

Effet du couple temps-température sur les propriétés structurales et optiques des films d' In_2S_3 préparés par spray pyrolysis

Samira ELFARRASS^{1,2*}, Bouchaib HARTITI¹, Abderraouf RIDAH² et Philippe THEVENIN³

¹Laboratoire MAC & PM, Equipe ANEPMAER, FST Mohammedia, Université Hassan II Casablanca, Maroc

²Laboratoire LIMAT, Faculté des Sciences Ben M'sik Casablanca, Université Hassan II Casablanca, Maroc

³Laboratoire LMOPS, Université de Lorraine, Metz, France

* Correspondance, courriel : s.elfarrass@gmail.com

Résumé

Le sulfure d'indium (In_2S_3) est un matériau très important pour l'optoélectronique et pour les applications photovoltaïques, c'est un candidat prometteur pour des applications technologiques en raison de sa stabilité, de sa large bande interdite (gap) et de son comportement photoconducteur. Dans ce travail nous avons préparé des couches minces d' In_2S_3 par la méthode de pulvérisation chimique réactive (Spray Pyrolysis) en vue de leur utilisation en tant que fenêtre optique dans la cellule solaire type CIS/ In_2S_3 , sur des substrats en verre ordinaire préchauffés à une température du substrat (T_s) variant entre 300 et 400 °C. L'analyse par la diffraction des rayons X a montré que tous les pics de diffraction sont de structure tétragonale $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, avec une orientation préférentielle le long de la direction (0012). La valeur de l'énergie de gap diminue de 2,77 à 2,66 eV lorsque la température du substrat augmente de 300 à 400 °C.

Mots-clés : *sulfure d'indium, spray pyrolysis, température du substrat, énergie de gap.*

Abstract

Effect of time-temperature couple on the structural and optical properties of In_2S_3 films prepared by spray pyrolysis

The indium sulfide (In_2S_3) is a very important material for optoelectronics and photovoltaic applications, it is a promising candidate for technological applications due to its stability, its wide band gap (gap) and its photoconductive behavior. In this work we have prepared thin layers of In_2S_3 by Spray Pyrolysis method for their use as an optical window in the CIS / In_2S_3 type solar cell on the ordinary glass substrates preheated at a substrate temperature ranging from 300 to 400 °C. The analysis by X-ray diffraction showed that all the diffraction peaks are of tetragonal structure $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ with a preferred orientation along the (0012) direction. The value of the gap energy decreases from 2.77 to 2.66 eV when the substrate temperature increases from 300 to 400 °C.

Keywords : *indium sulfide, spray pyrolysis, substrate temperature, gap energy.*

1. Introduction

Le sulfure d'indium est un composé binaire de type n, est relativement non toxique, avec une large bande interdite de 2,0 à 3,7 eV en fonction de la méthode de préparation, et une transmission élevée dans le spectre visible. En général, In_2S_3 cristallise dans la structure tétragonale, et existe en plusieurs phases cristallines telles que α , β et γ en fonction des conditions de préparation. Parmi ces phases, la phase β - In_2S_3 est la forme la plus stable à la température ambiante. Ces différentes propriétés font de lui un excellent choix pour être utilisé comme fenêtre optique dans la cellule photovoltaïque $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$. Cette cellule pourrait constituer une alternative intéressante à la structure connue industriellement $\text{CdS}/\text{CuInS}_2$. En effet, le sulfure de cadmium CdS , en couches épaisses, a une courte durée de vie et se dégrade sous éclairage [1]. En plus, le rendement du dispositif $\text{CdS}/\text{CuInS}_2$ reste toujours faible. Les films d' In_2S_3 peuvent être préparés par de nombreuses méthodes d'élaboration, telles que, le dépôt physique en phase vapeur (PVD), le dépôt en bain chimique (CBD), le dépôt en couche atomique (ALD), le spin coating, la méthode de réaction et adsorption des couches ioniques successives (SILAR), et la pulvérisation chimique réactive (CSP) [2]. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la température du substrat et le temps de dépôt sur la composition ainsi que les propriétés structurales et optiques des films In_2S_3 . Les films obtenus sont caractérisés par la diffraction des rayons X (XRD), et la transmission optique.

