

PREPARATION PAR PULVERISATION REACTIVE CHIMIQUE ET ETUDE DE LA COMPOSITION DES COUCHES MINCES DE SULFURE MIXTE DE CUIVRE ET D'INDIUM PAR METHODES ELECTRO-CHIMIQUES D'ANALYSE.

M. MNARI, M. DACHRAOUI, S. BELGACEM* et H. LATROUS

Laboratoire de Chimie Analytique - Faculté des Sciences de Tunis - Campus Universitaire - 1060 Tunis - Tunisie.

*Laboratoire de Physique de la Matière Condensée - Faculté des Sciences de Tunis Campus Universitaire - 1060 Tunis - Tunisie.

RESUME

Nous avons étudié par méthodes électrochimiques d'analyse la composition des couches minces semi-conductrices de CuInS_2 préparées par pulvérisation réactive chimique d'une solution de Cu(I) , In(III) et de thiourée. Les teneurs en cuivre et indium sont déterminées par polarographie à impulsion d'amplitude constante, après dissolution des couches dans une solution d'acide chlorhydrique 5 mol.l^{-1} . Le soufre est déterminé en circuit fermé sous forme de H_2S par potentiométrie à deux électrodes indicatrices de platine. Pour obtenir des couches minces stoechiométriques de CuInS_2 il faut atteindre dans la solution à pulvériser les rapports des concentrations suivants :

$$[\text{Cu(I)}] / [\text{In(III)}] = 1,1 \text{ et } [\text{Thiourée}] / [\text{In(III)}] = 3$$

ABSTRACT

We have studied by electrochemical analytical methods the composition of CuInS_2 thin layers prepared by spray of the solution Cu(I) In(III) and thiourea. The amounts of copper and indium are determined by differential pulse polarography after dissolution of thin layers in HCl 5 mol/l solution. The sulphur is determined in closed circuit as H_2S , by bipotentiometry using two indicator platinum electrodes. In order to obtain thin layers stoichiometry, concentration ratios $[\text{Cu(I)}]/[\text{In(III)}] = 1,1$ and $[\text{Thiourea}] / [\text{In(III)}] = 3$ in the pulverization solution are used.

I. INTRODUCTION

Le semi-conducteur CuInS_2 est un des matériaux prometteurs pour la conversion photovoltaïque, du fait de son fort coefficient d'absorption ($\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$), de son gap direct de valeur $E_g = 1,42 \text{ eV}$, voisin de la valeur théorique optimum pour la conversion de l'énergie solaire (environ $1,5 \text{ eV}$) et de sa bonne stabilité, qui pourrait avantageusement remplacer Cu_2S en tant qu'absorbant dans le dispositif $\text{CdS-Cu}_2\text{S}$ (réf. 1,2,3). La technique de pulvérisation réactive chimique (réf. 4), couramment appelée "spray" est l'une des méthodes de préparation des couches minces semi-conductrices la moins onéreuse. Cependant, en utilisant cette méthode on n'a pas un contrôle facile de la composition de la couche. Or celle-ci influe fortement sur les propriétés des semi-conducteurs formés, donc sur le rendement photovoltaïque de la cellule solaire. Les méthodes les plus utilisées actuel-

lement pour déterminer la composition du semi-conducteur CuInS_2 sont la spectroscopie des rayons X en dispersion d'énergie (EDS) ou de longueur d'onde (WDS) qui s'effectue à l'aide du microscope électronique à balayage et l'absorption atomique après mise en solution de l'échantillon.

Le but de notre travail est donc de mettre au point un dosage peu coûteux et précis surtout lorsque les éléments à analyser sont à l'état de trace.

