



**HAL**  
open science

## Caractérisations structurale et morphologique des couches minces de CuInS<sub>2</sub> et d'In-S "airless spray"

N. Kamoun, S. Belgacem, M. Amlouk, R. Bennaceur, K. Abdelmoula, A. Belhadj Amara

► **To cite this version:**

N. Kamoun, S. Belgacem, M. Amlouk, R. Bennaceur, K. Abdelmoula, et al.. Caractérisations structurale et morphologique des couches minces de CuInS<sub>2</sub> et d'In-S "airless spray". Journal de Physique III, 1994, 4 (3), pp.473-491. 10.1051/jp3:1994140 . jpa-00249117

**HAL Id: jpa-00249117**

**<https://hal.science/jpa-00249117v1>**

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  
 61.10 — 73.60F

## Caractérisations structurale et morphologique des couches minces de $\text{CuInS}_2$ et d'In-S « airless spray »

N. Kamoun <sup>(1)</sup>, S. Belgacem <sup>(1)</sup>, M. Amlouk <sup>(1)</sup>, R. Bennaceur <sup>(1)</sup>, K. Abdelmoula <sup>(2)</sup> et A. Belhadj Amara <sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> L.P.M.C., Faculté des Sciences de Tunis, 1060 le Belvédère, Tunisie

<sup>(2)</sup> L.M.E., Faculté des Sciences de Tunis, 1060 le Belvédère, Tunisie

<sup>(3)</sup> Faculté des Sciences de Bizerte, Tunisie

(Reçu le 29 juin 1993, révisé le 30 novembre 1993, accepté le 7 décembre 1993)

**Résumé.** — Nous avons préparé des couches minces de  $\text{CuInS}_2$ , par pulvérisation chimique réactive sans air « P.S.A. », en vue de leur utilisation en tant qu'absorbeur dans un dispositif photovoltaïque. L'analyse par diffraction X a montré que ces couches sont bien cristallisées et que l'orientation principale (112) est privilégiée pour un rapport de concentrations  $\lambda = \frac{[\text{Cu}^I]}{[\text{In}^{III}]} =$

1,1 dans la solution à pulvériser. Après le traitement thermique sous vide la cristallisation est nettement améliorée. L'analyse structurale des couches minces de  $\text{CuInS}_2$  a révélé que ces couches renferment des phases secondaires d' $\text{In}_2\text{S}_3$  et d' $\text{In}_6\text{S}_7$ . Ainsi nous avons réalisé par la même technique « P.S.A. », des couches minces d'In-S dont nous avons étudié les propriétés structurales et morphologiques. Cette analyse a montré que les couches d'In-S sont bien cristallisées. Pour un rapport de concentrations en solution de pulvérisation  $\nu = \frac{[\text{In}^{3+}]}{[\text{S}^{2-}]} = 0.6$  les couches d'In-S sont surtout formées du matériau  $\beta\text{-In}_3\text{S}_4$ . Alors que la phase  $\text{In}_6\text{S}_7$  apparaît au détriment de la phase  $\beta\text{-In}_3\text{S}_4$  pour  $\nu = 0.75$ .

**Abstract.** — We have prepared  $\text{CuInS}_2$  thin layers by airless spray « S.P.A. » in order to use them as an absorber in a photovoltaic cell. The X-ray diffraction analysis has showed that these layers are well crystallized with a privileged (112) principal orientation for a ratio of the concentrations in the pulverized solution  $\lambda = \frac{[\text{Cu}^I]}{[\text{In}^{III}]} = 1.1$ . After heat treatment under vacuum the crystallization have been clearly improved. The structural analysis of the thin  $\text{CuInS}_2$  layers have revealed that a secondary phases of  $\text{In}_2\text{S}_3$  and  $\text{In}_6\text{S}_7$  are present. Thus we have realized by the same technique thin In-S layers whose structural and morphological properties have been studied. This analysis has showed that the In-S layers are well crystallized for a ratio  $\nu = \frac{[\text{In}^{3+}]}{[\text{S}^{2-}]} = 0.6$  in the spray solution. The In-S layers are essentially formed by a  $\beta\text{-In}_3\text{S}_4$  material. Although the  $\text{In}_6\text{S}_7$  phase appears to the detriment of  $\beta\text{-In}_3\text{S}_4$  phase for  $\nu = 0.75$ .

## 1. Introduction.

Actuellement les recherches sur les absorbeurs dans les dispositifs photovoltaïques en couches minces s'orientent vers la fabrication des composés ternaires I-III-VI<sub>2</sub> tels que CuInX<sub>2</sub> (X = S, Se ou Te) dont les propriétés paraissent encore mieux adaptées que celles de l'absorbeur Cu<sub>2</sub>S pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire. Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la réalisation par pulvérisation chimique réactive sans air « P.S.A. » et à la caractérisation structurale et morphologique des couches minces de CuInS<sub>2</sub>. Ce matériau est en effet d'un grand intérêt dans le domaine photovoltaïque : il est à gap direct, de l'ordre de 1,54 eV [1], valeur proche de l'optimum théorique pour la conversion de l'énergie solaire.

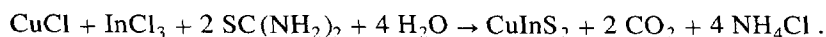
L'analyse structurale a révélé que les couches minces de CuInS<sub>2</sub> renferment des phases secondaires d'In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et d'In<sub>6</sub>S<sub>7</sub>. Ainsi, nous avons pensé réaliser par la même technique, des couches minces d'In-S et étudier leurs propriétés structurales.

## 2. Réalisation des couches.

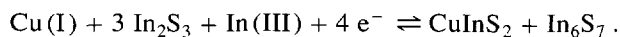
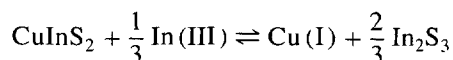
2.1 PRÉPARATION DES COUCHES MINCES DE CuInS<sub>2</sub>. — Nous avons préparé des couches minces de disulfure de cuivre et d'indium à caractère « p » ou « n » par la technique « P.S.A. ». La composition de la solution aqueuse de pulvérisation que nous avons utilisée est la suivante :

| Type de couche             | CuInS <sub>2</sub> à caractère « p »                                                                                                                                                                                                  | CuInS <sub>2</sub> à caractère « n »                                                                                                                                                                                                                                                               |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Composition de la solution | InCl <sub>3</sub> (3 × 10 <sup>-2</sup> M)<br>CuCl <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O (0,3 × 10 <sup>-3</sup> M-0,45 × 10 <sup>-2</sup> M)<br>SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (9 × 10 <sup>-2</sup> M-0,195 M)<br>pH = 1,5-2,0 (HCl) | InCl <sub>3</sub> (9,15 × 10 <sup>-3</sup> -5,72 × 10 <sup>-2</sup> M)<br>CuCl(5 × 10 <sup>-3</sup> -6,25 × 10 <sup>-2</sup> M)<br>NH <sub>4</sub> Cl(1,25 M)<br>N·H <sub>4</sub> , 2 HCl(2,9 × 10 <sup>-3</sup> -0,56 M)<br>pH = 1,5-2,0 (HCl)<br>SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (0,15-0,25 M) |

La formation des dépôts de CuInS<sub>2</sub> résulte d'une réaction endothermique représentée par l'équation suivante [2] :



Sous l'effet de la température, le dépôt de CuInS<sub>2</sub> formé à la surface du substrat chauffé à la température 615 K peut réagir avec les ions In(III) contenus dans les gouttelettes de la solution pulvérisée pour donner de l'In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [3] qui lui-même peut réagir avec les ions Cu(I) pour donner de l'In<sub>6</sub>S<sub>7</sub> et du CuInS<sub>2</sub> selon les équations suivantes :



Durant l'élaboration de ces dépôts, le débit de pulvérisation et la distance entre le gicleur et le substrat sont respectivement fixés à 25 ml.mn<sup>-1</sup> et 40 cm. Un débit plus élevé ou une distance plus faible entraîne un refroidissement important de la surface du substrat.

En vue d'obtenir des couches bien cristallisées, nous avons varié essentiellement l'épaisseur de la couche de 0,3 à 1,5 μm et le rapport de concentrations dans la solution de pulvérisation

$$x = \frac{[\text{Cu}^{\text{I}}]}{[\text{In}^{\text{III}}]} \text{ de } 0,5 \text{ à } 2.$$

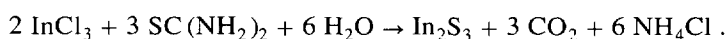
Pour l'étude du matériau ternaire  $\text{CuInS}_2$ , nous avons surtout utilisé des substrats de verre et de  $\text{SnO}_2/\text{Verre}$ .

Les couches obtenues sont de couleur noirâtre, extrêmement adhérentes aux différents substrats et d'apparence très homogène. Les couches peuvent être à caractère « p » ou « n » selon le rapport atomique Cu/In et surtout le rapport S/(Cu + In) dans le solide. En effet, un excès de soufre implique la présence de lacunes de cuivre qui jouent le rôle d'accepteurs et confèrent au matériau un caractère « p », alors qu'un défaut de soufre fait apparaître des atomes interstitiels de cuivre qui jouent le rôle de donneurs et le matériau obtenu sera à caractère « n » [4].