2. Partie expérimentale

Les couches minces In_2S_3 ont été préparées par la méthode de pulvérisation chimique réactive (CSP), en utilisant des solutions de pulvérisation aqueuses contenant le chlorure d'indium InCl_3 et la thiourée $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ en tant qu'éléments précurseurs, le rapport molaire $[\text{In}/\text{S}]$ dans la solution a été varié de 1.4/3 à 2.8/3. Elles ont été déposées sur des plaques de verre préchauffées à une température du substrat variant de 300 à 400 °C par pas de 50°C. Les substrats en verre (de 25 mm × 25 mm × 1 mm) ont été nettoyés avec HNO_3 , l'alcool, l'acétone et l'eau distillée pendant 30 minutes, respectivement. Les dépôts ont été réalisés à différents temps utilisant l'air comprimé comme gaz vecteur, avec une pression atmosphérique de 2 bars. Durant l'élaboration de ces films, le débit de pulvérisation et la distance entre le gicleur et le substrat ont été respectivement fixés à 1 mL/min et 32 cm, un débit plus élevé ou une distance plus faible entraînerait un refroidissement rapide de la surface du substrat. Toutes les couches obtenues sont de couleur jaune, très adhérente au substrat et visiblement d'un aspect très homogène. La caractérisation de l'échantillon a été effectuée par la diffraction des rayons X à haute résolution sur un intervalle de 2θ [0° 60°] avec une anticathode de cuivre (Cu, $K\alpha$, 1.54 Å). Les spectres de transmission ont été enregistrés à température ambiante, à l'aide du logiciel lambda 900 UV spectromètre « *Perkin Elmer Instruments / lambda 900 UV/VIS/NIR Spectrometer* »

3. Résultats et discussion

3-1. Propriétés structurales

Les spectres de diffraction des rayons X des films In_2S_3 avec différentes températures du substrat sont indiqués dans la **Figure 1**. On observe l'existence de la phase β - In_2S_3 [3] pour les films préparés à des températures du substrat dans la gamme de 300 à 400 °C. L'Analyse DRX a montré que tous les échantillons sont polycristallins, et ont une orientation préférentielle le long de l'axe c selon la direction (0012). L'intensité de cette orientation préférentielle croît avec l'augmentation de la température du substrat de 300 à 350 °C, et commence à décroître jusqu'à 400 °C. La diminution de l'intensité des films après 350 °C peut s'expliquer par l'évaporation de l'élément de soufre, pendant le processus de dépôt à des températures élevées.

On peut observer que l'échantillon préparé à 350 °C a la plus haute intensité, et peut être considérée comme une température optimale. La **Figure 2** montre les films In_2S_3 préparés à la température du substrat de 350°C avec différents temps de dépôt, de 10 à 20 min par pas de 5 min. Les spectres montrent qu'il existe une croissance dans la cristallisation des couches minces In_2S_3 avec l'augmentation du temps de dépôt et les films sont complètement cristallisés au bout de 20 min. La taille de grains des films In_2S_3 a été estimée en utilisant la **Formule** de Scherrer [4]

$$D_{hkl} = 0,94 [\lambda_{hkl} / (\beta_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl}))] \tag{1}$$

Avec D_{hkl} est la taille de grains, λ_{hkl} la longueur d'onde du rayonnement incident ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) et β_{hkl} la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic corrigé de l'élargissement instrumental, exprimé en radians, θ_{hkl} est l'angle de diffraction [5]. Les résultats sont rapportés dans le **Tableau 1**.

