

Elaboration et caractérisation des matériaux binaires Cu_xS et Ag_2S élaborés par la technique SILAR pour couche tampon de cellule solaire à base de couche absorbante CIS

M. Adnane^{*1}, T. Sahraoui¹, A. Abderrahmane¹, S. Hamzaoui¹ et D. Chaumont²

¹ Laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux,
Département de Physique, Faculté des Sciences
Université Mohamed Boudiaf des Sciences et de la Technologie d'Oran,
B.P. 1505, El M'Naouar, Oran, Algérie

² Equipe NanoForm, Institut Carnot de Bourgogne, 'ICB'
UMR 5209 CNRS, Faculté des Sciences Mirande, Université de Bourgogne
9, Av. Alain Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France

(reçu le 23 Mai 2010 – accepté le 26 Décembre 2010)

Abstract - During last three decades, successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, has emerged as one of the solution methods to deposit a variety of compound materials in thin film form. The SILAR method is inexpensive, simple and convenient for large area deposition. A variety of substrates such as insulators, semiconductors, metals and temperature sensitive substrates (like polyester) can be used since the deposition is carried out at or near to room temperature. As a low temperature process, it also avoids oxidation and corrosion of the substrate. The prime requisite for obtaining good quality thin film is the optimization of preparative parameter such as: concentration of the precursors, nature of complexing agent, pH of the precursor solutions and adsorption, reaction and rinsing time durations etc. In the present review article, we have described successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method of binary materials such as: Cu_xS and Ag_2S thin films. An extensive survey of thin film materials prepared during past years is made to demonstrate the versatility of SILAR method.

Résumé - Depuis une dizaine d'années, des efforts considérables ont été accomplis dans le domaine de nouveaux matériaux synthétisés à bas coût pour être intégrer dans les cellules solaires à base de couches absorbantes CIS: $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$, et GICS: $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se},\text{S})_2$. On peut citer à titre d'exemple les couches tampons telles que: CdS , ZnS , Cu_xS et Ag_2S . Ces matériaux ont attiré notre attention vu leurs facilité à être déposé par la technique SILAR, 'Successive Ionic Layer Absorption Reaction' sur du verre, une technique réalisée et automatisé pour la première fois à l'université des Sciences et de la technologie d'Oran. Les matériaux sont synthétisés au laboratoire de microscopie électronique et sciences des matériaux et caractérisés à l'Université de Bourgogne par la coopération de l'équipe. Les couches minces et nanostructures sont le sulfure de cuivre Cu_xS , le sulfure d'argent Ag_2S , le sulfure de zinc ZnS , le disulfure de cuivre et d'aluminium CuAlS_2 et le disulfure de cuivre et d'indium CuInS_2 ont un gap optique fondamental de l'ordre de 1,5 - 2,5 eV pour Cu_xS , de 1,0 - 2,0 eV pour Ag_2S , de 2,5 eV pour ZnS , de 3,5 eV pour CuAlS_2 et de 1,5 eV pour CIS. Ces matériaux sont préparés par plusieurs techniques, telles que spray, Sol gel, SILAR et bain chimique. A notre connaissance, il y a deux chercheurs indiens qui œuvrent dans ce domaine, Lokhande et Pathan [1, 4, 5] qui ont développé cette technique au sens propre du brevet de déposition. Ces matériaux peuvent être utilisés en optoélectronique comme couche tampon et couche absorbante pour cellule solaire, photoconducteur et photodiode, dans les applications de l'environnement comme capteur de gaz.

Keywords: Metal chalcogenides - Thin solid films - SILAR Method.

* mohamed_adnane@yahoo.fr

1. INTRODUCTION

Depuis une dizaine d'années, des efforts considérables ont été accomplis dans le domaine de nouveaux matériaux synthétisés à bas coût pour être intégrés dans les cellules solaires à base de couches absorbantes CIS: CuIn (S, Se)₂, et GICS: Cu(In, Ga) (Se, S)₂.