La détermination électrochimique de la composition des couches minces a fait l'objet de recherches récentes. YUNG et Col. (réf. 5), au cours de leur étude électrochimique de la composition de CuInS_2 et CuInSe_2 non stoechiométriques ont dosé le cuivre, l'indium et le sélénium par coulométrie, mais le soufre est titré par ampérométrie à différence de potentiel imposée. De même ZOUAD-ZARDI (réf. 6) a dosé le cuivre, l'indium et le gallium des couches CuInSe_2 et CuGaSe_2 par polarographie impulsionnelle et le sélénium par titration ampérométrique à différence de potentiel imposée.

Après plusieurs essais des méthodes électrochimiques d'analyse, notre choix s'est finalement fixé, pour le dosage du soufre sur la potentiométrie à courant constant et faible avec deux électrodes de platine. L'analyse du cuivre et de l'indium a été effectuée par polarographie à impulsion d'amplitude carrée et constante.

II. CONDITIONS EXPERIMENTALES

a) Préparation des couches

Pour la préparation des couches semi-conductrices de CuInS_2 , nous avons adopté deux techniques de pulvérisation réactive chimique : (pulvérisation avec air "pneumatique" et pulvérisation sans air).

Le tableau I permet d'opérer une comparaison entre les conditions de préparation selon les deux techniques. En vue de réaliser des couches relativement homogènes, bien cristallisées et orientées préférentiellement suivant la direction (112) correspondant aux plans parallèles au substrat (réf. 7) et favorable à une meilleure collecte de courant dans les photopiles telles que CdS/CuInS_2 , nous avons été amenés à utiliser un débit de 25 ml/min et nous avons travaillé à une température un peu plus élevée que dans le cas de la pulvérisation pneumatique.

La pulvérisation sans air a des limitations quant au débit de la solution et de la variation de la teneur du soufre en solution pour un rapport Cu/In fixe. En revanche elle présente des avantages dont les plus importants sont :

- La possibilité de pulvériser des solutions concentrées et atteindre des vitesses de croissance élevées.
- La diminution des pertes thermiques correspondant à un temps minimum de pulvérisation.

Tableau I : Conditions de fabrication des couches minces de CuInS_2 préparées par pulvérisation réactive chimique avec et sans air.

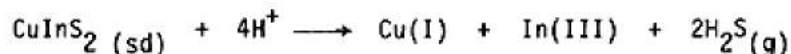
Méthode d'élaboration		Pulvérisation sans air	Pulvérisation pneumatique
Conditions d'élaboration			
Solution à pulvériser	InCl_3	10^{-2} M	$5 \cdot 10^{-3}$ M
	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$0,7 \cdot 10^{-2}$ à $1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$ à $7,5 \cdot 10^{-3}$ M
	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	$4,7 \cdot 10^{-2}$ à $7,5 \cdot 10^{-2}$	$10 \cdot 10^{-3}$ à $25 \cdot 10^{-3}$ M
	pH	1,5	1,5
Distance entre substrat-gicleur		30 à 40 cm	25 à 30 cm
Débit du liquide		$25 \text{ cm}^3/\text{min}$	$3 \text{ cm}^3/\text{min}$
Débit du gaz			3 à 4 litre/min
Température de régulation T_R		500°C	370°C
Température de substrat : T_S		340°C	370°C
Durée de pulvérisation		15 à 30 min	60 à 90 min
Épaisseur de la couche		1 à $3 \mu\text{m}$	1 à $3 \mu\text{m}$

b) Dissolution des couches sous atmosphère d'azote

Le montage de la dissolution des couches comporte deux parties principales (figure 1) :

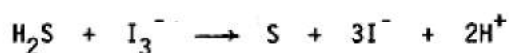
- Ballon contenant l'acide chlorhydrique 5 mol.l^{-1}
- Flaçon barboteur contenant une solution d'iode préalablement titrée.

On introduit l'échantillon de CuInS_2 dans le ballon d'acide, puis on chauffe doucement jusqu'à la dissolution complète de la couche noire selon la réaction suivante :



Le soufre initialement présent dans la couche solide est transformé en H_2S lors de la dissolution puis entraîné par un courant d'azote privé d'oxygène.

