



**HAL**  
open science

## Préparation et étude de couches minces de $\text{CuXY}_2$ ( $X = \text{Ga, In}$ ; $Y = \text{Se, Te}$ ) pour applications en cellules solaires

G. Massé, L. Yarzhou, K. Djessas

### ► To cite this version:

G. Massé, L. Yarzhou, K. Djessas. Préparation et étude de couches minces de  $\text{CuXY}_2$  ( $X = \text{Ga, In}$ ;  $Y = \text{Se, Te}$ ) pour applications en cellules solaires. *Journal de Physique III*, 1993, 3 (11), pp.2087-2099. 10.1051/jp3:1993262 . jpa-00249068

**HAL Id: jpa-00249068**

**<https://hal.science/jpa-00249068>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification  
Physics Abstracts  
68.55 — 81.15G

## Préparation et étude de couches minces de $\text{CuXY}_2$ ( $X = \text{Ga}, \text{In}$ ; $Y = \text{Se}, \text{Te}$ ) pour applications en cellules solaires

G. Massé, L. Yarzhou et K. Djessas

Centre d'études fondamentales, Université de Perpignan, 52 Avenue de Villeneuve, 66860 Perpignan, France

(Reçu le 25 juin 1993, accepté le 31 août 1993)

**Résumé.** — Cet article concerne l'étude de couches minces de matériaux photovoltaïques  $\text{CuXY}_2$  ( $X = \text{Ga}, \text{In}$  ;  $Y = \text{Se}, \text{Te}$ ) obtenues par une méthode de transport chimique à courte distance (CSVT) en tube fermé, en présence d'iode. Après un rappel de la méthode, et une synthèse des résultats déjà publiés sur l'aspect thermodynamique, nous donnons des résultats de caractérisation des couches minces obtenues. Les conditions de dépôt quasi-stœchiométriques ont été déterminées. Des transitions de phase ont été trouvées : par exemple, pour  $\text{CuInSe}_2$  et pour des températures de source  $> 580^\circ\text{C}$ , les couches sont formées de composés (In, Se), en particulier  $\text{In}_2\text{Se}_3$  et  $\text{InSe}$ . Ces couches sont de type n, alors que les couches de  $\text{CuInSe}_2$ , obtenues pour  $T < 580^\circ\text{C}$ , sont de type p. On peut donc déposer successivement des couches p et n simplement en variant la température. Ces résultats ont été complétés par une étude des couches obtenues par sublimation à courte distance (CSS) à température modérée, en utilisant le même appareillage. On retrouve des couches formées de composés (In, Se).

**Abstract.** — This paper concerns the study of thin films of  $\text{CuXY}_2$  ( $X = \text{Ga}, \text{In}$  ;  $Y = \text{Se}, \text{Te}$ ) photovoltaic materials. The thin films were grown from a close-spaced vapour transport technique in closed tube, with iodine as reagent. After a review of the method and the published results concerning the thermodynamical aspect, we give some results of characterization of the thin films grown with this method. The conditions of quasi-stoichiometric deposition were determined. Phase transitions were observed : for example, for  $\text{CuInSe}_2$  and at source temperatures above  $580^\circ\text{C}$ , the films are formed of (In, Se) compounds, mainly  $\text{In}_2\text{Se}_3$  and  $\text{InSe}$ . These films have a n-type conductivity, while the  $\text{CuInSe}_2$  films, obtained at  $T < 580^\circ\text{C}$ , have a p-type conductivity. Hence, either p-type or n-type films can be grown, simply by varying the source temperature. These results were complemented by a study of the films grown by close-spaced sublimation (CSS) at moderate temperature, using the same apparatus. The films are also formed of (In, Se) compounds.

### 1. Introduction.

L'un des problèmes majeurs, pour la fabrication des cellules solaires, est la possibilité d'obtenir les matériaux en couches minces de bonne qualité, à faible coût et en grande surface.

Pour avoir des échantillons à faible coût, il faut travailler à température modérée avec un appareillage simple. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) obéit à ces critères. Il permet aussi d'avoir une bonne qualité cristalline, car les cristallites obtenues sont bien formées et de grandes dimensions. Pour obtenir de grandes surfaces homogènes, on peut diminuer la distance source-substrat à des valeurs de l'ordre de 1 mm : c'est la technique CSVT (close-spaced vapour transport) [1-5]. Le taux de dépôt est considérablement augmenté et ne dépend pas de la géométrie du système. La couche est homogène et il y a très peu de pertes, car la matière se dépose en face du point de départ. Pour toutes ces raisons, nous avons étudié et mis au point une méthode de dépôt de couches minces par CSVT en tube fermé, et nous avons appliqué cette méthode à l'obtention de couches minces de composés photovoltaïques Cu-III-VI<sub>2</sub> et d'hétérojonctions à partir de ces matériaux. Une étude thermodynamique du système a été faite, et les conditions de dépôt stœchiométrique ont été déterminées [6-8]. Notamment, nous avons cherché à déposer des couches minces stœchiométriques à température modérée, qui est une des conditions de faible coût, et également une condition nécessaire dans certains cas pour le dépôt d'hétérojonctions, quand il y a risque de réévaporation du substrat.

Dans cet article, nous faisons d'abord un travail de synthèse des résultats déjà obtenus, notamment sur la méthode et le mode de transport. Ensuite, nous donnons des résultats de caractérisation des couches minces de CuXY<sub>2</sub> réalisées par cette méthode. Nous avons déterminé les conditions de dépôt quasi-stœchiométrique, ce qui nous a permis de trouver des transitions de phase se produisant sur le dépôt pour certaines températures. Le montage de CSVT a été également utilisé pour réaliser des couches minces par sublimation à courte distance (CSS : close-spaced sublimation). Les caractérisations des couches obtenues nous ont permis de compléter les résultats précédents.

## 2. Techniques expérimentales.

Le réacteur (Fig. 1) est un tube de quartz ou de verre de diamètre intérieur 20 mm et de longueur 10 à 20 cm, suivant les cas. Le tube est placé verticalement au-dessus d'un élément chauffant en SiC. De l'iode solide est placée dans la partie supérieure du tube. La source et le

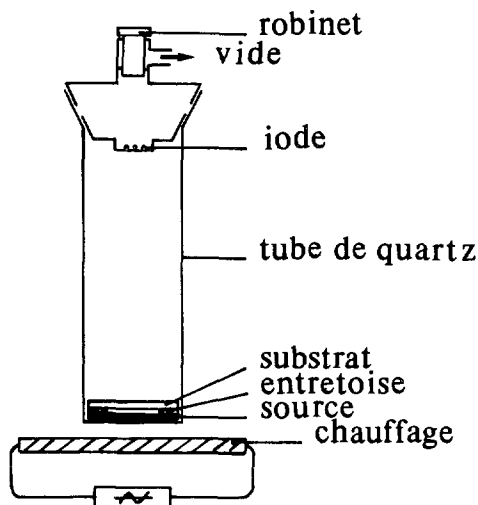


Fig. 1. — Schéma de principe du réacteur.