**2.2 PRÉPARATION DES COUCHES D'In-S.** — La solution aqueuse de pulvérisation contient les précurseurs de la couche à savoir, le chlorure d'indium  $\text{InCl}_3$  pour l'indium et la thiourée  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  pour le soufre. La composition de cette solution est la suivante :

$$\begin{aligned} \text{InCl}_3 & 3 \times 10^{-2} \text{ M} \\ \text{SC}(\text{NH}_2)_2 & 10^{-2} - 5 \times 10^{-2} \text{ M} \\ \text{pH} & = 1,5 - 2,0 (\text{HCl}). \end{aligned}$$

La formation des dépôts d' $\text{In}_2\text{S}_3$  résulte d'une réaction endothermique d'équation globale :



Pendant la pulvérisation et sur les substrats chauffés à la température  $T_s = 615 \text{ K}$ , sous l'effet de la chaleur, l' $\text{In}_2\text{S}_3$  peut se transformer en donnant de l' $\text{In}_6\text{S}_7$  et de l' $\text{In}_2\text{O}_3$ .

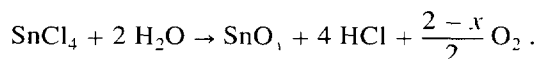
Toutes les couches d'In-S obtenues sont de couleur jaune très adhérentes au substrat et visiblement sont assez homogènes.

Pour l'étude de la cristallinité et de l'orientation des couches minces d'In-S, nous avons maintenu constante l'épaisseur  $e$  de la couche ( $e$  de l'ordre de  $0,4 \mu\text{m}$ ) et nous avons fait varier

le rapport de concentrations dans la solution de pulvérisation  $y = \frac{[\text{In}^{3+}]}{[\text{S}^{2-}]}$ . Le substrat utilisé

pour l'étude physique de ces composés est le  $\text{SnO}_2/\text{Verre}$ , car les couches minces d'In-S déposées sur verre sont assez rugueuses et trouées.

**2.3 PRÉPARATION DES COUCHES MINCES DE  $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ .** — L'oxyde d'étain dopé au fluor  $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$  est obtenu par la même technique « P.S.A. », la composition de la solution de pulvérisation utilisée est : ( $23 \text{ cm}^3 \cdot \text{SnCl}_4$  anhydre ;  $5 \text{ g} : \text{NH}_4\text{F}$  ;  $7 \text{ cm}^3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ; solvant :  $970 \text{ cm}^3$  méthanol). Le  $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ , formé à la surface du substrat verre chauffé à la température  $715 \text{ K}$ , résulte de la réaction endothermique suivante :



Les résultats d'optimisation de ce type de couches ont été présentés dans nos travaux antérieurs [5. 6].

### 3. Résultats et discussion.

**3.1 ANALYSE STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE DES COUCHES MINCES DE  $\text{CuInS}_2$ .** — En vue d'optimiser la qualité de la structure des couches minces de  $\text{CuInS}_2$ , nous avons étudié leurs cristallinité et orientation en fonction de l'épaisseur des dépôts ( $e$  varie de  $0,3$  à  $1,5 \mu\text{m}$ )

et du rapport  $x$  de concentrations en solution ( $x = \frac{[\text{Cu}^I]}{[\text{In}^{III}]}$  varie de  $0,5$  à  $2$ ).

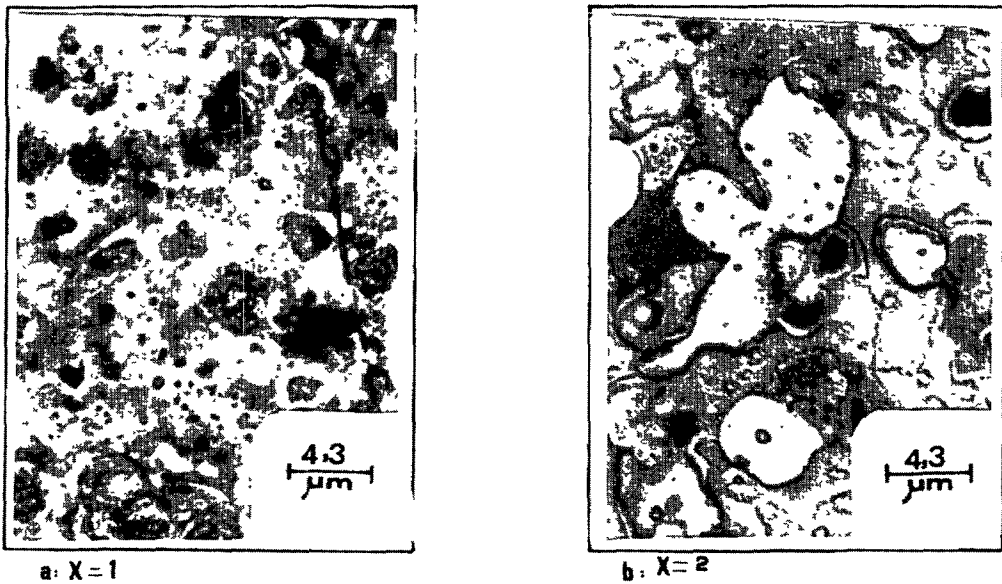


Fig. 1. — Etude par microscopie optique de la morphologie de surface des couches minces de  $\text{CuInS}_2$  de type « n », déposées sur verre pour deux valeurs de  $\nu$  ( $T_s = 618 \text{ K}$ ;  $e = 1 \mu\text{m}$ ).

[Optical microscopical study of the surface morphology of the thin « n » type  $\text{CuInS}_2$  layers, deposited on glass for two values of  $\nu$  ( $T_s = 618 \text{ K}$ ;  $e = 1 \mu\text{m}$ ).]

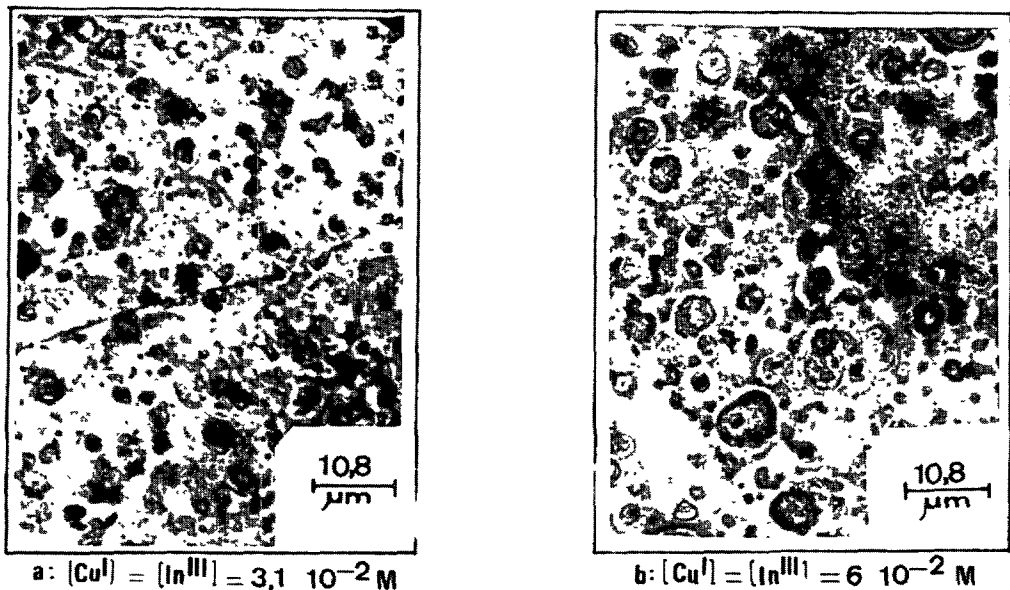


Fig. 2. — Etude par microscopie optique de la morphologie de surface des couches minces de  $\text{CuInS}_2$  de type « n », déposées sur verre,  $\left( T_s = 618 \text{ K}; \nu = \frac{[\text{Cu}^I]}{[\text{In}^{III}]} = 1 \right)$ .

[Optical microscopical study of the surface morphology of the thin « n » type  $\text{CuInS}_2$  layers deposited on glass  $\left( T_s = 618 \text{ K}; \nu = \frac{[\text{Cu}^I]}{[\text{In}^{III}]} = 1 \right)$ .]

La détermination de la cristallinité et de l'orientation des dépôts a été faite par analyse aux rayons X à l'aide d'un diffractomètre de type PHILIPS, à anticathode de cobalt de longueur d'onde  $\lambda_{\text{Co}} = 1,78992 \text{ \AA}$ .

La topographie de surface des couches minces réalisées a été étudiée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (JEOL) et d'un microscope optique de marque REICHERT-JUNG.