On peut citer, à titre d'exemple, les couches tampons, telles que: CdS, ZnS, Cu_xS et Ag₂S. Ces deux matériaux ont attiré notre attention en vu de leur facilité à être déposé par la technique SILAR 'Successive Ionic Layer Absorption Reaction' sur du verre.

Une technique réalisée et automatisée pour la première fois par A. Abderrahmane à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran. Ces deux matériaux ont un gap optique fondamental de l'ordre de 1,0 - 2,0 eV pour Ag₂S et 1,5 - 2,5 eV pour Cu_xS.

Les deux matériaux sont préparés par plusieurs techniques, telles que le spray, le sol gel, SILAR et bain chimique. A notre connaissance, il y a en tête, Lokhande et Pathan [1, 4, 5] qui ont développé cette technique au sens propre du brevet de déposition. Ces deux matériaux peuvent être utilisés en optoélectronique comme couche tampon pour cellule solaire, photoconducteur et photodiode.

2. DEMARCHES EXPERIMENTALES

2.1 Présentation de la technique SILAR

La 'Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction' (SILAR) comme son nom l'indique est basée sur l'adsorption et la réaction des ions de la solution précurseur pour former une couche mince.

Dans ce processus, le substrat est immergé premièrement dans une solution contenant des cations (exemple: Cu²⁺, Ag⁺, Zn²⁺, ..), rincé, puis immergé dans une solution contenant des anions (O²⁻, S²⁻, Se²⁻, Te²⁻, ..), et rincé une deuxième fois (Fig. 1).

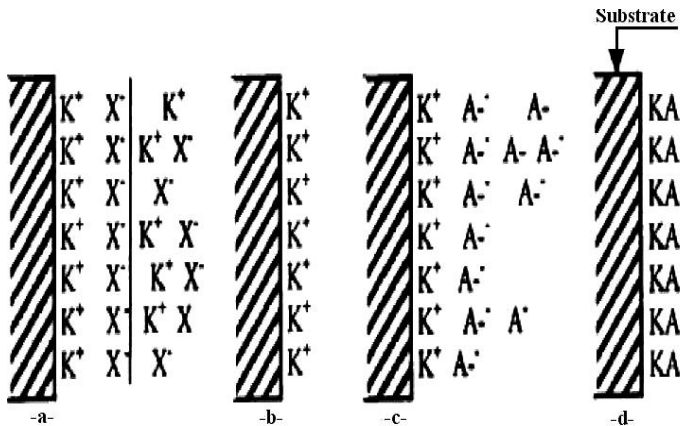


Fig. 1: Schéma de processus de la technique SILAR

a- Adsorption de $K^+ X^-$ et formation de la double couche électrique, b- Rinçage (I) pour enlever l'excès de K^+ et de X^- non absorbés, c- Réaction de A^- avec le cation K^+ préadsorbé pour former KA et d- Rinçage (II) pour enlever l'excès des espèces non réagis et former le solide KA à la surface du substrat [1]

Ce cycle nous donne théoriquement une monocouche. On répète ce cycle plusieurs fois afin d'atteindre l'épaisseur du film désirée. L'étape de rinçage est importante pour empêcher la précipitation homogène (homogeneous precipitation) dans la solution, et pour empêcher la formation des clusters du semi-conducteur et non pas une couche mince.

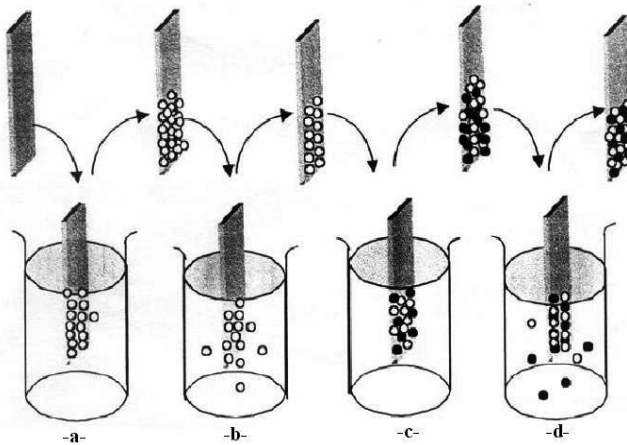


Fig. 2: Etapes de la technique

Le phénomène d'adsorption est un phénomène de surface entre les ions et la surface du substrat et il est dû aux forces d'attraction qui existent entre les ions et la surface. Ces forces de nature de Van Der Waals, sont des forces électrostatiques et des forces d'attraction chimique. Le phénomène d'adsorption dépend de la température de la solution, de la nature du substrat, la concentration, la surface (area) du substrat.