Le sulfure d'hydrogène est absorbé totalement par une solution d'iode de normalité bien déterminée suivant la réaction :



c) Appareillage et analyse des couches

Les mesures polarographiques ont été réalisées à l'aide d'un ensemble polarographique Tacussel (un polarographe type PRG5 et un enregistreur type EPL 2B

muni d'un tiroir type TV 11 GD).

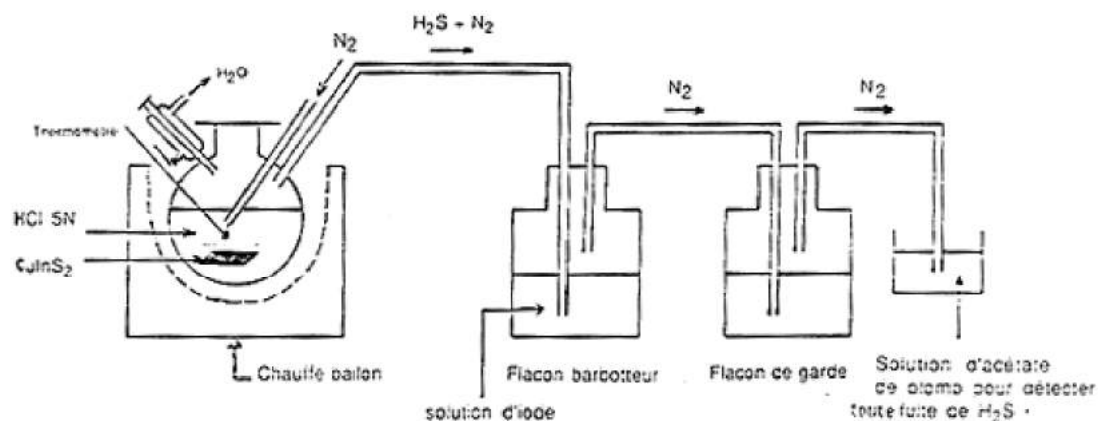


Figure 1 : Montage de dissolution des couches

Les paramètres suivants ont été utilisés :

- Polarographie à impulsion d'amplitude constante : Amplitude de l'impulsion = 20 mV ; Vitesse de balayage = 4 mVs⁻¹ ; Temps de chute de goutte = 1s ; Amortissement = 1. Le potentiel est mesuré par rapport à l'électrode au calomel à KCl saturé. L'électrode auxiliaire est une électrode de platine.

- Les mesures potentiométriques à courant imposé ont été réalisées à l'aide d'un millivoltmètre modèle Tacussel ISIS 20000. Les solutions des réactifs titrants sont ajoutées à l'aide d'une burette automatique Metrohm Herisau Dosimat 535.

La solution de dissolution de la couche refroidie est diluée 5 fois par l'eau bidistillée puis transférée dans la cellule polarographique pour l'analyse du cuivre et de l'indium en une seule opération (figure 2), le dégazage de la solution est réalisé avec de l'azote. Les courants de diffusion sont bien définis et proportionnels à la concentration des ions (figure 3).

La détermination de l'excès d'iode par dosage avec une solution de thiosulfate de normalité bien déterminée permet de calculer la quantité de H₂S dégagée. La méthode électrochimique indicatrice du point d'équivalence au cours de ce dosage est la potentiométrie à courant imposé avec deux électrodes identiques de platine.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

Dans le tableau II sont présentés les rapports des éléments Cu : In : S dans la phase solide préparée par pulvérisation pneumatique en fonction du rapport Cu : In : S dans la solution à pulvériser. Nous avons fait varier soit la quantité de cuivre en solution à pulvériser en maintenant constantes les quantités d'indium et de thiourée ; soit au contraire on fait varier la quantité de soufre

en fixant les quantités respectives des métaux, en vue d'obtenir une bonne qualité des couches minces.