3.1.1 *Cas des couches minces de  $\text{CuInS}_2$  de type « n »*. — Quelles que soient les conditions d'élaboration des couches utilisées ( $0,5 \leq x \leq 2$  et  $0,3 \mu\text{m} \leq e \leq 1 \mu\text{m}$ ), nous constatons d'après le contraste des clichés de microscopie optique que le relief de la surface des couches de  $\text{CuInS}_2$  de type « n » est perturbé par la présence d'inhomogénéités de forme sphérique (Figs. 1-3). Sur la figure 1, nous remarquons qu'une élévation du rapport  $\lambda$  des concentrations dans la solution de pulvérisation est accompagnée d'une augmentation de la taille des perturbations. De même, nous remarquons que pour la même valeur de  $\lambda = 1$ , un accroissement des concentrations de cuivre et d'indium fait aussi croître la taille des perturbations en surface (Fig. 2). D'autre part, pour une valeur de  $\lambda = 1$  et une épaisseur de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$ , une meilleure topographie de surface est obtenue pour le  $\text{CuInS}_2$  croissant sur le substrat  $\text{SnO}_2/\text{Verre}$  (Fig. 3). Par ailleurs, les couches minces de  $\text{CuInS}_2$  « Airless-Spray », de type « n » cristallisent suivant la structure chalcopyrite caractérisée par les trois orientations principales (112), (220)-(204) et (312)-(116). Sur les figures 4 et 5, nous représentons les diagrammes de diffraction X des couches minces de  $\text{CuInS}_2$  de type « n » déposées sur du

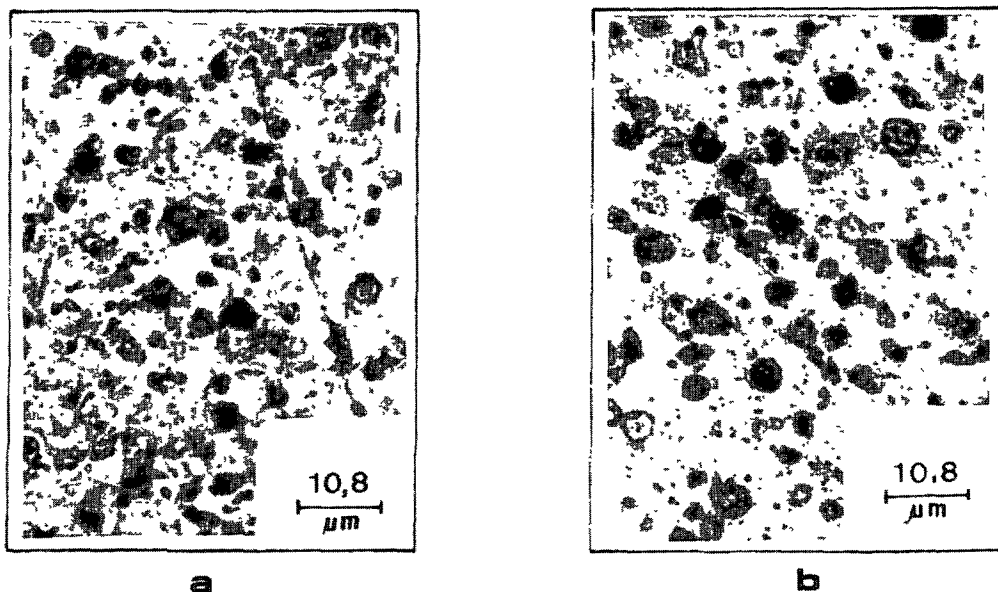


Fig. 3. — Etude par microscopie optique de la morphologie de surface des couches minces de  $\text{CuInS}_2$  de type « n », déposées sur les substrats verre (a) et sur  $\text{SnO}_2/\text{Verre}$  (b) ( $T_c = 618 \text{ K}$ ;  $\lambda = \frac{[\text{Cu}^I]}{[\text{In}^{III}]} = 1$ ;  $e = 1 \mu\text{m}$ ).

[Optical microscopical study of the surface morphology of the thin « n » type  $\text{CuInS}_2$  layers deposited on glass substrate (a) and on  $\text{SnO}_2/\text{glass}$  (b) ( $T_c = 618 \text{ K}$ ;  $\lambda = \frac{[\text{Cu}^I]}{[\text{In}^{III}]} = 1$ ;  $e = 1 \mu\text{m}$ ).]

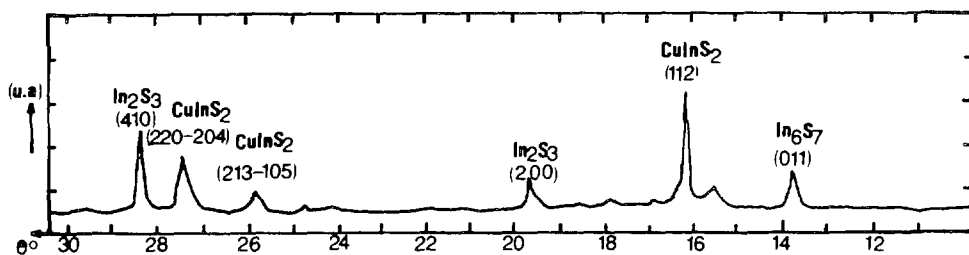


Fig. 4. — Diagramme des rayons X d'une couche mince de  $\text{CuInS}_2$  de type « n » déposée sur verre ( $T_d = 618 \text{ K}$ ;  $[\text{Cu}^I] = [\text{In}^{III}] = 6 \times 10^{-2} \text{ M}$ ;  $e = 0,3 \mu\text{m}$ ).

[X-rays diagram of a thin « n » type  $\text{CuInS}_2$  layer deposited on glass ( $T_d = 618 \text{ K}$ ;  $[\text{Cu}^I] = [\text{In}^{III}] = 6 \times 10^{-2} \text{ M}$ ;  $e = 0.3 \mu\text{m}$ ).]

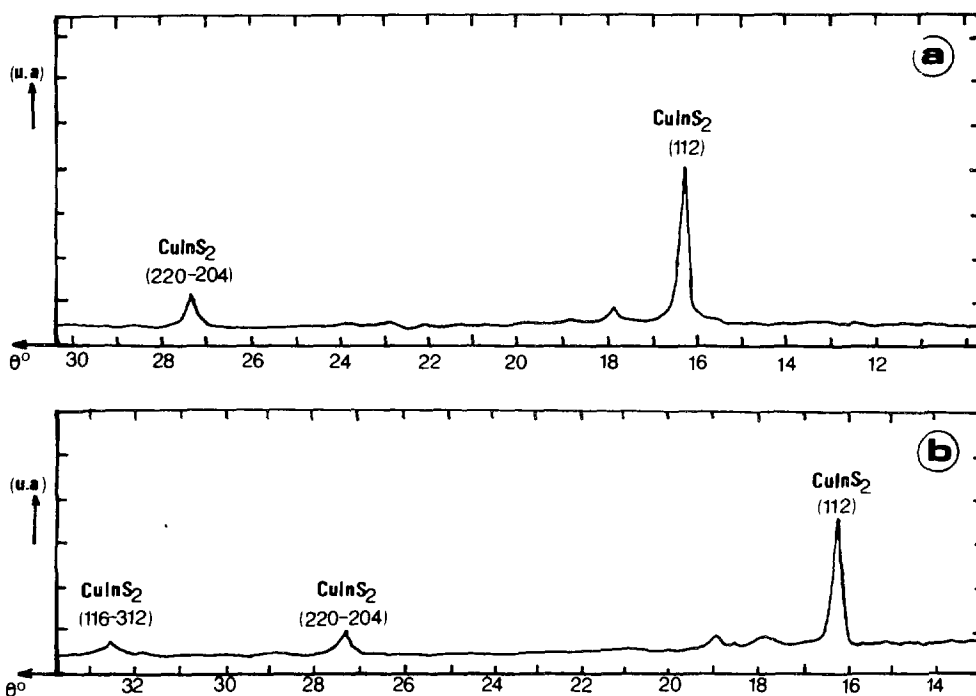


Fig. 5. — Diagrammes des rayons X des couches minces de  $\text{CuInS}_2$  de type « n » déposées sur verre pour  $T_d = 618 \text{ K}$  et  $e = 1 \mu\text{m}$ . (a)  $[\text{Cu}^I] = [\text{In}^{III}] = 3,1 \times 10^{-2} \text{ M}$ , (b)  $[\text{Cu}^I] = 3,1 \times 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{In}^{III}] = 1,55 \times 10^{-2} \text{ M}$ .

[X-rays diagrams of a thin « n » type  $\text{CuInS}_2$  layers deposited on glass for  $T_d = 618 \text{ K}$  and  $e = 1 \mu\text{m}$ . (a)  $[\text{Cu}^I] = [\text{In}^{III}] = 3,1 \times 10^{-2} \text{ M}$ , (b)  $[\text{Cu}^I] = 3,1 \times 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{In}^{III}] = 1,55 \times 10^{-2} \text{ M}$ .]

verre pour deux épaisseurs et différentes concentrations du cuivre et d'indium dans la solution de pulvérisation. Nous remarquons la présence d'autres phases secondaires telles que  $\text{In}_2\text{S}_3$  et  $\text{In}_6\text{S}_7$ .

D'autre part, la faible largeur à mi-hauteur, des pics des rayons X, comprise entre  $2 \times 10^{-3}$  et  $3 \times 10^{-3}$  radian, est typique d'une bonne cristallisation des couches minces de  $\text{CuInS}_2$  de type « n ». L'orientation (112) est dans tous les cas privilégiée : en effet les valeurs

expérimentales des rapports  $\frac{\ell_{220}}{\ell_{112}}$  et  $\frac{\ell_{312}}{\ell_{112}}$  sont plus petites que les valeurs déterminées à partir de l'intensité des pics correspondant à une répartition aléatoire des cristallites (diagramme de poudre du matériau  $\text{CuInS}_2$ ) (Tab. I). Nous constatons aussi que l'orientation (112) est prédominante lorsqu'on passe du substrat verre à la couche de  $\text{SnO}_2$ . F. Ces résultats sont proches de ceux obtenus par d'autres auteurs [7].