[Schematic diagram of the reactor.]

substrat sont posés face à face, et sont séparés par une entretoise de quartz de 0,3 à 2 mm d'épaisseur, suivant les cas. Le tube est fermé sous vide ( $5 \times 10^{-5}$  mbar) par un robinet. Lorsque la température de l'élément chauffant augmente, la chaleur monte du bas du tube vers le haut, principalement par conduction, et la réaction commence lorsque l'iode se vaporise et envahit le tube. Le gradient entre la source et le substrat, ainsi que les températures de source et de substrat se sont alors stabilisés. Cette stabilisation se fait en un temps de l'ordre de 1 à 2 min. Les températures restent ensuite à peu près constantes pendant la durée de la manipulation ( $\sim 10$  min). Le gradient de température peut être modifié en variant la surface de contact entre l'entretoise et le substrat.

Quand on veut obtenir des couches minces formées de gros grains ( $> 5 \mu\text{m}$ ) avec un taux de dépôt important (plusieurs  $\mu\text{m}/\text{min}$ ), il faut une pression d'iode importante. Pour cela, on peut chauffer le haut du tube, ou travailler avec un tube court, et, dans certains cas, on peut utiliser un tube en position horizontale, après fermeture sous vide. Dans certaines conditions de température et de pression d'iode, on peut obtenir des couches formées de très grosses cristallites ( $> 50 \mu\text{m}$ ).

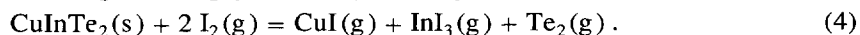
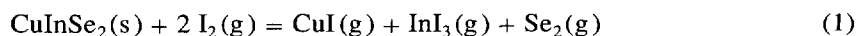
La source est une pastille de poudre comprimée à 300 bars, et différents substrats ont été utilisés. Pour les études de couches minces, les substrats sont en verre. Pour réaliser des hétérojonctions, des substrats conducteurs sont nécessaires. Plusieurs types de substrats peuvent être envisagés et chaque type de substrat doit être utilisé dans des conditions déterminées de température et de pression d'iode, pour éviter l'attaque par l'iode. De façon générale, il est préférable de travailler à température et pression d'iode modérées. Cependant, pour certains substrats, comme le molybdène, nous avons remarqué qu'ils ne sont pratiquement pas attaqués par l'iode.

Le montage présenté ici a également été utilisé pour faire du transport à courte distance par sublimation ou évaporation thermique. La pression d'iode est évidemment nulle et le dépôt se fait sous un vide de l'ordre de  $5 \times 10^{-5}$  mbar. Avec nos conditions d'expérience, les matériaux  $\text{CuXY}_2$  se subliment. Pour réaliser le dépôt par sublimation à courte distance, on peut utiliser une source formée par une pastille de poudre comprimée si on utilise des distances de l'ordre du mm, ou du matériau brut si la distance est plus grande (quelques mm).

Les couches minces obtenues ont été étudiées aux rayons X, au microscope électronique à balayage et à la microsonde électronique. Le type de conductivité a été déterminé à la sonde thermique.

### 3. Etude thermodynamique du transport chimique à courte distance de $\text{CuXY}_2$ .

Nous avons déterminé les équations chimiques dominant le transport par l'iode de  $\text{CuInSe}_2$  [6],  $\text{CuGaSe}_2$  [6],  $\text{CuGaTe}_2$  [9] et  $\text{CuInTe}_2$  [9]. Ces équations s'écrivent :



Nous avons également déterminé le taux de dépôt en fonction des conditions de température et de pression, et étudié les processus contrôlant le transport, en vue d'une optimisation de la méthode.

Dans les expériences de transport chimique en tube fermé, dans la majorité des cas, le transport est contrôlé par la diffusion avec un flux laminaire. Le libre parcours moyen des molécules est faible devant la distance entre la source et le substrat, et les limitations du transport par les cinétiques de réaction à la source et au substrat, et les mécanismes de surface

au substrat peuvent être négligés. La convection thermique est souvent négligée, car elle apparaît pour des pressions élevées et une géométrie du réacteur particulière. La diffusion thermique est presque toujours négligée, car elle apparaît pour des gradients thermiques importants.

Dans le transport chimique à courte distance (CSVT), le libre parcours moyen des molécules devient de l'ordre de grandeur de la distance entre la source et le substrat. Il n'est pas du tout évident que le transport soit alors contrôlé par la diffusion. Nous avons déterminé expérimentalement le taux de dépôt de  $\text{CuInSe}_2$  en fonction de la pression d'iode, de la température du substrat à température de source constante (donc gradient de température variable) et de la température du substrat à gradient de température constant (donc température de source variable) [6, 8]. Le domaine de température dans lequel on fait varier la température de substrat a été choisi en fonction des résultats d'analyse des couches minces (voir ci-dessous) ; pour ces températures, les couches sont proches de la stœchiométrie.

La pression d'iode régnant dans le tube est la pression saturante d'iode à la température du haut du tube, car un équilibre liquide-vapeur d'iode existe dans le haut du tube. La température du haut du tube peut être modifiée par divers moyens, par exemple en variant la longueur du tube. Pour obtenir des pressions d'iode importantes, on utilise des tubes courts, et, à la limite, on utilise un tube en position horizontale, au préalable fermé par soudure sous vide : le robinet ne peut être utilisé dans ce cas, la température étant trop élevée. Il n'y a plus d'iode liquide, et la pression d'iode se calcule à partir de la relation :

$$P = (m/MV) RT = cRT/M$$

où  $c$  est la concentration d'iode introduite initialement dans le tube,  $T$  la température moyenne entre le haut et le bas du tube.

