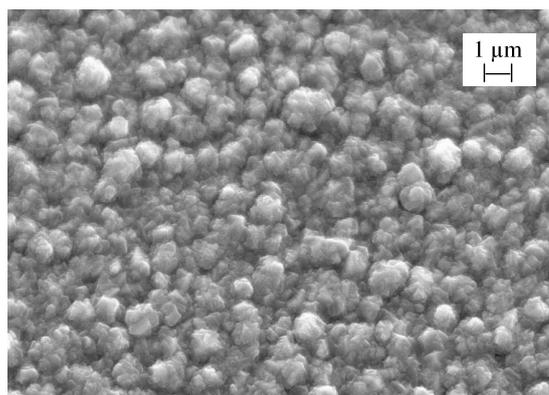


Fig. 2 Morphologie de la surface de l'échantillon CIS

*B. Caractérisation par rayons X*

Les résultats de la caractérisation par diffraction de rayons X de la couche de  $\text{CuInSe}_2$ , déposée à une température de la source de 550 °C durant 1 heure sont rapportés par la figure 3. Le spectre montre que les plans d'orientation (112) et (103) présentent une forte intensité



**Le 2<sup>ème</sup> Séminaire International sur les Energies Nouvelles et  
Renouvelables**  
**The 2<sup>nd</sup> International Seminar on New and Renewable  
Energies**

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,  
Ghardaïa - Algérie 15, 16 et 17 Octobre 2012



avec une orientation préférentielle selon la direction (112). Des résultats similaires ont été rapportés par d'autres auteurs [12, 13]. Kanan et al. [12] ont indiqué que les plans d'orientation (112) sont souhaitables pour la conversion photovoltaïque.

En plus des plans d'orientation (112), (103), (204), (220), (116), (312), (323), (400), (316) et (332) du composé ternaire CuInSe<sub>2</sub>, la plupart des pics caractéristiques de la structure chalcopyrite (101), (211), (301) et (305) sont montrés par le spectre de l'échantillon CIS obtenu.

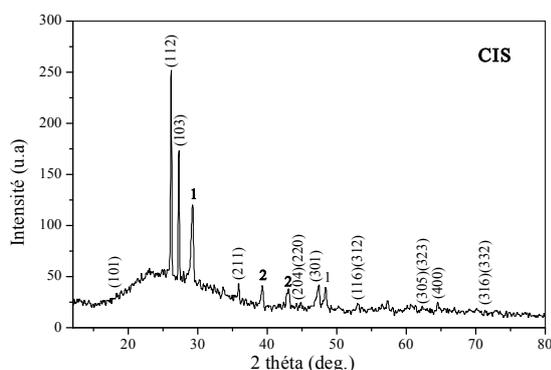


Fig. 3 Spectre de diffraction de rayons X de l'échantillon CIS. Phases secondaires : 1. In<sub>6</sub>Se<sub>7</sub>, 2. Cu<sub>2</sub>Se

L'analyse structurale montre que nos couches sont polycristallines, avec la présence du composé CuInSe<sub>2</sub> comme phase principale et des inclusions de Cu<sub>2</sub>Se et In<sub>6</sub>Se<sub>7</sub>. La présence de ces phases secondaires peut être attribuée à la non stœchiométrie de nos couches. En effet, les compositions chimiques de nos échantillons ne sont que quasi-stœchiométriques. La prédominance de l'inclusion en In<sub>6</sub>Se<sub>7</sub> confirme les résultats concernant la composition chimique des constituants, selon lesquelles la couche de CuInSe<sub>2</sub> obtenue est légèrement riche en indium.

A partir des spectres de rayons X, nous avons calculé les paramètres de maille a et c pour la couche de CuInSe<sub>2</sub> obtenue. Les valeurs trouvées (tableau 2) sont en bon accord avec les données de la littérature [14].

TABLEAU II

PARAMETRES DE MAILLE DE L'ECHANTILLON CIS PREPARE

Echantillon	a (Å)	c (Å)	c/a (Å)
CIS	5,7723	11,7363	2,03

La présence des pics caractéristiques de la structure chalcopyrite et le rapport des paramètres de maille  $c/a \approx 2$  montrent que la couche de CuInSe<sub>2</sub> obtenue présentant une quasi-stœchiométrie a une structure chalcopyrite.

#### IV. CONCLUSION

Des couches minces de CuInSe<sub>2</sub> ont été déposées en utilisant la technique de CSVT à réacteur ouvert. L'utilisation d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) pour l'analyse de la composition chimique des constituants des couches déposées, nous a montré la quasi-stœchiométrie de la couche CIS, avec un rapport Cu/In de 0,98. L'orientation préférentielle suivant le plan (112) qui est très indiquée pour la conversion photovoltaïque a été obtenue. Les études structurales de la couche de CuInSe<sub>2</sub> déposée par ce système de CSVT à réacteur ouvert, ont montrées que cette couche est polycristallines et de structure chalcopyrite. Cette technique nous a permis de déposer, à 550 °C pendant 1 heure, des couches minces, homogènes, compactes, de bonnes qualités cristallographiques avec des paramètres de maille proches à ceux du massif fabriqué et utilisé comme élément source.

#### REFERENCES

- [1] C. Grasso, M. Nanu, A. Goossens, and M. Burgelman, *Thin solid films*, vol. 480-481, pp. 87-91, 2005.
- [2] R. P. Wijesundera, and W. Siripala, *Solar energy materials and solar cells*, vol. 81, pp. 147-154, 2004.
- [3] M. Krunks, O. Kijatkina, A. Mere, T. Varema, I. Oja, and V. M. Siripala, *Solar energy materials and solar cells*, vol. 87, pp. 207-214, 2005.
- [4] X. Hou, and K. L. Choy, *Thin Solid Films*, vol. 480-481, pp. 13-18, 2005.
- [5] J. E. Jaffe, and A. Zunger, *Phys. Rev.*, vol B 29, p 1882, 1984.
- [6] R. Kniese, M. Lammer, U. Rau, and M. Powalla, *Thin Solid Films*, vol. 451-452, pp. 430-433, 2004.
- [7] J. H. Werner, J. Mattheis, and U. Rau, *Thin Solid Films*, vol. 480-481, pp. 399-409, 2005.
- [8] A. Zouaoui, M. Lachab, M. L. Hidalgo, A. Chaffa, C. Llinares, and N. Kesri, *Thin Solid Films*, vol. 339, p. 10, 1999.
- [9] M. Sander, W. Jaegermann, and H. J. Lewerenz, *J. Phys. Chem.*, vol. 96, p. 782, 1992.
- [10] M. Bodegard, L. Stolt, and J. Hedstrom, *Proc. 12th European photov. Sol. En. Conf., Amsterdam*, p. 1743, 1994.
- [11] R. Kkenk, T. Walter, H. W. Schock, and D. Cahen, "Polycrystalline semiconducteurs III," *Solid State Phenomena*, vol. 37-38, pp. 506 1994.
- [12] M. D. Kannan, R. Balasundaraprabhu, S. Jayakumar, and P. Ramanathaswamy, *Solar Energy Material and Solar Cells*, vol. 81, p. 379, 2004.
- [13] J. Kesler, C. Chityutakan, J. Scholstrom, and L. Stolt, *Thin Solid Films*, vol. 431-432, p. 1, 2003.
- [14] W. W. Lam, and I. Shih, *Solar Energy Material and Solar Cells*, vol. 50, p. 111, 1998.