Tableau I. — *Effet du substrat sur la cristallinité des couches minces de  $\text{CuInS}_2$  de type « n ».*  
[Effect of the substrate on the crystallinity of the thin « n » type  $\text{CuInS}_2$  layers.]

| Nature du substrat      | Verre | $\text{SnO}_2$ | Résultats A.S.T.M. |
|-------------------------|-------|----------------|--------------------|
| Degré d'orientation     |       |                |                    |
| $\ell_{220}/\ell_{112}$ | 0,104 | 0,033          | 0,8                |
| $\ell_{312}/\ell_{112}$ | 0,058 | 0,033          | 0,6                |

Pour la gamme des rapports  $x$  des concentrations de cuivre et d'indium étudiées ( $0,5 \leq x \leq 2$ ), l'orientation préférentielle (112) des différentes couches est toujours privilégiée (Figs. 4 et 5). Pour une épaisseur de la couche égale à  $1 \mu\text{m}$  et des concentrations de cuivre et d'indium égales à  $3,1 \times 10^{-2} \text{ M}$ , nous constatons que les phases secondaires n'existent pratiquement plus et que le degré d'orientation (112) est favorisé au détriment de la direction (220) (Fig. 5a).

3.1.2 *Cas des couches minces de  $\text{CuInS}_2$  de type « p ».* — Dans cette étude nous avons surtout utilisé le substrat  $\text{SnO}_2/\text{Verre}$  car les couches minces de  $\text{CuInS}_2$  de type « p » déposées sur verre sont assez rugueuses et trouées.

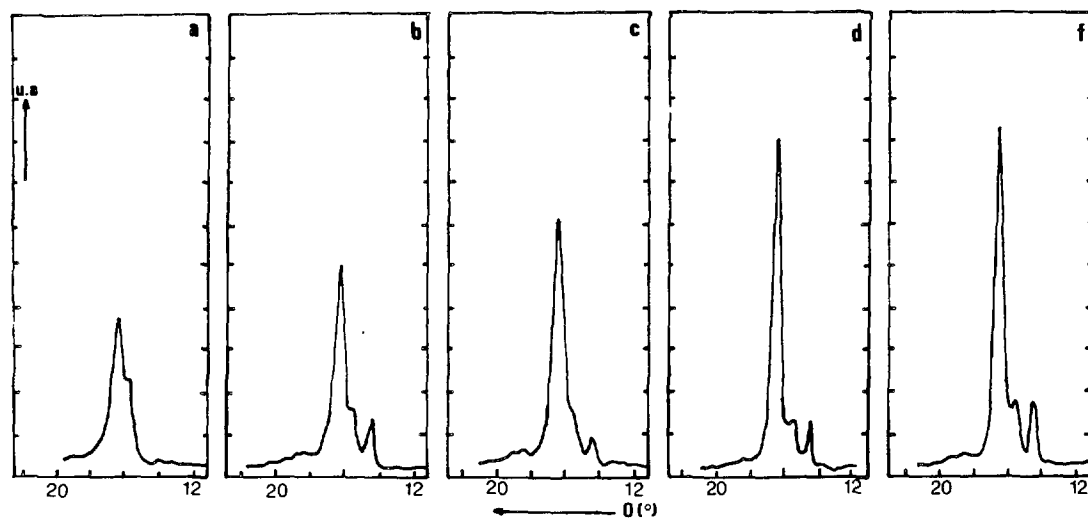


Fig. 6. — Influence de l'épaisseur  $e$  sur la cristallisation des couches minces de  $\text{CuInS}_2$  de type « p ». (a)  $e = 0,4 \mu\text{m}$ ; (b)  $e = 0,5 \mu\text{m}$ ; (c)  $e = 0,8 \mu\text{m}$ ; (d)  $e = 1 \mu\text{m}$  et (f)  $e = 1,5 \mu\text{m}$ .

[Effect of the thickness  $e$  on the crystallization of the thin « p » type  $\text{CuInS}_2$  layers. (a)  $e = 0,4 \mu\text{m}$ ; (b)  $e = 0,5 \mu\text{m}$ ; (c)  $e = 0,8 \mu\text{m}$ ; (d)  $e = 1 \mu\text{m}$  and (f)  $e = 1,5 \mu\text{m}$ .]



Pour étudier l'effet de l'épaisseur sur la cristallinité des couches minces de  $\text{CuInS}_2$  de type « p », nous avons fixé  $x$  à la valeur 1,1. Sur la figure 6, nous avons porté le pic relatif à l'orientation principale (112) du  $\text{CuInS}_2$  pour différentes valeurs de l'épaisseur  $e$  de la couche. Nous remarquons que l'intensité du pic (112) augmente avec  $e$ ; et que la cristallisation est meilleure pour  $e = 1 \mu\text{m}$ . Ceci est dû au fait que la cristallinité de la couche mince s'améliore lorsque son épaisseur  $e$  augmente de 0,4 à  $1 \mu\text{m}$ , mais pour des valeurs de  $e$  supérieures à  $1 \mu\text{m}$ , nous avons constaté que ce type de couches deviennent assez rugueuses.

Pour toutes les valeurs de  $e$ , l'orientation (112) est privilégiée, en effet les rapports des intensités relatives  $\frac{l_{220}}{l_{112}}$  et  $\frac{l_{312}}{l_{112}}$  sont plus petits que ceux correspondant à un désordre parfait, respectivement égaux à 0,8 et 0,6 (Tab. II).

Tableau II. — *Effet de l'épaisseur  $e$  sur la cristallinité des couches minces de  $\text{CuInS}_2$  de type « p » ( $x = 1,1$ ).*

[Effect of the thickness  $e$  on the crystallinity of the thin « p » type  $\text{CuInS}_2$  layers ( $x = 1,1$ ).]

| $e$ ( $\mu\text{m}$ )     | 0,4  | 0,5  | 0,8  | 1    | 1,5  |
|---------------------------|------|------|------|------|------|
| $\frac{l_{220}}{l_{112}}$ | 0,51 | 0,29 | 0,36 | 0,12 | 0,19 |
| $\frac{l_{312}}{l_{112}}$ | 0,20 | 0,18 | 0,22 | 0,07 | 0,1  |

Nous avons également étudié la variation de l'intensité relative de l'orientation préférentielle (112) du  $\text{CuInS}_2$  de type « p » en fonction de  $x$  pour deux valeurs de l'épaisseur  $e$  de la couche ( $e = 0,5 \mu\text{m}$  et  $e = 1 \mu\text{m}$ ) (Figs. 7 et 8). Cette étude a révélé qu'un meilleur degré d'orientation (112) est obtenu pour une valeur de  $x$  comprise entre 1 et 1,1. Pour des valeurs de  $x$  inférieures à 1 ou supérieures à 1,1, nous constatons une diminution remarquable de l'intensité du pic relatif à l'orientation préférentielle (112) du  $\text{CuInS}_2$  (Tab. III).

Tableau III. — *Influence du rapport  $x$  des concentrations sur la cristallinité des couches minces de  $\text{CuInS}_2$  de type « p » ( $e = 1 \mu\text{m}$ ).*

[Effect of the concentration ratio on the crystallinity of the thin « p » type  $\text{CuInS}_2$  layers ( $e = 1 \mu\text{m}$ ).]

| $x$                       | 1,3  | 1,2  | 1,1  | 1    | 0,9  | 0,8  |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $\frac{l_{220}}{l_{112}}$ | 0,28 | 0,16 | 0,16 | 0,17 | 0,33 | 0,38 |
| $\frac{l_{312}}{l_{112}}$ | 0,14 | 0,25 | 0,08 | 0,08 | 0,20 | 0,12 |

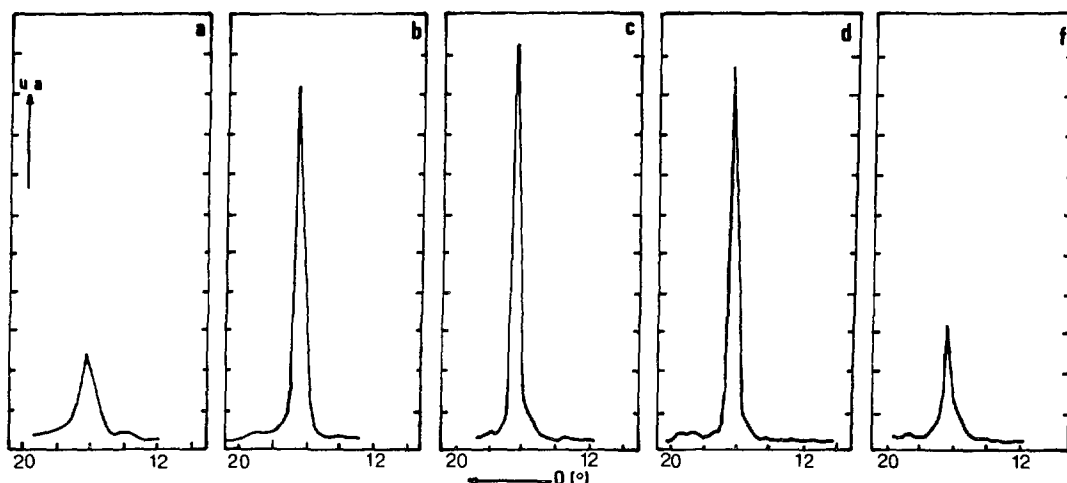


Fig. 7. — Effet du rapport  $x$  de concentrations  $\left(x = \frac{[\text{Cu}^I]}{[\text{In}^{\text{III}}]}\right)$  sur l'intensité relative de l'orientation (112) des couches minces de  $\text{CuInS}_2$  de type « p ». (a)  $x = 0,8$  ; (b)  $x = 1$  ; (c)  $x = 1,1$  ; (d)  $x = 1,2$  et (f)  $x = 1,3$  ; l'épaisseur  $e = 1 \mu\text{m}$ .