Les résultats expérimentaux obtenus ont été comparés au taux de transport calculé en supposant un transport limité soit par la diffusion (et flux laminaire) soit par les cinétiques de réaction [6, 8]. Le taux de transport, contrôlé par la diffusion (avec flux laminaire), d'un élément A donnant plusieurs iodures  $\text{Al}_{2m_i}$ , a été calculé à partir de la relation [6, 8, 10-12] :

$$n(\text{moles/cm}^2 \text{ s}) = (1/R\bar{T}) \sum \left[ (-D_i dP_i/dx) + \bar{P}_i \sum D_i m_i (dP_i/dx) / \sum m_i \bar{P}_i \right] \quad (5)$$

sommation sur les iodures
sommation sur les espèces gazeuses y compris l'iode

où :  $\bar{T} = (T_s + T_d)/2$  ( $T_s$  : température de la source ;  $T_d$  : température du substrat)

$\bar{P}_i = (P_i^s + P_i^d)/2$  ( $P_i^s$  : pression partielle de l'espèce  $i$  à la source ;  $P_i^d$  : pression au substrat).

$D_i$  est le coefficient de diffusion de l'espèce  $i$  :

$$D_i = D_0 \left( P_0 / \sum P_i \right) (\bar{T}/T_0)^{1,5}$$

( $D_0$  : coefficient de diffusion pour  $P_0 = 1$  atm et  $T_0 = 273$  K).

$m_i$  peut être égal à 0 ; c'est aussi le coefficient stœchiométrique de l'iode moléculaire.

On peut écrire :

$$dP_i/dx = (P_i^d - P_i^s)/L = \Delta P_i/L \quad (L : \text{distance source-substrat}).$$

Le problème consiste ensuite à calculer les pressions partielles des espèces gazeuses à la source et au substrat. Ce calcul se fait à partir des équations chimiques du transport et des constantes d'équilibre, et en écrivant [6, 8] :

Pression totale à la source = Pression totale au substrat = Pression d'iode dans le tube .

Finalement, le taux de transport de  $\text{CuInSe}_2$  se calcule à partir de l'expression :

$$n = (D_0/RLT_0^{1,5}) \bar{T}^{0,5} \left( -\Delta P_{\text{CuI}} \sum m_i \bar{P}_i + \bar{P}_{\text{CuI}} \sum m_i \Delta P_i \right) / \sum \bar{P}_i \sum m_i \bar{P}_i \quad (6)$$

avec :

$$\sum m_i \bar{P}_i = (1/2) \bar{P}_{\text{CuI}} + (3/2) \bar{P}_{\text{InI}_3} + \bar{P}_{\text{I}_2} .$$

Le taux de transport contrôlé par les cinétiques de réaction a été calculé à partir de [4, 8] :

$$n = B \phi_s (\exp(-\Delta G/RT_s) - \exp(-\Delta G/RT_d)) (\exp(E/RT_s) + \exp(E/RT_d))^{-1} \quad (7)$$

où  $B$  est une constante,  $\phi_s$  est relié à la pression d'iode,  $\Delta G$  est la variation d'enthalpie libre de la réaction, et  $E$  une énergie d'activation.

La comparaison des courbes expérimentales avec les modèles théoriques a donné les résultats suivants pour  $\text{CuInSe}_2$  [6, 8] : pour des pressions d'iode de l'ordre de 0,04 à 0,15 atm, une température de source de 570 °C, une différence de température de 25 °C entre la source et le substrat et une distance source-substrat de 0,5 à 1 mm, le transport est limité par la diffusion ; pour des pressions  $\leq 0,04$  atm, le transport est limité par les cinétiques de réaction ; pour des pressions d'iode élevées, le transport n'est pas limité par la diffusion mais plutôt par des mécanismes de surface au substrat, le flux de matière arrivant sur le substrat étant important par rapport à la diffusion de surface.

Les taux de dépôt mesurés dans ces expériences sont très importants, de l'ordre du  $\mu\text{m}/\text{min}$  dans le domaine contrôlé par les cinétiques de réaction, à plusieurs  $\mu\text{m}/\text{min}$  dans le domaine contrôlé par la diffusion.

L'étude thermodynamique doit être accompagnée d'une étude des couches minces, notamment aux rayons X et en microscopie électronique, pour s'assurer que les échantillons sont bien formés de  $\text{CuInSe}_2$  et ne s'éloignent pas trop de la stœchiométrie. C'est ce que nous avons fait, pour  $\text{CuInSe}_2$  et aussi pour les trois autres matériaux :  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuGaTe}_2$  et  $\text{CuInTe}_2$ . Cette étude nous a permis de déterminer les conditions de température et de pression pour lesquelles on a des compositions quasi stœchiométriques, et d'observer des transitions de phase dans les couches minces.

#### 4. Etude des couches minces. Transitions de phase.

##### 4.1 $\text{CuInSe}_2$ .

4.1.1 *Etudes de structure.* — Nous avons constaté que l'une des principales causes de la non-stœchiométrie est le dépôt d'un iodure de cuivre,  $\text{CuI}$ , sur le substrat. Ce matériau a été détecté aux rayons X, et observé au microscope électronique, sous forme de grains formés de cuivre et iode, accolés aux cristallites de  $\text{CuInSe}_2$ . Il a été détecté aussi à la microsonde électronique, qui montre la présence d'iode et d'un excès de cuivre dans la composition. Lorsque la température de dépôt diminue, la proportion de  $\text{CuI}$  augmente. Lorsque la pression d'iode choisie augmente, la proportion de  $\text{CuI}$  augmente aussi. Si on veut travailler à température modérée, il faut choisir des pressions d'iode faibles. Mais si la température et la pression d'iode sont trop faibles, la qualité cristalline des couches minces diminue, notamment la taille des cristallites devient inférieure au  $\mu\text{m}$ . Il faudra donc prendre un compromis. Avec des

pressions d'iode de l'ordre de 0,002 à 0,01 atm et une entretoise de 0,5 mm, nous avons obtenu des couches minces de  $\text{CuInSe}_2$  pas très éloignées de la stœchiométrie jusqu'à des températures de source aussi faibles que 400 °C. En diminuant la température jusqu'à 350 °C, la proportion de  $\text{CuI}$  reste faible (Fig. 2a) et certaines cristallites gardent des dimensions de l'ordre du  $\mu\text{m}$ , mais d'autres ont des dimensions plus faibles (Fig. 3a). En dessous de 350 °C, la proportion de  $\text{CuI}$  devient très importante. Quand on augmente la température de source à partir de 350 °C, la proportion de  $\text{CuI}$  diminue et, à  $T \sim 450$  °C, on ne détecte plus de  $\text{CuI}$  sur les couches, pour les pressions d'iode déjà indiquées. On peut considérer que les couches sont proches de la stœchiométrie (Tab. I). La taille des cristallites augmente en même temps que la température, et la cristallisation est meilleure (Fig. 3b). Si la température augmente encore, vers des températures de source de l'ordre de 580 °C apparaissent d'autres phases, principalement  $\text{In}_2\text{Se}_3$  et  $\text{InSe}$ , détectés par les rayons X. Au-delà de 600 °C, la phase  $\text{CuInSe}_2$  a pratiquement disparu et la couche est formée au moins de deux phases,  $\text{In}_2\text{Se}_3$  et  $\text{InSe}$  (Fig. 2b). Il n'y a pratiquement plus de cuivre, résultat indiqué par des études de microsonde électronique. La transition  $\text{CuInSe}_2$ -( $\text{In}_2\text{Se}_3$  +  $\text{InSe}$ ) apparaît aussi sur les clichés pris au microscope électronique (Figs. 3c et 3d) : la dimension et la forme des cristallites ne sont pas les mêmes ; la figure 3c montre les deux types de cristallites cohabitant sur la même couche. Sur la figure 3d, la phase  $\text{CuInSe}_2$  est absente.