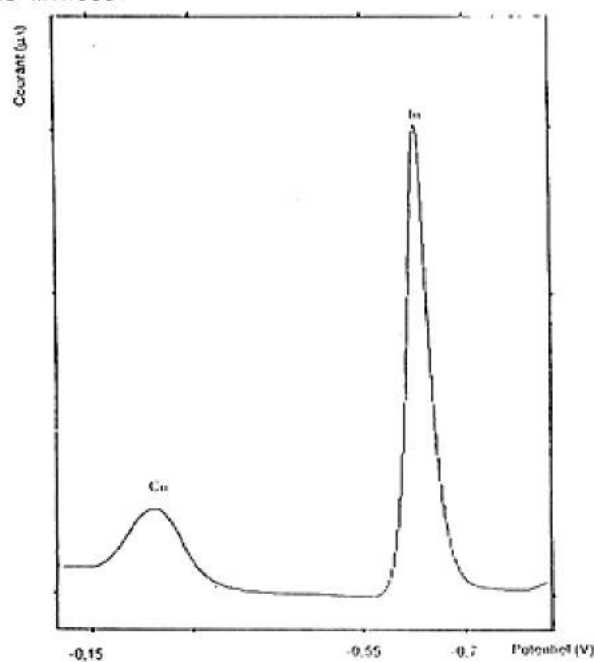


Figure 2 : Polarogramme obtenu avec une solution Cu(I) $6 \cdot 10^{-5} M$
In(III) $6 \cdot 10^{-5} M$ dans HCl 1M à température ambiante.

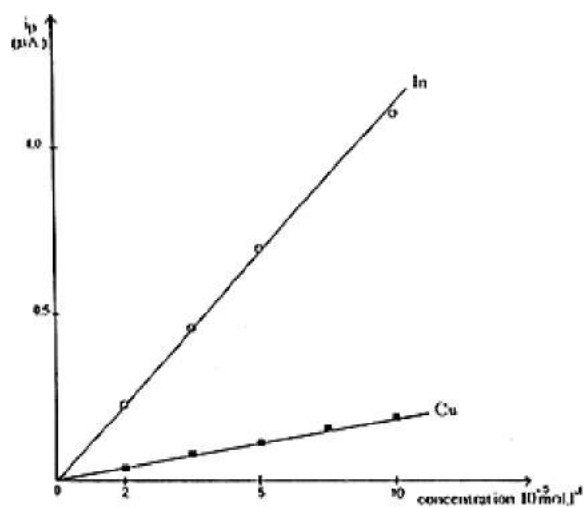


Figure 3 : Courbes d'étalonnage $i_p = f(c)$
Cu(I), In(III) en solution HCl 1M
 $\Delta E = 20 \text{ mV}$
 $t_g = 1 \text{ s}$
 $V_B = 4 \text{ mV/s}$

Amortissement = 1
Température ambiante

Tableau II : Résultats d'analyse des échantillons préparés par pulvérisation pneumatique.

Code	Surface de la couche (en cm ²)	T _m °C	Rapport Cu:In:S en solution	Rapport Cu:In:S en phase solide	Nombre de mole par cm ² 10 ⁻⁶		
					Cu	In	S
A ₂₆	1,56	40	0,5:1:3	0,46:1:1,99	1,00	2,17	4,32
A ₂₇	0,975	45	0,75:1:3	0,61:1:1,82	1,55	2,52	4,59
A ₂₄	1,05	55	1,3:1:2	1,05:1:1,84	2,00	1,90	3,51
A ₂₃	1,425	60	1,3:1:3	1,22:1:2,18	1,89	1,54	3,37
A ₂₅	1,21	80	1,3:1:5	1,26:1:2,15	1,33	1,05	2,28