[Effect of the concentration ratio  $\left(x = \frac{[\text{Cu}^I]}{[\text{In}^{\text{III}}]}\right)$  on the relative intensity of the orientation (112) of the thin « p » type  $\text{CuInS}_2$  layers. (a)  $x = 0,8$  ; (b)  $x = 1$  ; (c)  $x = 1,1$  ; (d)  $x = 1,2$  and (f)  $x = 1,3$  ; thickness  $e = 1 \mu\text{m}$ .]

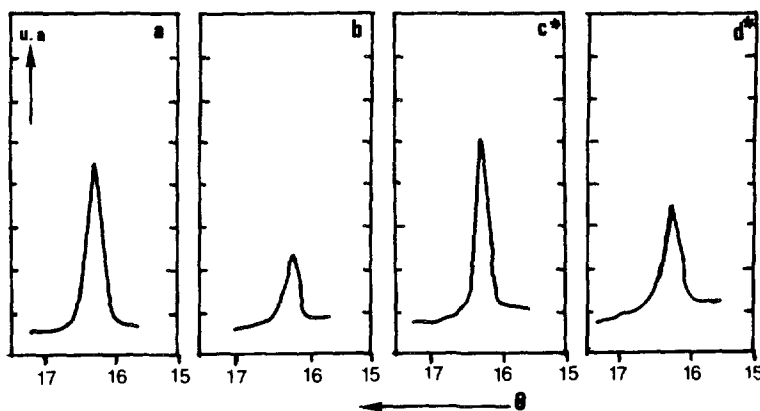


Fig. 8. — Effet du rapport  $\lambda$  des concentrations sur l'orientation (112) des couches minces de  $\text{CuInS}_2$  de type « p ». (a)  $\lambda = 1,1$  ; (b)  $\lambda = 0,7$  ; (c\*)  $\lambda = 1,1$  et (d\*)  $\lambda = 0,7$  ; l'épaisseur  $e = 0,5 \mu\text{m}$ . (\*) Les couches sont traitées thermiquement à  $T = 673 \text{ K}$ .

[Effect of the concentration ratio  $\lambda$  on the relative intensity of the orientation (112) of the thin « p » type  $\text{CuInS}_2$  layers. (a)  $\lambda = 1,1$  ; (b)  $\lambda = 0,7$  ; (c\*)  $\lambda = 1,1$  and (d\*)  $\lambda = 0,7$  ; thickness  $e = 0,5 \mu\text{m}$ . (\*) The layers are thermally treated at  $T = 673 \text{ K}$ .]

Nous constatons qu'après un traitement thermique sous vide ( $5 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ ), pendant deux heures à la température  $T = 673 \text{ K}$ , une légère diminution de la largeur à mi-hauteur de la raie (112), et une relative augmentation de son degré d'orientation (Fig. 8).

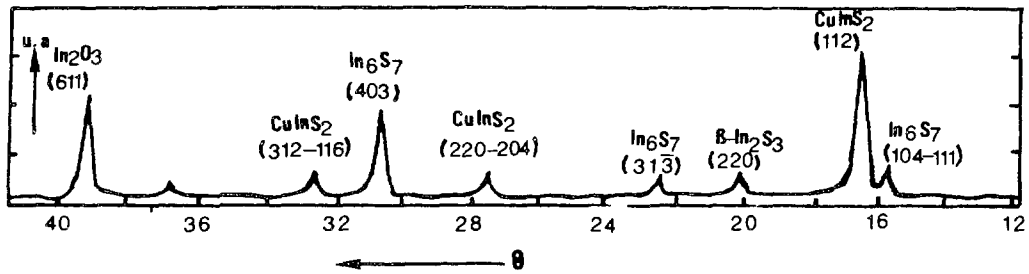


Fig. 9. — Spectre de rayons X d'une couche mince de  $\text{CuInS}_2$  de type « p » réalisée avec un rapport de concentrations  $\lambda = 1,1$  et une épaisseur  $e = 0,5 \mu\text{m}$ .

[X-rays spectrum of the thin « p » type  $\text{CuInS}_2$  layers realized with a concentration ratio  $\lambda = 1,1$  and a thickness  $e = 0,5 \mu\text{m}$ .]

Pour une valeur de  $x$  égale à 1,1 et une épaisseur égale à  $0,5 \mu\text{m}$ , nous constatons la présence des orientations principales du  $\text{CuInS}_2$  ((112), (220)-(204) et (312)-(116)) avec d'autres pics correspondant aux phases  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{In}_6\text{S}_7$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$  (Fig. 9).

Par ailleurs, l'étude de la topographie de surface des couches minces de  $\text{CuInS}_2$  de type « p » par microscopie optique a permis de constater qu'une diminution de  $x$  est accompagnée d'une réduction de la taille des cristallites (Fig. 10). Pour une valeur de  $x = 1,1$ , la cristallisation est meilleure après le traitement thermique (Fig. 10a et 10c\*). D'autre part, des micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage (M.E.B.), des couches minces de  $\text{CuInS}_2$  de type « p » montrent différents contrastes qui peuvent correspondre à différentes orientations des microcristallites et à une inhomogénéité en épaisseur des couches réalisées. Nous remarquons, pour une valeur de  $x = 1,1$ , que les microcristallites sont sous forme lamellaire (Fig. 11). Après recuit et pour la même valeur de  $x = 1,1$ , nous constatons que la cristallisation s'améliore (Figs. 11 et 12a). De même, pour des couches de  $\text{CuInS}_2$  de type « p » traitées thermiquement (Fig. 12), une diminution de  $x$  est accompagnée d'une réduction de la taille des cristallites ( $\approx 350 \text{ \AA}$ ) et d'une augmentation de la densité des perturbations (failles, joints de grain etc.) à la surface des couches, ces perturbations de surface ont été aussi observées par d'autres auteurs [8-10]. L'existence de microcristallites de différentes tailles peut s'expliquer par la présence des inclusions d'air et des différentes phases secondaires ( $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{In}_6\text{S}_7$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) qui ont été aussi identifiées sur des couches de  $\text{CuInS}_2$  préparées par évaporation thermique sous vide [11], par pulvérisation cathodique réactive [7], par pulvérisation pneumatique [12] et par la technique de déposition chimique [13].

**3.2 ANALYSE STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE DES COUCHES MINCES D'In-S.** — Comme nous avons constaté la présence des phases secondaires ( $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{In}_6\text{S}_7$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) dans les couches minces de  $\text{CuInS}_2$ , nous avons pensé réaliser des couches d'In-S, pour différentes valeurs du rapport  $y$  des concentrations de l'indium et du soufre dans la solution de pulvérisation  $\left( y = \frac{[\text{In}^{3+}]}{[\text{S}^{2-}]} \right)$ . Pour une valeur de  $y = 0,6$  (Fig. 13a), nous remarquons

l'existence de la phase  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  cristallisée suivant la structure tétragonale, caractérisée par les orientations principales (109), (220) et (309), orientée préférentiellement suivant la direction (220). Ce résultat est comparable à celui obtenu par Tek-Kim *et al.* [14, 15], qui ont réalisé des couches minces de  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  par pulvérisation pneumatique.