Quand la température de source augmente encore, à partir de 640 °C d'autres phases apparaissent sur les couches, détectées par les rayons X. Ces phases sont dues à la sublimation

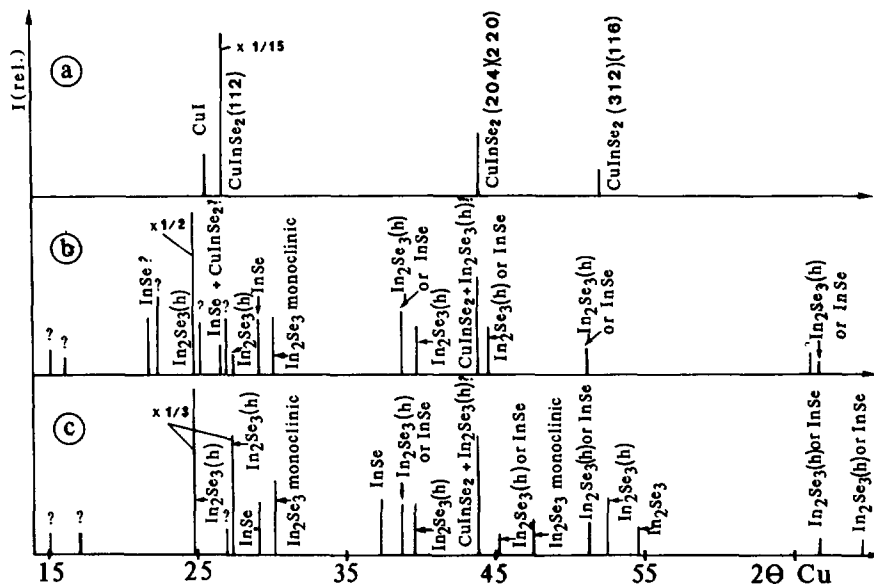


Fig. 2. — Spectre de diffraction de rayons X d'une couche mince obtenue à partir de  $\text{CuInSe}_2$ . a) Par CSVT (Close-spaced vapor transport) :  $T_s$  (température de source) = 350 °C ;  $P_{12}$  (pression d'iode) = 0,002 atm. b) Par CSVT :  $T_s$  = 640 °C ;  $P_{12}$  = 0,004 atm. c) Par CSS (Close-spaced sublimation) :  $T_s$  = 640 °C ;  $P_{vide}$  =  $5 \times 10^{-5}$  mbar.

[X-ray diffraction spectrum of a thin film grown from  $\text{CuInSe}_2$ . a) By CSVT (close-spaced vapor transport) :  $T_s$  (source temperature) = 350 °C ;  $P_{12}$  (iodine pressure) = 0.002 atm. b) By CSVT :  $T_s$  = 640 °C ;  $P_{12}$  = 0.004 atm. c) By CSS (close-spaced sublimation) :  $T_s$  = 640 °C ;  $P_{vacuum}$  =  $5 \times 10^{-5}$  mbar.]