Le phénomène de réaction de l'anion avec le cation pré-adsorbé forme une monocouche du matériau (c'est un ion insoluble dans l'eau: Cu_xS , Ag_2S ..., ou composé ionique covalent (ion covalent compound)).

2.2 Automatisation de la technique SILAR

L'automatisation de cette technique consiste à réaliser un mécanisme mécanique comme la montre la figure 3. Ce mécanisme est commandé par PC à l'aide d'une interface électronique et deux moteurs pas à pas, le temps d'adsorption, de rinçage et de réaction sont contrôlés ainsi que le nombre de cycle.

2.3 Préparation des substrats

Nous avons utilisé le 'Glass microscope slide 75×25×1 mm' comme substrat. Les substrats de verre doivent être bien nettoyés afin d'assurer la formation et l'adhérence de la couche mince sur le substrat.

Une méthode simple pour vérifier la propreté du substrat. Si on pose une goutte d'eau sur le substrat de verre bien nettoyé, elle forme une couche à la surface, c'est la propriété hydrophilique, par contre dans le cas contraire l'eau reste en goutte, c'est la propriété hydrophobique [2]. Le processus de nettoyage du substrat de verre est le suivant [3]:

On introduit les substrats dans une solution de HCl diluée à 20 %, pendant ~ 20 min, puis on les introduit dans des béciers de 100 ml qui contiennent de l'eau distillée, une mixture de Ethanol - Acétone (1:1) et d'eau distillée respectivement pendant ~ 20 min

dans chacun, les béchers sont placés dans un bain à ultrason. Après on sèche les substrats sous flux d'azote. On peut maintenant vérifier la propriété hydrophile.

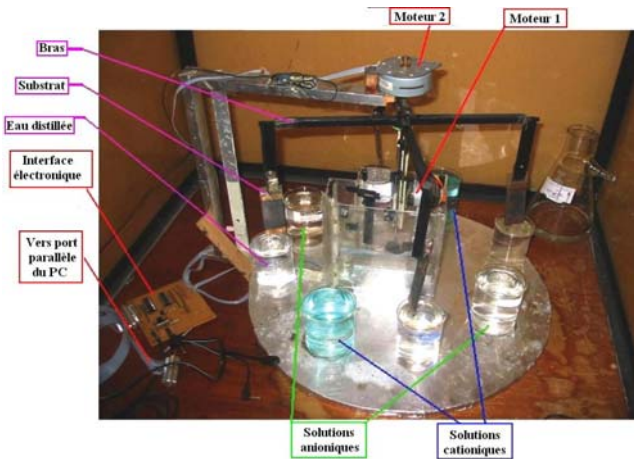


Fig. 3: Automatisation de la technique SILAR

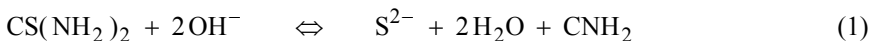
2.4 Elaboration des couches minces de Ag_2S et Cu_xS

Les couches minces de Ag_2S et Cu_xS sont déposées sur les substrats de verre par la technique SILAR.

a) Cu_xS : solution cationique de $(\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O})$, de concentration 0,025 M + solution anionique de CS $(\text{NH}_2)_2$, 0,05 M avec NaOH à 0,1M.

b) Ag_2S : solution cationique de (AgNO_3) , de concentration 0,005 M + solution anionique: CS $(\text{NH}_2)_2$, 0,05 M avec NaOH à 0,1 M.