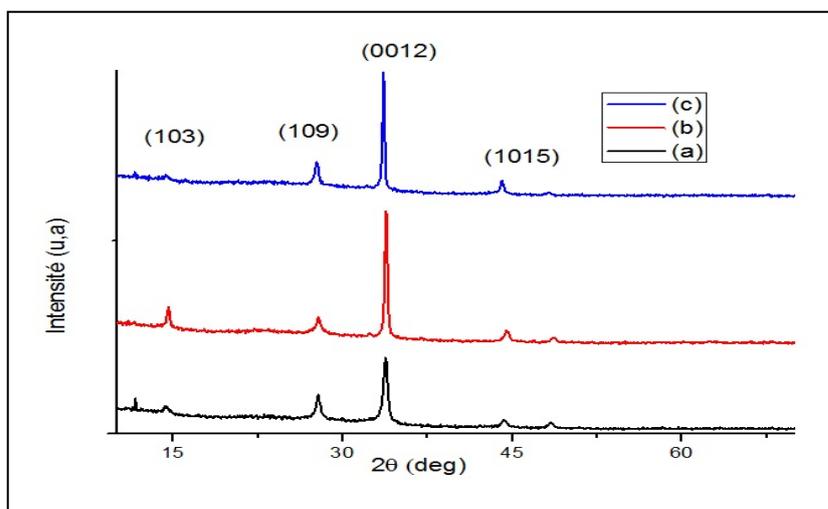


Figure 1 : Spectres DRX des films d' In_2S_3 préparés à différentes températures du substrat ((a) = 300°C, (b) = 350°C et (c) = 400°C)

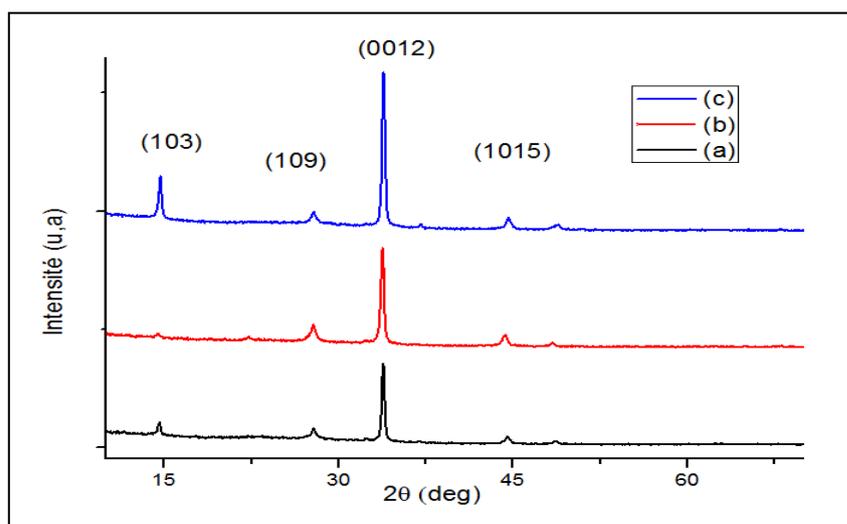


Figure 2 : Spectres DRX des films d' In_2S_3 préparés à 350°C avec différents temps de dépôt ((a) = 10 min, (b) = 15 min et (c) = 20 min)

Tableau 1 : Variations de la taille de grains avec la température du substrat

Samples	Température du substrat (°C)	Taille de grains (nm)
(a)	300	56.195
(b)	350	87.903
(c)	400	91.759

3-2. Propriétés optiques

La **Figure 3** montre les courbes de transmission optique des couches minces d' In_2S_3 préparées à différentes températures du substrat en fonction de la longueur d'onde, on observe que la transmission augmente avec l'augmentation de la température du substrat, et les films présentent une bonne transparence dans le domaine du visible (70 %).