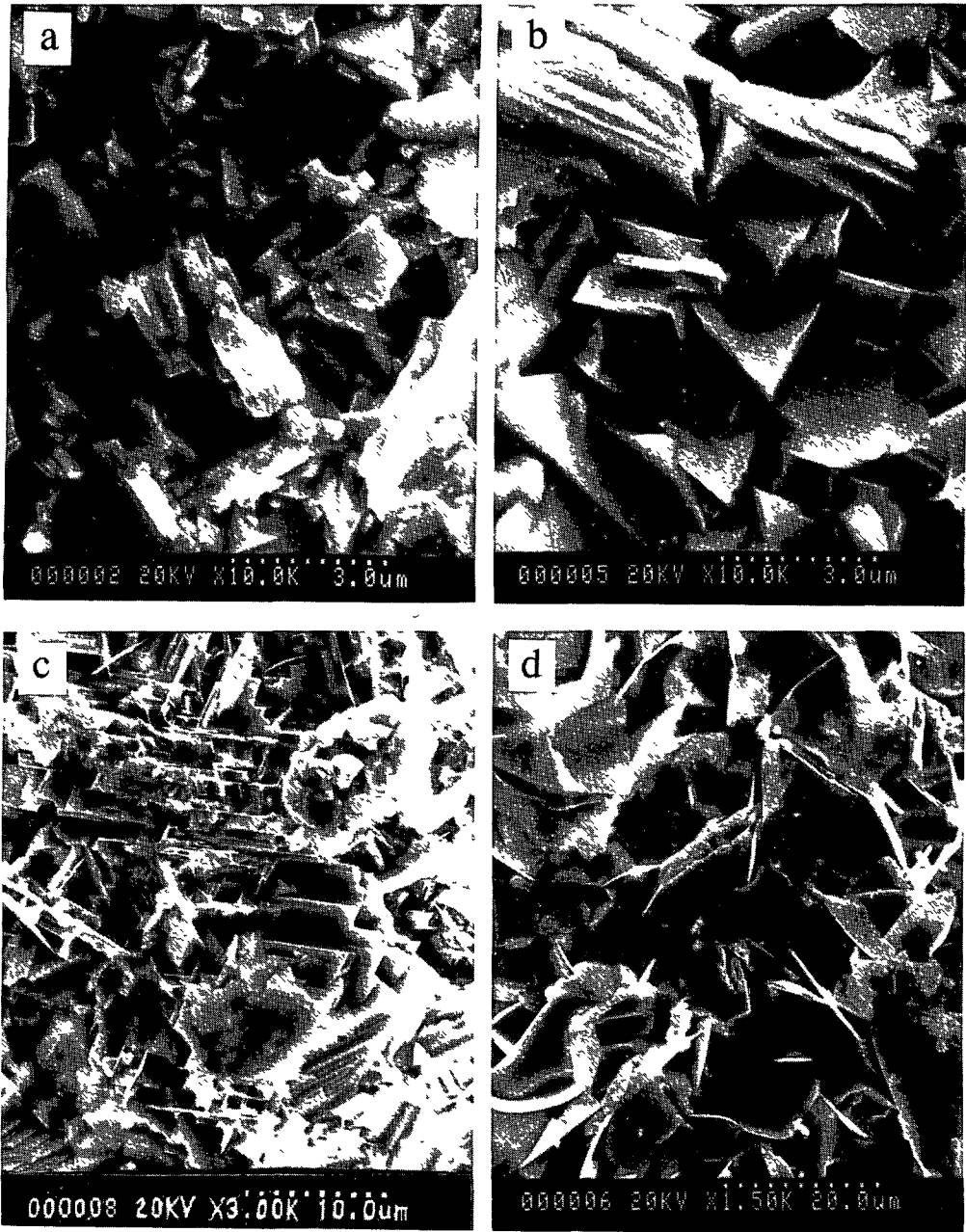


Fig. 3. — Photographie au microscope électronique à balayage d'une couche mince obtenue à partir de  $\text{CuInSe}_2$  par CSVT. a)  $T_S = 350^\circ\text{C}$  ;  $P_{12} = 0,002$  atm. b)  $T_S = 540^\circ\text{C}$  ;  $P_{12} = 0,004$  atm. Cette photographie correspond à la phase  $\text{CuInSe}_2$ . c)  $T_S = 580^\circ\text{C}$  ;  $P_{12} = 0,004$  atm. Cette photographie correspond à la transition de phase. d)  $T_S = 640^\circ\text{C}$  ;  $P_{12} = 0,004$  atm. Cette photographie correspond à la phase (In, Se).

[Scanning electron microscope picture of a thin film grown from  $\text{CuInSe}_2$  by CSVT. a)  $T_S = 350^\circ\text{C}$  ;  $P_{12} = 0.002$  atm. b)  $T_S = 540^\circ\text{C}$  ;  $P_{12} = 0.004$  atm. This picture corresponds to the  $\text{CuInSe}_2$  phase. c)  $T_S = 580^\circ\text{C}$  ;  $P_{12} = 0.004$  atm. This picture corresponds to the phase transition. d)  $T_S = 640^\circ\text{C}$  ;  $P_{12} = 0.004$  atm. This picture corresponds to the (In, Se) phase.]



Table I. — *Compositions de couches minces obtenues par CSVT à partir de  $\text{CuInSe}_2$ , pour différentes températures de source et  $P_{12} = 0,004$  atm.*

[Compositions of thin films grown by CSVT from  $\text{CuInSe}_2$ , for various temperatures and  $P_{12} = 0,004$  atm.]

Température de source (°C)	350	390	480	630
% atomique de cuivre	28,70	27,49	26,54	4,64
% atomique d'indium	21,58	23,74	24,86	39,19
% atomique de sélénium	41,71	45,56	48,29	56,06
% atomique d'iode (libre ou CuI)	7,99	3,19	0	0

de  $\text{CuInSe}_2$ , qui commence à concurrencer le transport chimique. Pour déterminer ces phases, nous avons fait des expériences d'évaporation thermique sous vide à courte distance, avec le même appareillage. Dans nos conditions de température et de pression, le  $\text{CuInSe}_2$  se sublime. La sublimation commence vers 620 °C pour un vide de l'ordre de  $5 \times 10^{-5}$  mbar. La couche qui se dépose est de couleur rouge, différente des couches précédentes. Une étude en microscopie électronique montre qu'elle est formée de composés (In, Se). Une étude aux rayons X montre de nombreuses raies (Fig. 2c), dont certaines n'ont pu être identifiées, faute de données cristallographiques. Les couches obtenues par sublimation contiennent donc un autre séléniure d'indium, en plus des deux premiers déjà cités. Ce séléniure pourrait être  $\text{In}_2\text{Se}$ . Lorsqu'on augmente la température de dépôt, à partir de 680 °C, on retrouve des couches semblables à celles obtenues par CSVT à haute température.

**4.1.2 Conductivité électrique.** — Nous avons étudié qualitativement, avec la sonde thermique, la conductivité électrique des couches minces obtenues, une étude quantitative plus poussée sera publiée ultérieurement.

Il faut noter le résultat remarquable suivant : les couches minces de  $\text{CuInSe}_2$  obtenues par la méthode CSVT décrite ci-dessus sont toutes de type p, et les couches minces de composé (In, Se) obtenues par la même méthode sont toutes de type n. Donc, quand la température de dépôt augmente, on passe d'une conductivité p à une conductivité n, d'où la possibilité de fabriquer une hétérojonction p-n par simple variation de température au cours de la même expérience. Les concentrations de porteurs les plus élevées sont de l'ordre de  $10^{18}$ - $10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ .

En plus de cette variation de conductivité due à une transition de phase, dans le domaine d'existence de la phase  $\text{CuInSe}_2$  la conductivité p des couches diminue quand la température augmente, cette diminution de la conductivité p étant probablement liée à l'écart à la stœchiométrie, qui diminue quand la température augmente, comme le montre le tableau I. De ce tableau et des résultats précédents, nous déduisons que les couches de  $\text{CuInSe}_2$  sont type p pour un rapport  $\text{Cu/In} > 1$  et un rapport  $\text{Se}/(\text{Cu} + \text{In}) < 1$ . Le passage vers une conductivité de type n est associé à la formation de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  (et  $\text{InSe}$ ), donc à une diminution du rapport  $\text{Cu/In}$ .