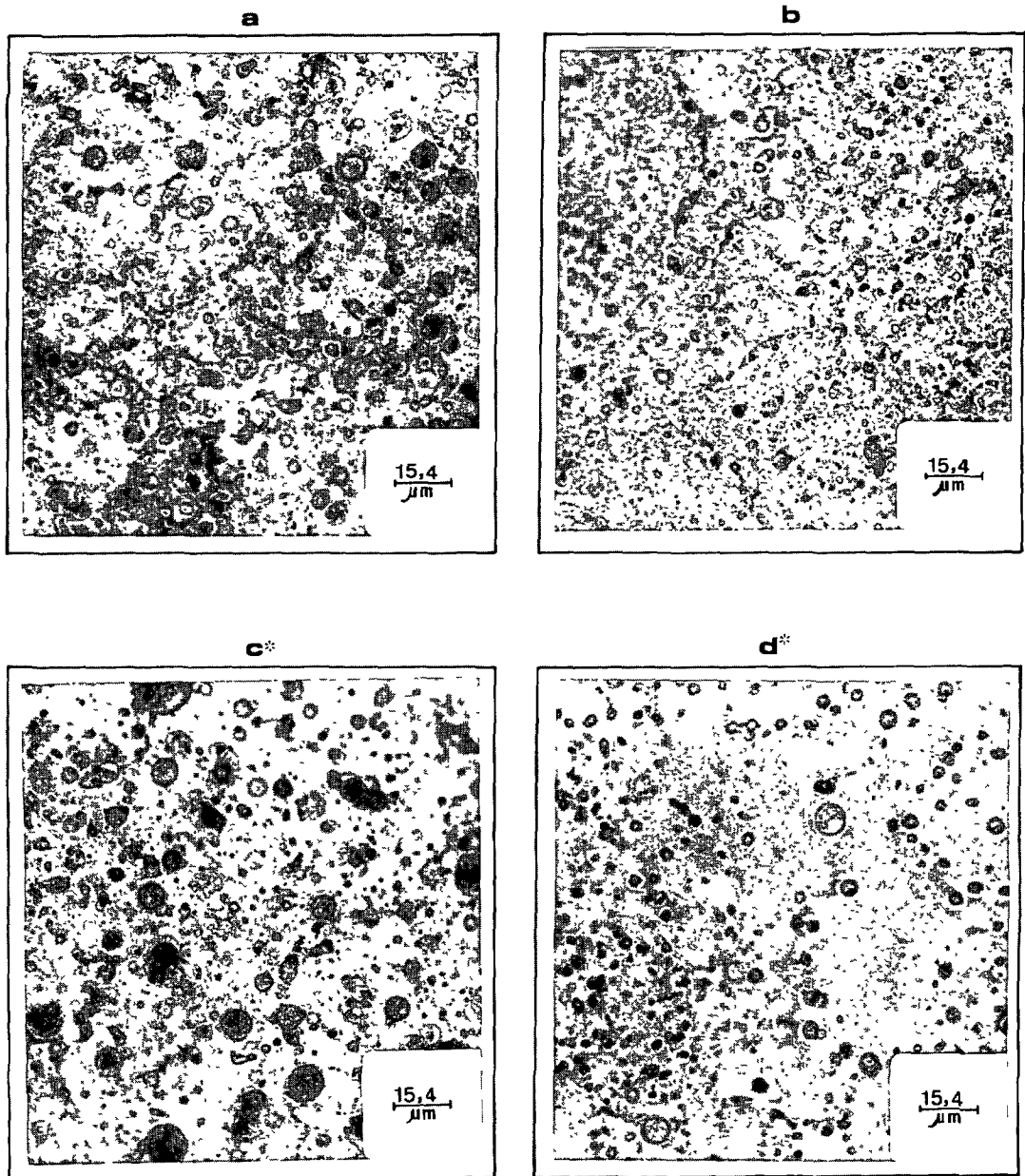


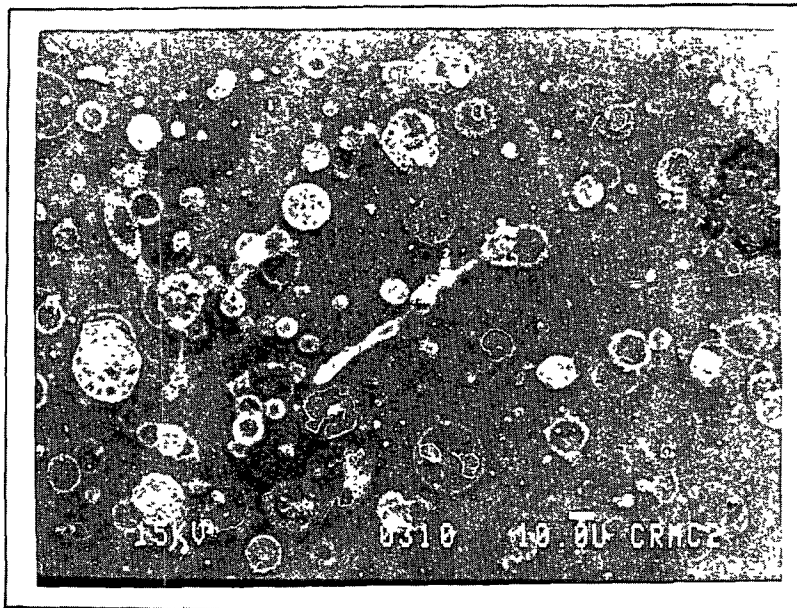
Fig. 10. — Etude par microscopie optique de la topographie de surface des couches minces de  $\text{CuInS}_2$  de type « p » en fonction du rapport  $\lambda = \left( \frac{[\text{Cu}^I]}{[\text{In}^{III}]} \right)$ . (a)  $\lambda = 1,1$ ; (b)  $\lambda = 0,7$ ; (c\*)  $\lambda = 1,1$  et (d\*)  $\lambda = 0,5$ ; l'épaisseur  $e = 0,5 \mu\text{m}$ . (\*) Les couches sont traitées thermiquement à  $T = 673 \text{ K}$ .

[Optical microscopical study of the surface topography of the thin « p » type  $\text{CuInS}_2$  layers as function of the ratio  $x = \left( \frac{[\text{Cu}^I]}{[\text{In}^{III}]} \right)$ . (a)  $\lambda = 1.1$ ; (b)  $\lambda = 0.7$ ; (c\*)  $\lambda = 1.1$  and (d\*)  $\lambda = 0.5$ ; thickness  $e = 0.5 \mu\text{m}$ . (\*) The layers are thermally treated at  $T = 673 \text{ K}$ .]



Fig. 11. — Micrographie de surface obtenue par M.E.B. d'une couche mince de  $\text{CuInS}_2$  de type « p » avant le recuit ( $x = 1,1$  ;  $e = 0,5 \mu\text{m}$ ).

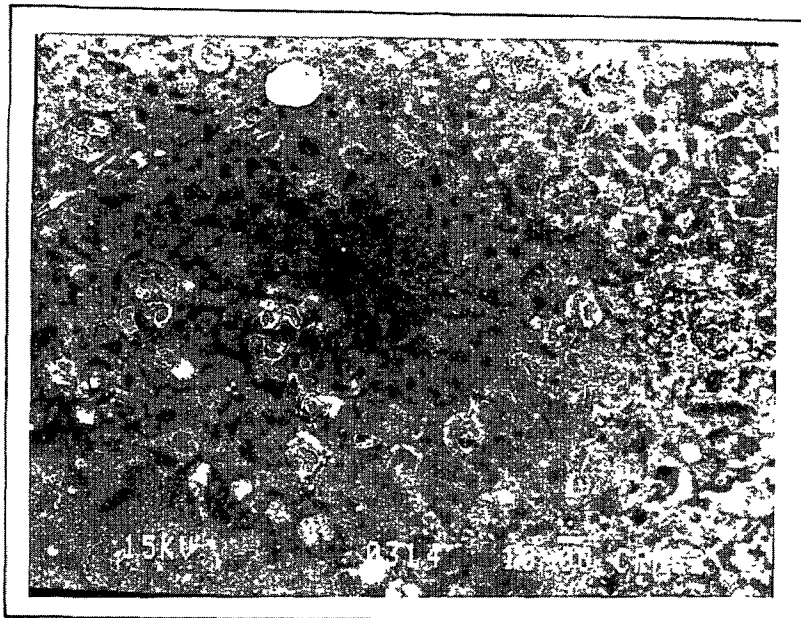
[Scanning electron microscopical micrography of the surface of a thin « p » type  $\text{CuInS}_2$  layer before the heat treatment ( $x = 1.1$  ;  $e = 0.5 \mu\text{m}$ ).]



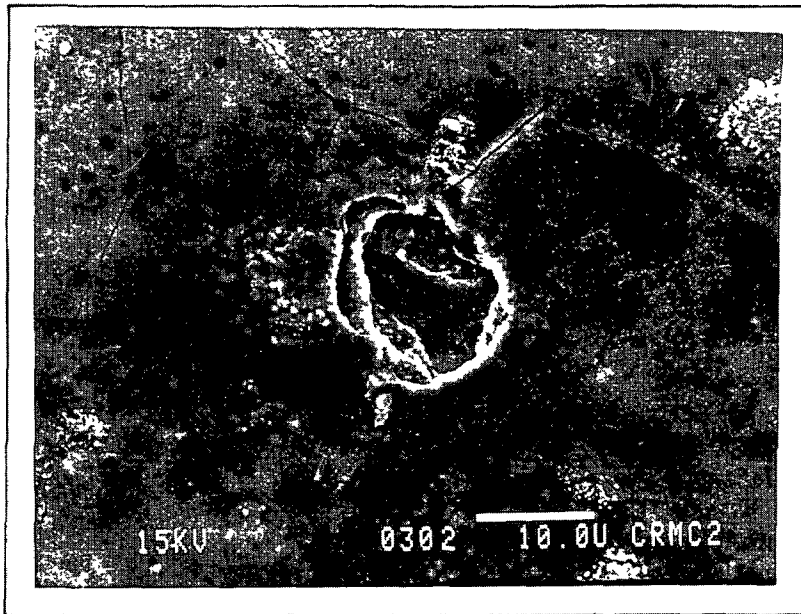
a)

Fig. 12. — Micrographies de surface obtenues par M.E.B. des couches minces de  $\text{CuInS}_2$  de type « p » traitées thermiquement à  $T = 673 \text{ K}$  et pour différentes valeurs de  $x$ . (a)  $x = 1,1$  ; (b)  $x = 0,9$  et (c)  $x = 0,7$ .

[Scanning electron microscopical micrography of the surface of a thin « p » type  $\text{CuInS}_2$  layers thermally treated at  $T = 673 \text{ K}$  and for different values of  $x$ . (a)  $x = 1.1$  ; (b)  $x = 0.9$  and (c)  $x = 0.7$ .]



b)



c)

Fig. 12 (suite).