La solution anionique se décompose suivant la réaction:



Temps d'adsorption: 40 s; Temps de rinçage: 40 s et Temps de réaction: 40 s.

Chaque cycle contient l'adsorption et réaction entre les solutions anioniques et cationiques alternée par un rinçage par l'eau di-ionisée. Pour chaque matériau nous avons opté pour un nombre de cycle qui peut varier entre 40 et 300 cycles.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Croissance des films

3.1.1 Films de Cu_xS

Les films de Cu_xS ont un taux de dépôt qui avoisine 0,3 nm/cycle [2]. Lindroos *et al.* ont remarqué que le taux de dépôt des films de Cu_xS augmente pour un nombre de cycle qui peut aller jusqu'à 100 cycles, diminue entre 100 et 400 cycles et se stabilise pour un nombre de cycle qui dépasse 400 cycles.

Dans notre cas, nous avons représenté dans la figure 4, le taux de dépôt en fonction du nombre de cycles en utilisant les courbes de transmission et plusieurs résultats sur les mesures d'épaisseur [1-5].

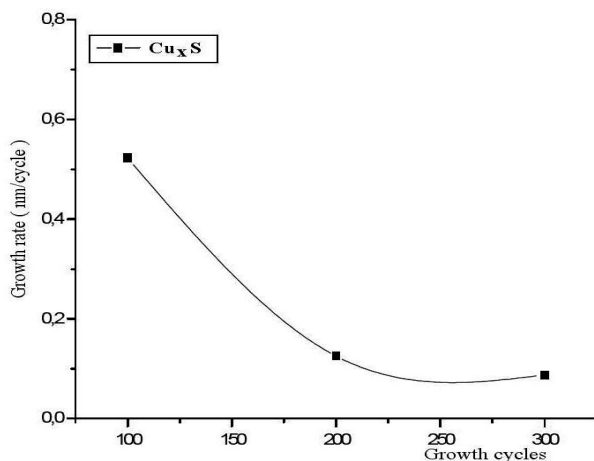


Fig. 4: Taux de croissance de films de Cu_xS en fonction de nombre de cycles de SILAR

3.1.2 Films de Ag_2S

Les films d' Ag_2S ont un taux de dépôt entre 1,4 et 4 nm/cycle. Pour notre cas, le taux de dépôt a été pris égal à 1,4 nm/cycle. La figure 5, présente la variation du taux de dépôt de films d' Ag_2S en fonction du nombre de cycles.

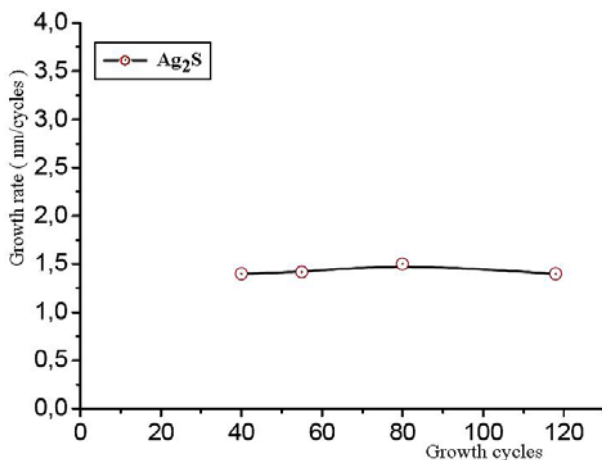


Fig. 5: Taux de croissance de films de Ag_2S en fonction de nombre de cycles de SILAR

3.2 Propriétés électriques

3.2.1 Films de Cu_xS

Les couches minces de Cu_xS sont très résistives, au point qu'on n'a pas pu mesurer la résistance des films par le Kitely ($R < 200 \text{ g}\Omega$). On a pu détecter une seule mesure électrique après un recuit à 350°C sous vide pendant 1 heure de l'échantillon préparé pendant 200 cycles, qui admet une résistivité de l'ordre de $10^6 \Omega\cdot\text{cm}$.