Les couches minces de composés (In, Se) obtenues par sublimation vers 620-680 °C (couches de couleur rouge) sont isolantes. Les couches de composés (In, Se) obtenues par sublimation à partir de  $\sim 680$  °C (couches de couleur noire) sont de type n, comme les couches obtenues par CSVT. Notons enfin que les couches de couleur rouge isolantes deviennent facilement de type n par recuit dans l'air pendant quelques minutes à 300 °C. Les rayons X montrent qu'il y a formation d'un oxyde  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

4.2  $\text{CuGaSe}_2$ . — Le comportement de  $\text{CuGaSe}_2$  est semblable à celui de  $\text{CuInSe}_2$ , mais avec un décalage en température vers le haut. Le domaine de température pour lequel on obtient des couches minces de  $\text{CuGaSe}_2$  par CSVT, avec présence éventuelle de  $\text{CuI}$ , s'étend entre 400 et 650 °C, pour des pressions d'iode de l'ordre de 0,002 à 0,01 atm. Pour obtenir du  $\text{CuGaSe}_2$  presque stœchiométrique, il faut des températures de source de 580 °C, donc bien plus élevées que pour  $\text{CuInSe}_2$ . A partir de 630 °C, les phases  $\text{GaSe}$  et  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  apparaissent, les couches sont un mélange de  $\text{CuGaSe}_2$  et de composés (Ga, Se), la proportion de la phase  $\text{CuGaSe}_2$  diminuant quand la température de transport augmente. Les figures 4a et 4b montrent les diagrammes de rayons X obtenus. L'absence de cuivre nous a été montrée également par la

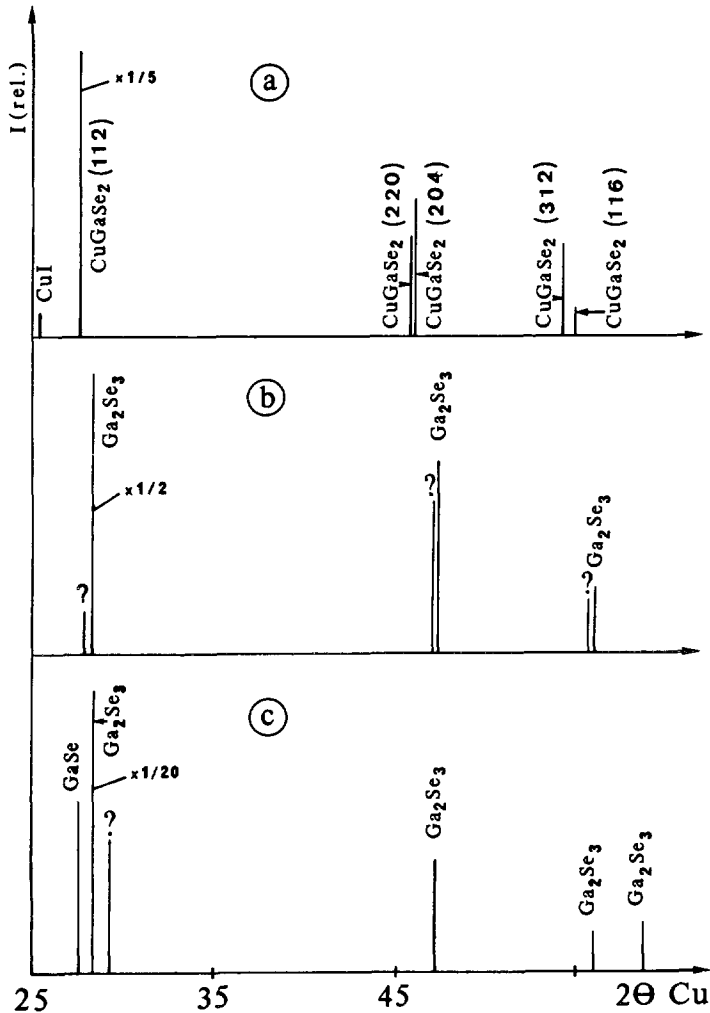


Fig. 4. — Spectre de diffraction de rayons X d'une couche mince obtenue à partir de  $\text{CuGaSe}_2$ . a) Par CSVT :  $T_S = 580$  °C ;  $P_{I_2} = 0,004$  atm. b) Par CSVT :  $T_S = 640$  °C ;  $P_{I_2} = 0,004$  atm. c) Par CSS :  $T_S = 680$  °C ;  $P_{\text{vide}} = 5 \times 10^{-5}$  mbar.

[X-ray diffraction spectrum of a thin film grown from  $\text{CuGaSe}_2$ : a) By CSVT :  $T_S = 580$  °C ;  $P_{I_2} = 0.004$  atm. b) By CSVT :  $T_S = 640$  °C ;  $P_{I_2} = 0.004$  atm. c) By CSS :  $T_S = 680$  °C ;  $P_{\text{vacuum}} = 5 \times 10^{-5}$  mbar.]

microscopie électronique. Il faut noter que la conductivité de toutes ces couches reste de type p, il y a seulement variation de l'ordre de grandeur, suivant la composition des couches. Il n'y a pas de couches type n.

Nous avons aussi obtenu des couches minces de  $\text{CuGaSe}_2$  par sublimation à courte distance : par rapport à  $\text{CuInSe}_2$ , il y a un décalage en température vers le haut, la sublimation commence à partir de  $680^\circ\text{C}$  pour un vide de  $5 \times 10^{-5}$  mbar. Les couches sont de couleur rouge, isolantes, et sont formées de composés (Ga, Se) (Fig. 4c).

**4.3  $\text{CuGaTe}_2$ .** — Par rapport à  $\text{CuGaSe}_2$ , le remplacement de Se par Te entraîne deux conséquences importantes : un décalage des températures vers le bas, et le dépôt de tellure seul pour des températures trop faibles et des pressions de vapeur de tellure supérieures à sa pression de vapeur saturante, relativement faible. D'où, le domaine de températures pour lesquelles on peut déposer des couches quasi stœchiométriques par CSVT sera très réduit, et même inexistant. En dessous de  $\sim 400^\circ\text{C}$ , il y a risque de dépôt du tellure seul. Quand on augmente la température à partir de cette valeur, la proportion de la phase tellure diminue, mais la couche est toujours formée de plusieurs phases, notamment  $\text{CuGaTe}_2$  et  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ , la proportion de la phase  $\text{CuGaTe}_2$  diminuant quand la température augmente (Fig. 5a).

Par sublimation à courte distance,  $\text{CuGaTe}_2$  donne, à partir de  $550^\circ\text{C}$ , des couches de couleur brun rouge, isolantes, formées de composés (Ga, Te) (Fig. 5b). L'absence de cuivre nous a été montrée également par la microscopie électronique.