Une augmentation de  $y$  est accompagnée d'une diminution des intensités relatives des principaux pics de la phase  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  (Fig. 13). Sur le tableau IV, nous remarquons qu'une augmentation de  $y$  est accompagnée d'une diminution des rapports  $\frac{\ell_{109}}{\ell_{220}}$  et  $\frac{\ell_{309}}{\ell_{220}}$  et que pour toutes les valeurs de  $y$ , ces rapports sont plus petits que les valeurs théoriques (désordre parfait). Nous notons aussi que les intensités relatives aux pics (104)-(111);  $(31\bar{3})$  et (410) de

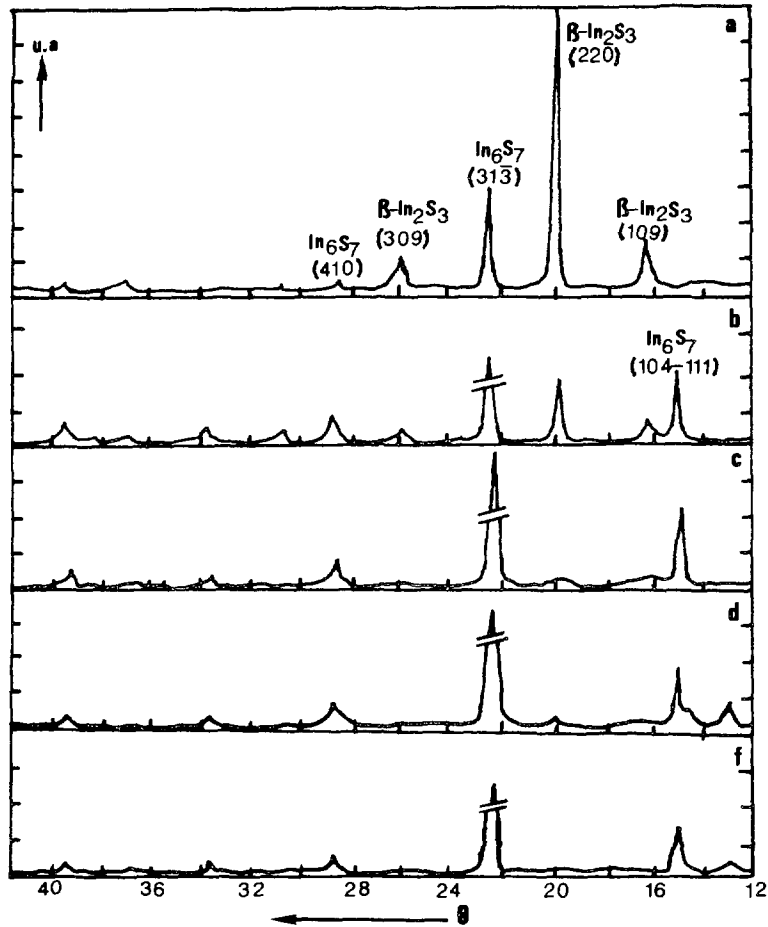


Fig. 13. — Spectres de rayons X des couches minces d'In-S réalisées pour différentes valeurs du rapport de concentrations  $y = \left( \frac{[\text{In}^{3+}]}{[\text{S}^{2-}]} \right)$ . (a)  $y = 0,6$ ; (b)  $y = 0,75$ ; (c)  $y = 1$ ; (d)  $y = 1,5$  et (e)  $y = 3$ .

[X-rays spectra of the thin In-S layers realised for different values of the concentration ratio  $y = \left( \frac{[\text{In}^{3+}]}{[\text{S}^{2-}]} \right)$ . (a)  $y = 0,6$ ; (b)  $y = 0,75$ ; (c)  $y = 1$ ; (d)  $y = 1,5$  and (e)  $y = 3$ .]

la phase  $\text{In}_6\text{S}_7$  augmentent jusqu'à la valeur de  $y = 1$ , à partir de laquelle ces intensités diminuent (Fig. 13).

En conclusion, nous pouvons dire que pour les faibles valeurs de  $y$ , les couches minces d'In-S sont plutôt formées du matériau  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  orienté préférentiellement suivant la direction (220), mais lorsque  $y$  croît, la phase  $\text{In}_6\text{S}_7$  d'orientation privilégiée (313) apparaît au détriment de la phase  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ .

L'étude de la topographie de surface des couches d'In-S par microscopie optique (Fig. 14) montre que la taille des contrastes de forme sphérique croît avec  $y$ . En comparant ce résultat avec celui obtenu à partir des spectres de diffraction-X (Fig. 13), nous pouvons dire que les

Tableau IV. — Variation du degré d'orientation (109), (220) et (309) du matériau  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  avec  $y$ .[Variation of orientation degree (109), (220) and (309) of material  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  with  $y$ .]

| degré d'orientation \ $y$       | 0,6  | 0,75 | 1    | Résultats A.S.T.M. |
|---------------------------------|------|------|------|--------------------|
| $\frac{\ell_{109}}{\ell_{220}}$ | 0,17 | 0,35 | 0,94 | 1,89               |
| $\frac{\ell_{309}}{\ell_{220}}$ | 0,12 | 0,22 | 0,33 | 0,86               |

sphères de petites dimensions correspondent à la phase  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  et que les plus grandes correspondent à  $\text{In}_6\text{S}_7$ . Les perturbations à la surface du matériau  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  ont été aussi observées par Herrasti *et al.* [16].

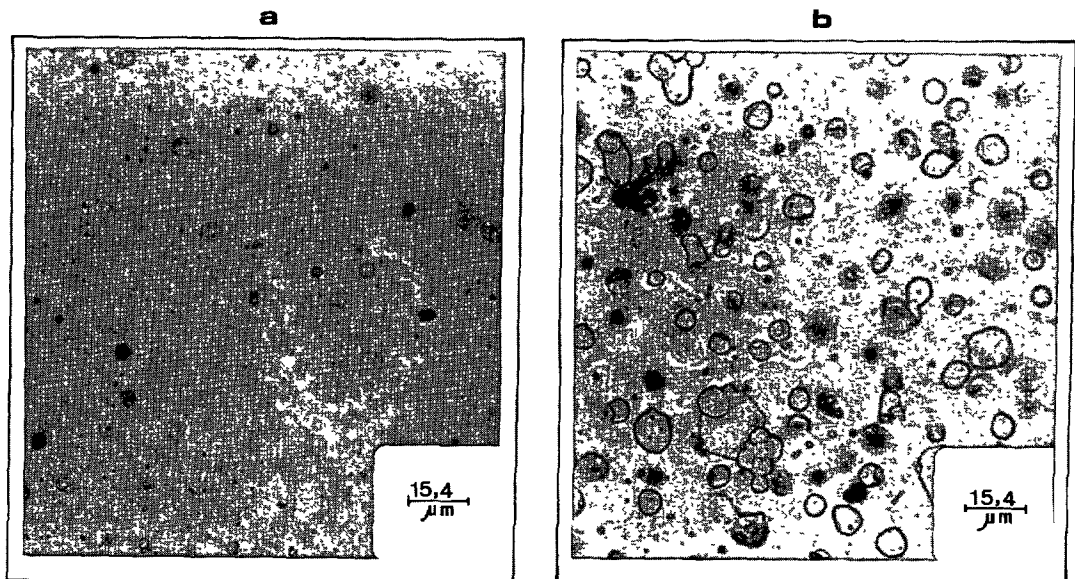


Fig. 14. — Etude par microscopie optique, de la topographie de surface des couches minces d'In-S pour deux valeurs du rapport de concentrations  $y = \left( \frac{[\text{In}^{3+}]}{[\text{S}^{2-}]} \right)$ . (a)  $y = 0,6$  et (b)  $y = 0,75$ .

[Optical microscopical study of the surface topography of the thin In-S layers for two values of the concentration ratio  $y = \left( \frac{[\text{In}^{3+}]}{[\text{S}^{2-}]} \right)$ . (a)  $y = 0,6$  et (b)  $y = 0,75$ .]



3.3 ÉVALUATION DE LA TAILLE MOYENNE DES CRISTALLITES. — La taille des cristallites est caractéristique de la méthode de fabrication utilisée pour la réalisation des couches minces. Sa valeur peut nous renseigner sur la cristallisation de ces couches.

Nous avons déterminé la taille moyenne des grains à partir de la largeur à mi-hauteur du pic relatif à l'orientation principale du matériau [17].

Sur les tableaux V et VI, nous avons porté la taille des cristallites des couches minces de  $\text{CuInS}_2$  de type « p » réalisées pour différentes valeurs de  $x$  ( $0,8 \leq x \leq 1,3$ ) et de l'épaisseur  $e$  ( $0,4 \mu\text{m} \leq e \leq 1,5 \mu\text{m}$ ).

Tableau V. — *Variation de la taille des cristallites du  $\text{CuInS}_2$  de type « p » avec  $x$  ( $e = 1 \mu\text{m}$ ).*

[Variation of the size of crystallites of the thin « p » type  $\text{CuInS}_2$  with  $x$  ( $e = 1 \mu\text{m}$ ).]

| $x$     | 0,8 | 1   | 1,1 | 1,2 | 1,3 |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|
| $L$ (Å) | 110 | 220 | 350 | 235 | 180 |

Tableau VI. — *Effet de l'épaisseur  $e$  sur la cristallinité des couches minces de  $\text{CuInS}_2$  de type « p » ( $x = 1,1$ ).*

[Effect of the thickness  $e$  on the crystallinity of the thin « p » type  $\text{CuInS}_2$  layers ( $x = 1,1$ ).]

| $e$ ( $\mu\text{m}$ ) | 0,4 | 0,5 | 0,8 | 1   | 1,5 |
|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| $L$ (Å)               | 120 | 170 | 180 | 350 | 290 |

A partir de ces deux tableaux, nous pouvons déduire qu'une meilleure cristallisation des couches minces de  $\text{CuInS}_2$  de type « p » est obtenue pour une valeur de  $x$  égale à 1,1 et pour une épaisseur de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$ , pour lesquelles la taille des cristallites est de l'ordre de  $350 \text{ \AA}$ .

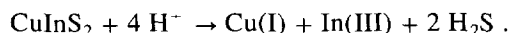
Pour le composé  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ , la bonne cristallinité est obtenue pour une valeur de  $y$  égale à 0,6 et une épaisseur voisine de  $0,40 \mu\text{m}$  pour lesquelles la taille des cristallites est de l'ordre de  $300 \text{ \AA}$  (Tab. VII), alors que la taille des cristallites correspondant à la phase  $\text{In}_6\text{S}_7$  est voisine de  $230 \text{ \AA}$ .