La résistance n'a pas changé radicalement, et on a affecté cette grande résistance du fait de la faible épaisseur et de la très petite taille de cristallite. La méthode de la pointe chaude a révélée que le Cu_xS est un semi-conducteur de type p pour notre cas. Les films ont un aspect marron brunâtre.

3.2.2 Films de Ag_2S

Les films d' Ag_2S présentent une résistivité de l'ordre de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ pour un nombre de 120 cycles. Les films ont un aspect brunâtre argenté. La méthode de la pointe chaude a révélée que Ag_2S est un semi-conducteur de type n dans notre cas.

3.3 Propriétés optiques

3.3.1 Films de Cu_xS

Dans la figure 6, nous avons représenté la transmission en fonction du nombre de cycles pour les films de Cu_xS . Ces courbes ont montré que le film préparé pendant 200 cycles admet la meilleure transmission (48 %) dans le visible et celui préparé pendant 300 cycles admet la plus faible (35 %). L'aspect des couches est marron, virant vers le brunâtre.

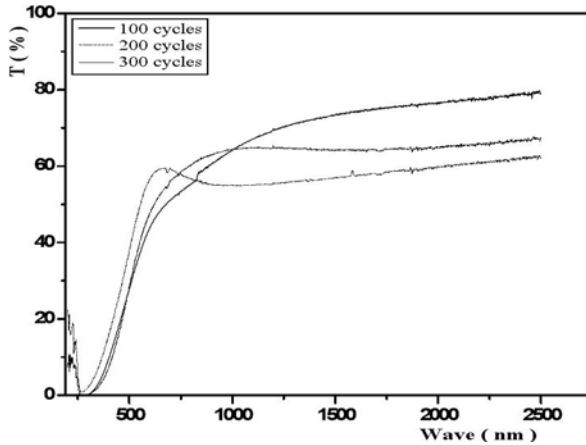


Fig. 6: Transmission des films de Cu_xS en fonction du nombre de cycles

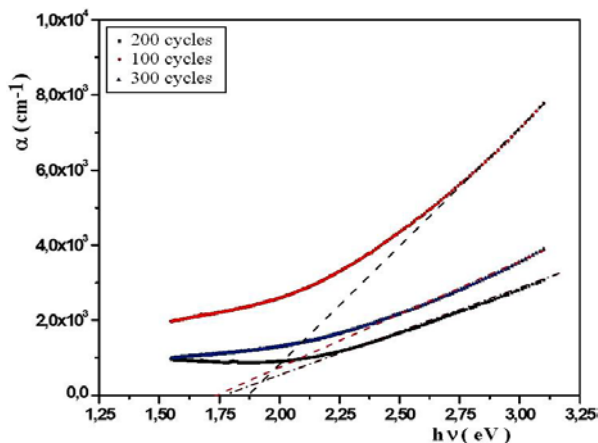


Fig. 7: Evolution du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie

Les courbes de transmission n'ont pas permis de déterminer l'épaisseur par la méthode de Manifacier pour manque d'oscillation. Mais on a pu les exploiter pour déterminer le gap optique par les courbes d'absorption optique en traçant α en fonction de $h\nu$ (Fig. 7). Le gap des films de Cu_xS varie entre 1,75 (300 cycles) et 1,90 eV (100 cycles), des valeurs qui concordent avec les travaux de Lokhande *et al.* (1,5-2,5 eV).

3.3.2 Films d' Ag_2S

Dans la figure 8, nous avons représenté la transmission en fonction du nombre de cycles pour les films de Ag_2S . Ces courbes ont montré que le film préparé pendant 80 cycles admet la meilleure transmission (soit 47 %) dans le visible (400 - 800 nm) et celui préparé pendant 120 cycles admet la plus faible (11 %). Tandis que le film préparé pour 80 cycles possède une épaisseur la plus petite.