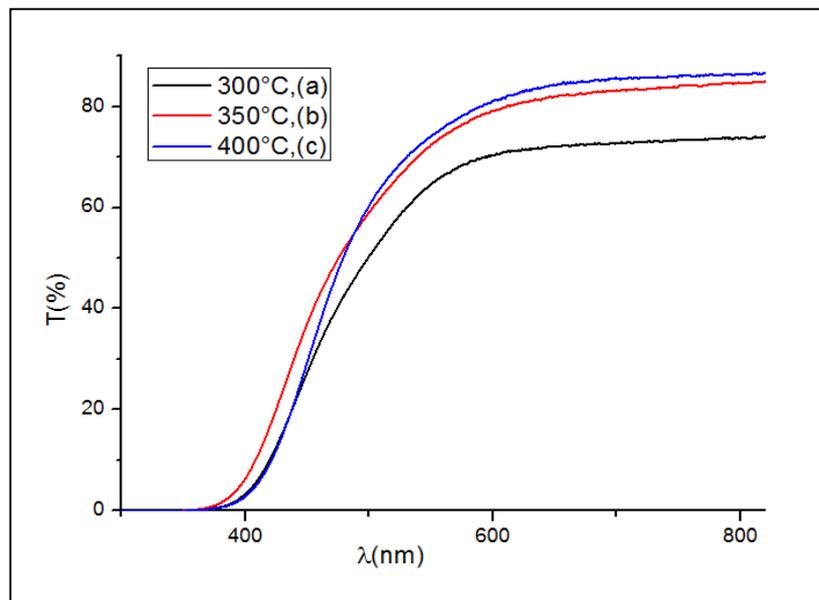


Figure 3 : Spectres de transmission des films d' In_2S_3 préparés à différentes températures du substrat

A partir des courbes de transmission, en fonction de la longueur d'onde, on peut calculer le coefficient d'absorption pour chaque longueur d'onde, et tracer la variation de $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$. La largeur de la bande interdite E_g de ces films peut être déterminée à partir de l'**Equation** suivante [6] :

$$(\alpha \cdot h\nu)^2 = B (h\nu - E_g) = f(h\nu) \quad (2)$$

Où $h\nu$ est l'énergie de photons incidents, α le coefficient d'absorption, E_g le gap optique et B est une constante.

Nous avons déduit le gap optique de nos films en estimant l'intersection de la courbe donnant $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ avec l'axe des abscisses [7, 8]. L'évolution du gap optique de nos films en fonction de la température du substrat est rapportée à la **Figure 4**.

La valeur de l'énergie de gap diminue (2,77 – 2,66 eV) avec l'augmentation de la température du substrat (300 - 400°C). Des résultats similaires ont été rapportés par [9]. L'énergie de gap diminue lorsque la taille de grains augmente, ceci est expliqué par le fait que les électrons libres sont piégés dans les joints de grains [10], d'une manière comparable à celle rapportée pour d'autres films minces polycristallins [11, 12]. Et la largeur de la bande interdite d'un film In_2S_3 est évidemment affectée par les défauts et la cristallinité.