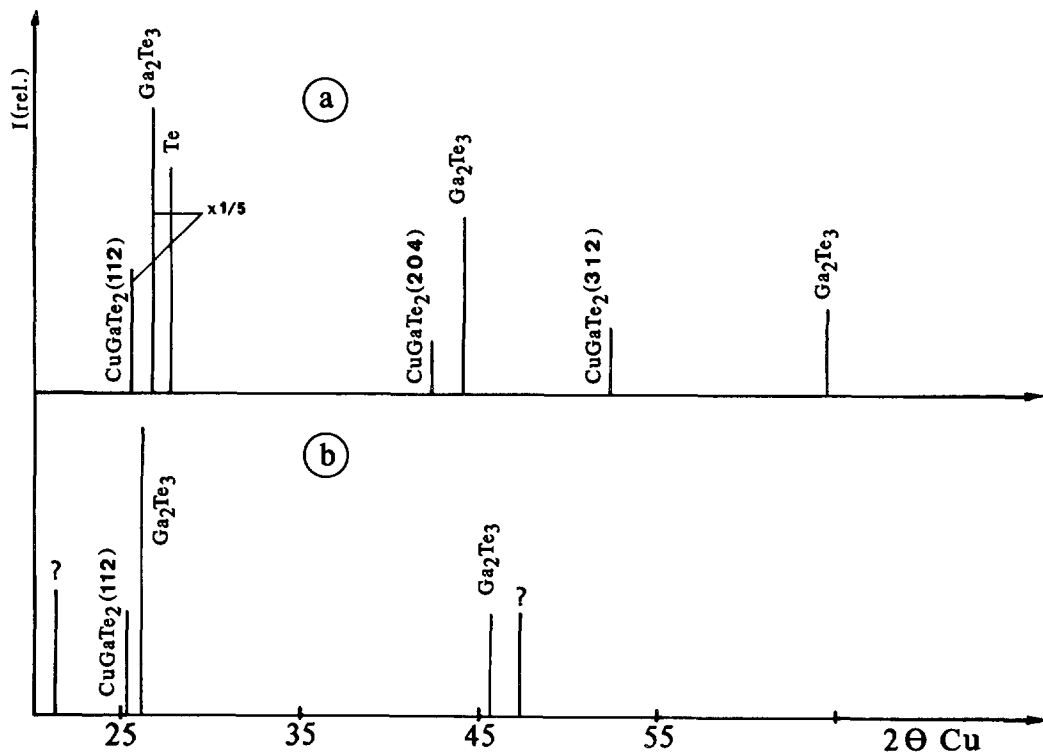


Fig. 5. — Spectre de diffraction de rayons X d'une couche mince obtenue à partir de  $\text{CuGaTe}_2$ . a) Par CSVT :  $T_S = 500^\circ\text{C}$  ;  $P_{12} = 0,003$  atm. b) Par CSS :  $T_S = 550^\circ\text{C}$  ;  $P_{\text{vide}} = 5 \times 10^{-5}$  mbar.

[X-ray diffraction spectrum of a thin film grown from  $\text{CuGaTe}_2$ . a) By CSVT :  $T_S = 500^\circ\text{C}$  ;  $P_{12} = 0.003$  atm. b) By CSS :  $T_S = 550^\circ\text{C}$  ;  $P_{\text{vacuum}} = 5 \times 10^{-5}$  mbar.]

4.4  $\text{CuInTe}_2$ . — On observe les mêmes phénomènes déjà décrits pour  $\text{CuGaTe}_2$ , mais la détermination des différentes phases est plus difficile car les raies de diffraction X de  $\text{CuInTe}_2$  et  $\text{In}_2\text{Te}_3$  sont très proches. La figure 6 montre les diagrammes de rayons X obtenus.

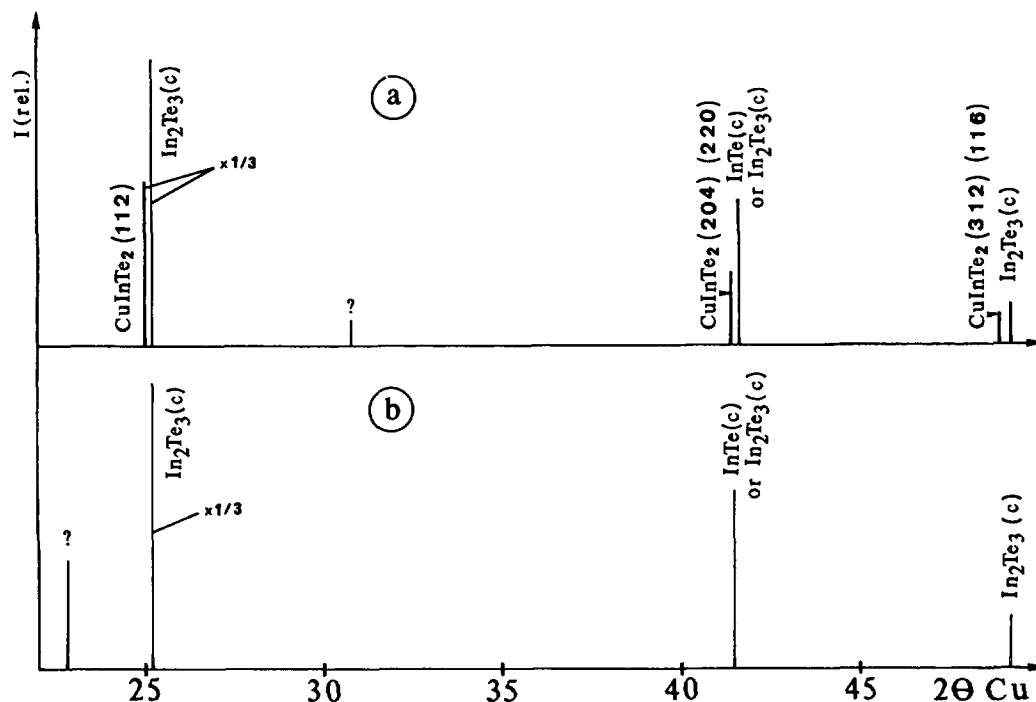


Fig. 6. — Spectre de diffraction de rayons X d'une couche mince obtenue à partir de  $\text{CuInTe}_2$ . a) Par CSVT :  $T_s = 500^\circ\text{C}$  ;  $P_{\text{I}_2} = 0,003$  atm. b) Par CSS :  $T_s = 550^\circ\text{C}$  ;  $P_{\text{vide}} = 5 \times 10^{-5}$  mbar.

[X-ray diffraction spectrum of a thin film grown from  $\text{CuInTe}_2$ . a) By CSVT :  $T_s = 500^\circ\text{C}$  ;  $P_{\text{I}_2} = 0.003$  atm. b) By CSS :  $T_s = 550^\circ\text{C}$  ;  $P_{\text{vacuum}} = 5 \times 10^{-5}$  mbar.]