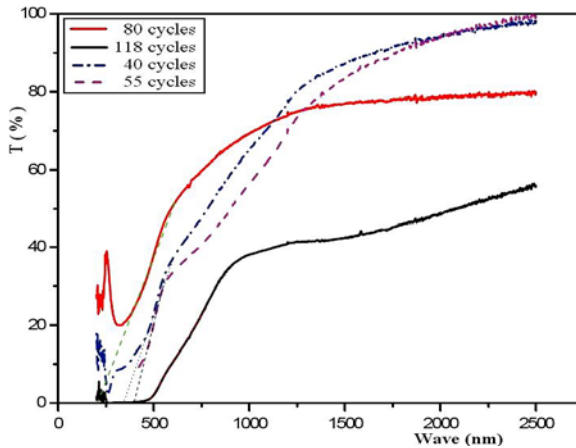


Fig. 8: Transmission des films de Ag_2S en fonction du nombre de cycles

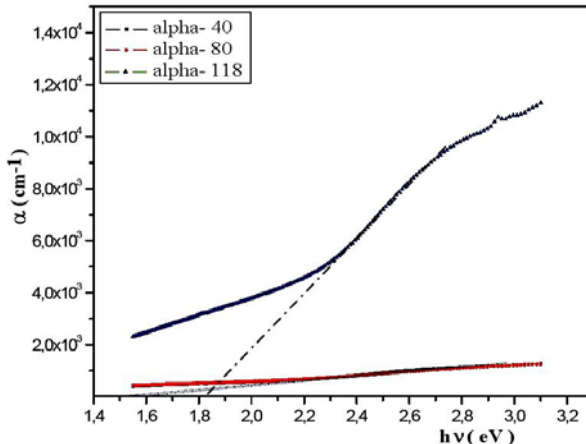


Fig. 9: Evolution du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour Ag_2S

L'exploitation de ces courbes de transmission nous ont permis de déterminer le gap optique par l'extrapolation de la partie linéaire des courbes d'absorption optique en

traçant α en fonction de $h\nu$ (Fig. 9). Le gap des films de Ag_2S varie entre 1,50 (40 cycles) et 1,80 eV (120 cycles), des valeurs qui concordent avec les travaux de Lupan *et al.* [3], (1,0-2,0 eV).

4. CONCLUSION

Les films de Cu_xS et Ag_2S , ont été préparés par la technique SILAR, 'Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction'. Les films présentent des propriétés physiques diverses: résistivités électriques de l'ordre de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ et $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ respectivement, un gap optique de (1,5 - 2,5) eV pour Cu_xS et de (1,5 - 1,8) eV pour le second.

Un taux de croissance de 0,3 nm/cycle pour le premier et de 1,4 - 4 nm/cycle pour le second. La transmission optique diminue avec le nombre de cycle en général et le gap optique augmente avec le nombre de cycle pour les films de Ag_2S et décroît avec le nombre de cycle pour les films de Cu_xS .

REFERENCES

- [1] H.M Pathan and C.D. Lokhande, 'Deposition of Metal Chalcogenide Thin Films by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method', Indian Academy of Sciences, Bulletin Materials Sciences, Vol. 27, N°2, pp. 85 – 111, 2004, Indian Academy of Sciences.
- [2] S.K. Mathew, N.P. Rajesh, M. Ichimura and Udayalakshmi, 'Preparation and characterization of copper sulfide particles by photochemical method', Materials Letters, Vol. 62, N°4-5, pp. 591 - 593, 2008.
- [3] O. Lupan, S. Shishiyanu, L. Chow and T. Shishiyanu, 'Nanostructured Zinc Oxide Gas Sensors by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Method and Rapid Photo Thermal Processing', Thin Solid Films, Vol. 516, N°10, pp. 3338 – 3345, 2008.
- [4] H.M. Pathan, P.V. Salunkhe, B.R. Sankapal and C.D. Lokhande, 'Photoelectrochemical Investigation of Ag_2S Thin Films deposited by SILAR Method', Materials Chemistry and Physics, Vol. 72, N°1, pp. 105 – 108, 2001.
- [5] B.R. Sankapal, R.S. Mane and C.D. Lokhande, 'A New Chemical Method for the Preparation of Ag_2S thin film', Materials Chemistry and Physics, Vol. 63, N°3, pp. 226 - 229, 2000.