On remarque que plus le rapport Cu/In en phase solide augmente plus la température de dissolution (t_m) augmente ; le rapport Cu/In obtenu en couche mince est dans tous les cas inférieur à celui observé dans la solution à pulvériser. La courbe présentant la variation du rapport Cu/In en phase solide en fonction de Cu/In en solution à pulvériser (figure 4) montre que pour avoir un rapport Cu/In = 1 en phase solide, il faut que ce rapport soit égal à 1,1 dans la solution à pulvériser. Ce résultat est en bon accord avec celui de V. CHEN YUAN (réf. 8) qui adopte le même rapport au cours de l'élaboration des couches minces de CuInSe₂ par "spray". De même l'étude de la variation du soufre sur la quantité totale du métal (M) en phase solide en fonction de ce rapport dans la solution à pulvériser (figure 5) montre que pour avoir un rapport S/M = 1 en phase solide, il faut que la concentration de thiourée en solution à pulvériser soit égale à 3 fois celle de l'indium pour un rapport Cu/In = 1,1.

Le tableau III présente les résultats d'analyse obtenus avec les échantillons préparés par pulvérisation réactive sans air. Nous observons de même que la température de dissolution augmente avec le rapport Cu/In en phase solide. L'étude de ce rapport a conduit au même résultat que les échantillons préparés par voie pneumatique (figure 6). L'allure de la variation de S/M en phase solide en fonction de ce rapport en solution à pulvériser est différente de celle des échantillons "pneumatiques" (figure 7).

Ces écarts proviennent du fait que les conditions et les techniques utilisées pour la réalisation de ces dépôts sont différentes.

Avec la méthode de pulvérisation pneumatique dans laquelle la concentration des éléments de départ et le débit de solution sont faibles, l'utilisation de

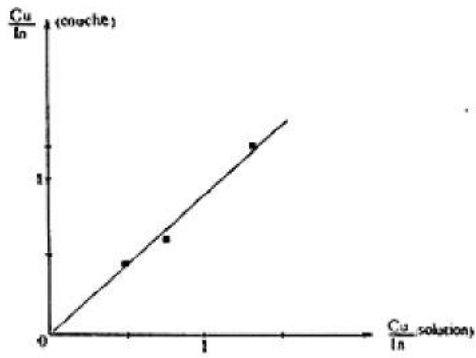


Figure 4 : Variation de Cu/In dans la couche en fonction de Cu/In en solution (pulvérisation pneumatique)

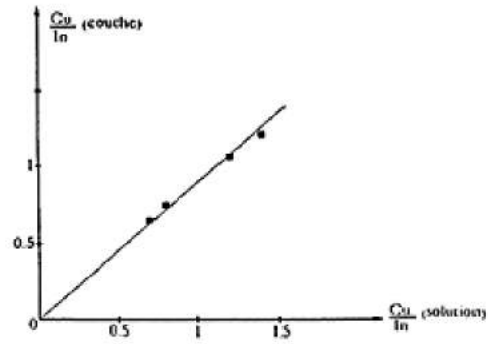


Figure 6 : Variation de Cu/In dans la couche en fonction de Cu/In en solution (pulvérisation réactive chimique sans air)

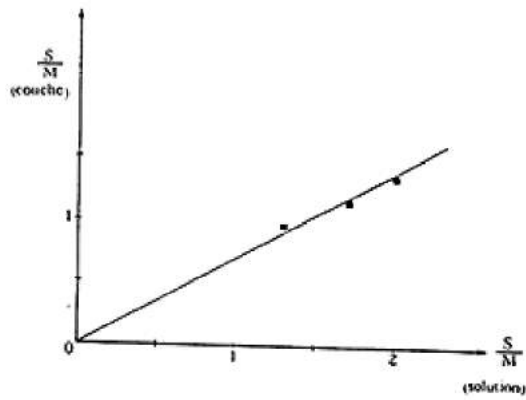


Figure 5 : Variation de S/M dans la couche en fonction de S/M en solution (pulvérisation pneumatique)