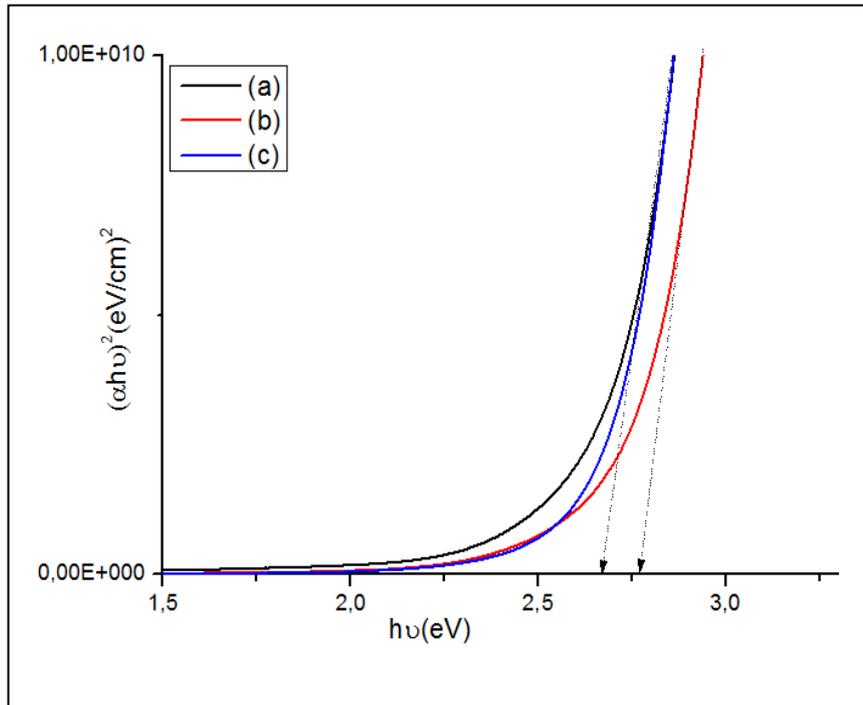


Figure 4 : Détermination de l'énergie de gap des films d' In_2S_3 préparés à différentes températures du substrat

4. Conclusion

Dans cet article, nous avons présenté les propriétés structurales et optiques des films polycristallins d' In_2S_3 déposés par spray pyrolysis. Nous avons montré aussi les modifications de leurs propriétés produites par la variation de la température du substrat et le temps de dépôt. Les spectres de DRX ont montré que tous les pics de diffraction peuvent être indexés sur la phase tétragonale $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ avec une orientation préférentielle le long de l'axe c selon la direction (0012). Les spectres de transmission ont présentés une bonne transparence dans le domaine du visible (70 %). Et on a observé une énergie de gap qui diminue (2.77 à 2.66 eV) avec l'augmentation de la température du substrat (300 à 400°C).

Remerciements

Ce travail a été partiellement financé par les fonds du projet de recherche AAP 2013 de l'IFM (Institut Français du Maroc). Les auteurs remercient vivement les laboratoires LMOPS & LCOMS (Université de Lorraine, France) pour leur support technique.

Références

- [1] - <http://www.ef4.be/fr/photovoltaique/aspects-techniques/cellules-photovoltaiques.html>
- [2] - K. OTTO, A. KATERSKI, A. MERE, O. VOLOBUJEVA, M. KRUNKS, *Thin Solid Films* 519 (2011) 3055-3060.
- [3] - International Centre for Diffraction Data (ICDD) Database, PDF 25-390.
- [4] - M. A. SHAH and M. A. ASIRI, *International Journal of Nanoparticles* 2 (2) (2009) 49.
- [5] - B. MARÍ, M. MOLLAR, D. SORO, R. HENRÍQUEZ, R. SCHREBLER, H. GÓMEZ. *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 3510- 3523.
- [6] - N. DANESHVAR, S. ABER, MS. DORRAJI, A. KHATAEE, *International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering* 1 (5) (2007).
- [7] - Powder Diffraction File Data Card 5-644,3cPDS International Center for Diffraction Data, Swartmore, PA.
- [8] - N. ZEBBAR, M.S. AIDA, A. HAFDALLAH, W. DARANFAD, H. LEKIKET, M. KECHOUANE, *Materials Science Forum* 609 (2009) 133-137.
- [9] - METIN BEDIR et al. *Sci China Ser E- Tech Sci* 51 (5) (2008) 487-493.
- [10] - M. CALIXTO-RODRIGUEZ, A. TIBURCIO-SILVER, A. ORTIZ, A. SANCHEZ-JUAREZ, *Thin Solid Films*, 133 (2005) 480-481.
- [11] - K. R. MURALI, V. SWAMINATHAN, D. C. TRIVEDI, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 81 (2004) 113.
- [12] - A. CORTES, H. GOMEZ, R. E. MAROTTI, G. RIVEROS, E. A. DALCHIELE, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 82 (2004) 21.