Tableau VII. — *Influence de la valeur de  $y$  sur la cristallinité du composé  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ .*

[Effect of the value of  $y$  on the crystallinity of material  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ .]

| $y$     | 0,6 | 0,75 | 1   | 1,5 | 2 |
|---------|-----|------|-----|-----|---|
| $L$ (Å) | 300 | 230  | 130 | 124 | — |

3.4 ANALYSE CHIMIQUE. — La composition des couches minces de CuInS<sub>2</sub>, en cuivre et indium, a été déterminée après dissolution par absorption atomique à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer (3100). La couche mince à analyser est introduite dans le ballon d'acide chlorhydrique chauffé jusqu'à la dissolution complète de la couche. Cette dissolution se fait lentement vers 80 °C, l'équation de réaction est la suivante [18] :



Après dissolution complète, la solution est refroidie, puis diluée 5 fois à l'eau distillée et analysée par absorption atomique.

Les résultats de cette analyse sont portés sur le tableau VIII. Nous constatons que les rapports des concentrations  $\frac{[\text{Cu}^I]}{[\text{In}^{III}]}$  dans la solution de pulvérisation sont pratiquement égaux à ceux dans la couche.

Tableau VIII. — Valeurs du rapport  $\frac{[\text{Cu}^I]}{[\text{In}^{III}]}$  dans la solution de pulvérisation et dans la couche mince de CuInS<sub>2</sub>. (\* Couches traitées thermiquement à  $T = 673 \text{ K}$ .)

[Values of the ratio  $\frac{[\text{Cu}^I]}{[\text{In}^{III}]}$  in the spray solution and in the thin layers. (\* The layers are thermally treated at  $T = 673 \text{ K}$ .)]

|                                                                            |      |      |      |     |     |     |     |
|----------------------------------------------------------------------------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| $\left( \frac{[\text{Cu}^I]}{[\text{In}^{III}]} \right)_{\text{solution}}$ | 1,1* | 0,9* | 0,7* | 1,1 | 0,7 | 0,5 | 0,3 |
| $\left( \frac{[\text{Cu}^I]}{[\text{In}^{III}]} \right)_{\text{solide}}$   | 1*   | 0,9* | 0,7* | 1,1 | 0,7 | 0,5 | 0,3 |

#### 4. Conclusion.

Par la technique « P.S.A. », nous avons réalisé des couches minces de CuInS<sub>2</sub> de type « n » et « p » cristallisées suivant la structure chalcopyrite caractérisée par les orientations principales (112), (220)-(204) et (312)-(116), orientées préférentiellement suivant la direction (112). L'analyse par diffraction-X montre qu'une meilleure cristallisation de ces couches est obtenue pour un rapport de concentrations en solution de pulvérisation  $x = \frac{[\text{Cu}^I]}{[\text{In}^{III}]} = 1,1$ , et une épaisseur de la couche égale à 1 μm. La taille moyenne des cristallites est de l'ordre de 350 Å. L'analyse de la topographie de surface des couches minces de CuInS<sub>2</sub> par microscopie optique et au M.E.B. a montré que l'état de surface du CuInS<sub>2</sub> présente des inhomogénéités qui peuvent être dues à l'existence des phases secondaires, aux inclusions d'air et aux joints de grain.

L'analyse des couches d'In-S a montré que pour un rapport de concentrations en solution de pulvérisation  $\gamma = \frac{[\text{In}^{3+}]}{[\text{S}^{2-}]} = 0,6$  ; ces couches sont surtout formées du composé  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  d'orientations principales (109), (220), (309) et orientées préférentiellement suivant la direction (220), la taille moyenne des cristallites est de 300 Å. Alors que pour une valeur de  $\gamma$  plus grande, la phase  $\text{In}_6\text{S}_7$  d'orientation privilégiée (31 $\bar{3}$ ) apparaît au détriment de la phase  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ . La taille moyenne des cristallites du matériau  $\text{In}_6\text{S}_7$  est voisine de 230 Å.

Les matériaux  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  et  $\text{In}_6\text{S}_7$  étant de type « n » [16, 19-21], ils pourront alors jouer le rôle de couche frontale pour l'hétérojonction  $\text{CuInS}_2(\text{p})/\text{In}_2\text{S}_3(\text{n})$  ou  $\text{CuInS}_2(\text{p})/\text{In}_6\text{S}_7(\text{n})$ , laissant alors le rôle de base pour l'absorbeur  $\text{CuInS}_2(\text{p})$ .

Le composé  $\text{CuInS}_2$  de type « n » pourra servir à la réalisation de l'homojonction  $\text{CuInS}_2(\text{p})/\text{CuInS}_2(\text{n})$ .

### Remerciements.

Nous tenons à remercier Mme le Professeur M. L. Theye Directeur du Laboratoire d'Optique du Solide de l'Université Pierre et Marie Curie pour ses conseils et pour sa coopération scientifique.

### Bibliographie

- [1] Kazmerski L. L. and Wagner M. S., Cu-Ternary chalcopyrite solar cells, Current Topics in Photovoltaics, T. J. Coutts and J. D. Meakin Eds. (Academic Press, New York, 1985) p. 68.
- [2] Kamoun N., Belgacem S., Dachraoui M. et Bennaceur R., Cellules solaires CdS/CuInS<sub>2</sub>, préparées par pulvérisation chimique sans air, *Rev. Phys. Appl.* **22** (1987) 991.
- [3] Cohen D. and Mirovsky Y., Ternary chalcogenide-based photoelectrochemical Cells. 6. is there a thermodynamic explanation for the output stability of CuInS<sub>2</sub> and CuInSe<sub>2</sub> photoanodes ? *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 2818.
- [4] a) Tell B., Shay J. L. and Kasper H. M., Electrical properties, optical properties and band structure of CuGaS<sub>2</sub> and CuInS<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* **4** (1971) 2463 ; Room-temperature electrical properties of Ten I-III-VI<sub>2</sub> semiconductors, *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 2469 ;  
 b) Belgacem S., Dachraoui M., Kessler J. and Vedel J., Preparation of copper indium disulphide films by airless spraying, *Thin Solid Films* **167** (1988) 217.
- [5] Amlouk M., Dachraoui M., Belgacem S. and Bennaceur R., Structural, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub>:F and CdS airless sprayed layers, *Sol. Energy Mater.* **15** (1987) 453.
- [6] Belgacem S. et Bennaceur R., Propriétés optiques des couches minces de SnO<sub>2</sub> et CuInS<sub>2</sub> airless spray, *Rev. Phys. Appl.* **25** (1990) 1245.
- [7] Grindle S. P., Smith C. W. and Mittleman S. D., Preparation and properties of CuInS<sub>2</sub> thin films produced by exposing rf-Sputtered Cu-In films to an H<sub>2</sub>S atmosphere, *Appl. Phys. Lett.* **35** (1979) 24.
- [8] Gorska M., Beaulieu R., Loferski J. J. and Roessler B., CuInS<sub>2</sub> films prepared by pyrolysis, *Sol. Energy Mater.* **1** (1979) 313.
- [9] Rajaram P., Thangaraj R., Sharma A. K., Raza A. and Agnihotri O. P., Structural and optical properties of sprayed CuInS<sub>2</sub> films, *Thin Solid Films* **100** (1983) 111.
- [10] Chu T. L., Chu S. S., Chien C. P. and Lo D. H., Copper indium disulfide films prepared by close spacing chemical transport, *J. Electrochem. Soc. Solid State Science and Technology* **132** (1985) 2020.
- [11] Kazmerski L. L., Ayyagari M. S. and Sanborn G. A., CuInS<sub>2</sub> thin films: preparation and properties, *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 4865.
- [12] Onnagawa H. and Miyashita K., Optical and electrical properties of CuInS<sub>2</sub> thin films by spray pyrolysis, *Jpn. J. App. Phys.* **23** (1984) 965.

- [13] Padam G. K., Malhotra G. L. and Rao S. U. M., Electron microscopy and optical studies of chemically deposited  $\text{CuInS}_2$  thin films, *Phys. Status Solidi (a)* **109** (1988) K45.
- [14] Kim W. T., Yun C. S., Jeong H. M. and Kim C. D., Structural and optical properties of  $\text{Co}_x\text{In}_2\text{S}_{3+x}$  thin films grown by spray pyrolysis method, *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 2357.
- [15] Kim W. T. and Kim C. D., Optical energy gaps of  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  thin films grown by spray pyrolysis, *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 2631-2633.
- [16] Herrasti P., Fatas E., Characterization of  $\text{In}_2\text{S}_3$  films obtained by slurry painting, *J. Mater. Sci.* **25** (1990) 3535.
- [17] Guinier A., Théorie et technique de la radiocristallographie (Ed. Dunod Paris, 1969).
- [18] Mnari M., Dachraoui M., Belgacem S. et Latrous H., Préparation par pulvérisation réactive chimique et étude de la composition des couches minces de sulfure mixte de cuivre et d'indium par méthode électrochimique d'analyse, *Soc. Chim. Tunisie* **22** (1990) 45.
- [19] Herrero J. and Ortega J., n-Type  $\text{In}_2\text{S}_3$  thin films prepared by gas chalcogenization of metallic electroplated indium : photoelectrochemical characterization, *Sol. Energy Mater.* **17** (1988) 357.
- [20] Kambas K., Anagnostopoulos A., Ves S., Ploss B. and Spyridelis J., Optical absorption edge investigation of  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  and  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  compounds, *Phys. Status Solidi (b)* **127** (1985) 201.
- [21] Tagirov V. I., Ismailov I. M. and Khusein A. Kh., Investigation of the absorption band edge of  $\text{In}_6\text{S}_7$ , *Sov. Phys. Semicond* **12** (1978).