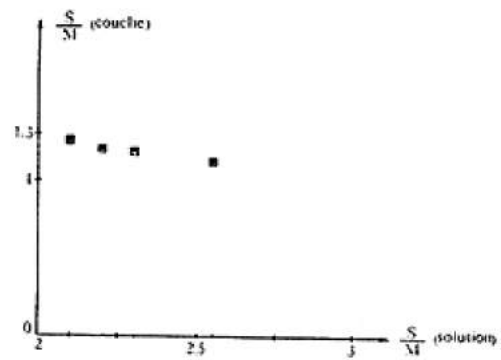


Figure 7 : Variation de S/M dans la couche en fonction de S/M en solution (pulvérisation réactive chimique sans air)

deux solutions différentes, l'une contenant la thiourée et l'autre les ions métalliques, a permis une bonne maîtrise de la variation du rapport S/M en solution.

Tableau III : Résultats d'analyse des échantillons préparés par pulvérisation réactive chimique sans air.

Code	Surface de la couche (en cm ²)	T _m °C	Rapport Cu:In:S en solution	Rapport Cu:In:S en phase solide	Nombre de mole par cm ² · 10 ⁻⁶		
					Cu	In	S
H ₂₄	2,25	50	0,7:1:2,95	0,65:1:2,14	1,04	1,59	3,41
H ₂₃	1,5	55	0,8:1:3,7	0,75:1:2,26	1,09	1,44	3,26
H ₁₉	1,4	60	1:1:4,9	0,97:1:2,39	1,84	1,89	4,5
H ₁₆	1,96	80	1,2:1:5,1	1,05:1:2,44	1,58	1,5	3,67
H ₁₈	1,95	90	1,4:1:6,3	1,21:1:2,50	2,05	1,69	4,24

Par contre, dans le cas de la technique de pulvérisation sans air, d'une part vue le système d'aspiration du liquide et d'autre part pour garder l'avantage de courte durée de pulvérisation avec des concentrations relativement élevées, ces solutions ne peuvent pas être séparées car il y a toujours la formation des précipités qui perturbent le jet de pulvérisation. Une solution unique contenant les trois éléments de base pour la formation de CuInS₂ a été utilisée. La valeur de la concentration de thiourée est choisie en excès de manière à ce que les précipités soient bien dissous.

IV. CONCLUSION

La détermination de la composition des couches minces de sulfure mixte de cuivre et d'indium peut être effectuée après une dissolution chimique dans l'acide chlorhydrique sous atmosphère d'azote et en circuit fermé pour éviter les pertes de H₂S.

La comparaison des résultats obtenus pour les deux types d'échantillons conduit à préparer les solutions à pulvériser avec des rapports [Cu(I)]/[In(III)] = 1,1 et [Thiourée]/[In(III)] = 3 afin d'obtenir des couches minces proches de la stoechiométrie 1:1:2.

Soumis en janvier 1990
Accepté en septembre 1990

BIBLIOGRAPHIE

1. L. L. Kazmerski, F. R. White, G. A. Sanborn, A. J. Merrill, M. S. Ayyagari, S. D. Mittleman et G. K. Morgan, Proc. 12 th IEEE, Photovoltaic Specialists Conf., Baton Rouge, L A, November 1976 (IEEE, New York) p. 534.
2. L. L. Kazmerski, F. R. White, M. S. Ayyagari, Y. J. Juang et R. P. Patterson, J. Vac. Sci. Technol 14 (1) (1977) 65.
3. M. Gorska, R. Beaulieu, J. J. Loferski et B. Roessler, Solar Energy Materials 1 (1979) 313.
4. B. Pamplin and R. S. Feigelson, Thin Solid Films, 60 (1979) 141.
5. M. H. Yang, M. L. Lee and Y. M. Lin, Thin solid films 155 (1987) 317.
6. M. Zouad - Sardi, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (1989).
7. N. Kammoun, S. Belgacem, M. Dachraoui et R. Bennaceur, Rev. Phys. Appl. 22 (1987) 991.
8. V. Chen Yuan, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Techniques de Languedoc, Montpellier (1984).