4.5 DISCUSSION À PARTIR DU DIAGRAMME DE PHASE. — Les matériaux  $\text{CuXY}_2$  sont à fusion non congruente, et différentes phases solides peuvent exister entre le solide  $\text{CuXY}_2$  et le liquide  $\text{CuXY}_2$  [13-15]. Si la température de transport chimique n'est pas trop élevée, l'iode se combine directement avec le solide  $\text{CuXY}_2$ , avec risque de condensation du tellure dans le cas des tellurures. Si la température est suffisante, le solide change de composition et se transforme en d'autres phases ne contenant pas de cuivre, notamment  $X_2Y_3$ . L'iode réagit avec ces phases pour donner des dépôts formés de composés (X, Y).

Pour la sublimation, les processus s'expliquent de la même façon : le solide subit des changements de phase avant de se transformer en vapeur. Cependant, pour des températures très élevées ( $> 1\,000^\circ\text{C}$ ), les processus sont rapides et certaines phases sont évitées. C'est ce que l'on observe dans la méthode d'évaporation flash, qui nous a permis d'obtenir, par exemple, des couches de  $\text{CuGaTe}_2$  de composition voisine de la composition de la source.

## 5. Conclusion.

Dans ce travail, nous avons étudié des couches minces de  $\text{CuXY}_2$  ( $X = \text{Ga, In}$  ;  $Y = \text{Se, Te}$ ) obtenues par une méthode de transport chimique à courte distance en tube fermé, avec l'iode

comme agent de transport. Nous avons tout d'abord fait une synthèse des résultats déjà obtenues sur la méthode et la thermodynamique du transport. Ensuite, nous avons caractérisé les couches minces obtenues dans diverses conditions de température et de pression. Cette caractérisation a été faite aux rayons X, en microscopie électronique, à la microsonde électronique, à la sonde thermique. Elle nous a permis de déterminer les conditions de dépôt quasi stœchiométriques, et de trouver des transitions de phase, la présence des phases dépendant de la température de transport.

Pour  $\text{CuInSe}_2$ , notamment, les couches obtenues à des températures de source inférieures à  $580^\circ\text{C}$ , pour des pressions d'iode de l'ordre de 0,002 à 0,01 atm, sont formées uniquement de la phase  $\text{CuInSe}_2$ . Ces couches sont de type p, la conductivité électrique augmentant quand la température diminue, proportionnellement à l'écart à la stœchiométrie. Cet écart se matérialise en particulier par l'apparition de  $\text{CuI}$  sur les couches, quand la température devient inférieure à  $\sim 400^\circ\text{C}$ . Pour des températures de source supérieures à  $\sim 580^\circ\text{C}$ , les couches sont formées de composés (In, Se), le cuivre est pratiquement absent. Ces processus sont expliqués à partir du diagramme de phase et de la fusion non congruente des matériaux  $\text{CuXY}_2$ . Les composés (In, Se) détectés sur les couches sont  $\text{In}_2\text{Se}_3$  et  $\text{InSe}$ , et ces couches sont de type n, la conductivité augmentant avec la température. Ce résultat est intéressant car on peut ainsi déposer des couches minces de type p et de type n, successivement, et ajuster la conductivité, simplement en variant la température de transport. La formation de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  (et la diminution du rapport  $\text{Cu/In}$ ) est associée au passage d'une conductivité de type p à une conductivité de type n pour les couches minces de  $\text{CuInSe}_2$ .

Pour les autres matériaux étudiés, nous avons observé des résultats analogues, mais avec des différences sur les températures de transition et les conductivités électriques. Pour  $\text{CuGaTe}_2$  et  $\text{CuInTe}_2$ , il est très difficile d'obtenir des couches minces quasi stœchiométriques par cette méthode, car le domaine de températures d'obtention est très restreint.

Ces résultats de transport chimique à courte distance (CSVT) ont été complétés par des sublimations à courte distance (CSS) à températures modérées. Les couches minces sont formées également de composés (X, Y) et sont électriquement isolantes ou de type n suivant la température de transport. Ces résultats montrent que la sublimation se superpose au transport chimique à partir d'une certaine température.

### Bibliographie

- [1] Hovel H. J. and Milnes A. G., The epitaxy of ZnSe on Ge, GaAs, and ZnSe by an HCl close-spaced transport process, *J. Electrochem. Soc.* **116** (1969) 843.
- [2] Nicoll F. H., The use of close spacing in chemical transport systems for growing epitaxial layers of semiconductors, *J. Electrochem. Soc.* **110** (1963) 1165.
- [3] Cote D., Dodelet J. P., Lombos B. A. and Dickson J. I., Epitaxy of GaAs by the close-spaced vapor transport technique, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 1925.
- [4] Bailly F., Cohen-Solal G. and Mimila-Arroyo J., Simplified theory of reactive close-spaced vapor transport, *J. Electrochem. Soc.* **125** (1979) 1604.
- [5] Chu T. L., Chu S. S., Chien C. P. and Lo D. H., Copper indium disulfide films by close spacing chemical transport, *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 2020.
- [6] Massé G. and Djessas K., Close-spaced vapour transport of  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$  and  $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$ , *Thin Solid Films* **226** (1993) 254.
- [7] Djessas K. and Massé G., Characterization of  $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$  thin films and heterojunctions grown by close-spaced vapor transport, *Thin Solid Films* (à paraître).
- [8] Massé G. and Djessas K., Thermodynamical study of the preparation of  $\text{CuInSe}_2$  thin films in vertical closed tube systems, *Thin Solid Films* (à paraître).

- [9] Massé G., Djessas K. and Yarzou L., Study of  $\text{CuGa}(\text{Se, Te})_2$  bulk materials and thin films, *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 1376.
- [10] Arizumi T., Nishinaga T. and Kakemi M., Transport reaction in closed tube process, *Jpn J. Appl. Phys.* **4** (1965) 165.
- [11] Arizumi T., Nishinaga T. and Kakemi M., Thermodynamics of vapor growth of  $\text{ZnSe-Ge-I}_2$  system in closed tube process, *Jpn J. Appl. Phys.* **5** (1966) 588.
- [12] Arizumi T. and Nishinaga T., Thermodynamical consideration for the preparation of  $\text{GaAs-Ge}$  heterojunctions through closed tube process, *Jpn J. Appl. Phys.* **5** (1966) 21.
- [13] Palatnik L. S. and Rogacheva E. I., Phase diagrams and structure of some semiconductor  $\text{A}_2^{\text{I}}\text{-C}^{\text{VI}}\text{-B}_2^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$  alloys. *Soviet Phys. Doklady* **12** (1967) 5.
- [14] Palatnik L. S. and Belova E. K., *Izv. Acad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater.* **3** (1967) 2194.
- [15] Shay J. L. and Wernick J. H., Ternary chalcopyrite semiconductors (Pergamon, New York, 1975).