



**HAL**  
open science

## Effet de la température de fabrication sur les propriétés structurales et morphologiques des couches épaisses de In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> “spray”

N. Bouguila, H. Bouzouita, Emmanuelle Lacaze, A. Belhadj Amara, H. Bouchriha, A. Dhouib

### ► To cite this version:

N. Bouguila, H. Bouzouita, Emmanuelle Lacaze, A. Belhadj Amara, H. Bouchriha, et al.. Effet de la température de fabrication sur les propriétés structurales et morphologiques des couches épaisses de In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> “spray”. *Journal de Physique III*, 1997, 7 (8), pp.1647-1660. 10.1051/jp3:1997214 . jpa-00249671

**HAL Id: jpa-00249671**

**<https://hal.science/jpa-00249671>**

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.

## Effet de la température de fabrication sur les propriétés structurales et morphologiques des couches épaisses de $\text{In}_2\text{S}_3$ “spray”

N. Bouguila (<sup>1,\*</sup>), H. Bouzouita (<sup>1</sup>), E. Lacaze (<sup>2</sup>), A. Belhadj Amara (<sup>3</sup>),  
H. Bouchriha (<sup>4</sup>) et A. Dhoub (<sup>1</sup>)

(<sup>1</sup>) L.P.M.S., Département de Génie Industriel, École Nationale d'Ingénieurs de Tunis, BP 37, le Belvédère, 1002, Tunisie

(<sup>2</sup>) Groupe de Physique des Solides des Universités de Paris 6 et 7, Tour 23, 2 place Jussieu, 75005 Paris Cedex, France

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

(<sup>4</sup>) L.P.M.C., Faculté des Sciences de Tunis, 1060 le Belvédère, Tunisie

(Reçu le 28 octobre 1996, révisé le 17 avril 1997, accepté le 7 mai 1997)

PACS.68.60 -p – Physical properties of thin films, nonelectronic

PACS.61.16 -d – Electron, ion and scanning probe microscopy

**Résumé.** — Nous avons étudié l'effet de la température du substrat sur les propriétés structurales et morphologiques de couches de  $\text{In}_2\text{S}_3$  déposées sur des lames de verre par la méthode de spray. La diffraction des rayons X a montré que l' $\text{In}_2\text{S}_3$  est la phase principale présente dans ces films et que la structure et la forme allotropique de cette phase sont affectées par la température du substrat. L'analyse de ces couches par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et par Microscopie à Force Atomique (MFA) a montré qu'une meilleure cristallinité et une meilleure homogénéité sont obtenues pour des températures du substrat voisines de 613 K.

**Abstract.** — We have investigated the substrate temperature effect on structural and morphological properties of thick layers deposited on glass substrate by spray method. X-ray diffraction has shown that the  $\text{In}_2\text{S}_3$  is the main phase present in these films and that the structure and the allotropic form of this phase are affected by the substrate temperature. Analysis of these layers by Scanning Electronic Microscopy (SEM) and by Atomic Force Microscopy (AFM) revealed that a best crystallinity and homogeneity are approximately obtained for  $T_s = 613$  K.

### 1. Introduction

L'intérêt du trisulfure d'indium  $\text{In}_2\text{S}_3$  réside dans ses propriétés remarquables telles que sa stabilité à l'air [1], sa transparence (70 %) dans le visible et l'infrarouge, son gap optique (2,2 eV), sa résistivité électrique contrôlable par les traitements post-fabrication, sa bonne cristallinité, ainsi que la tendance d'orientation des grains suivant la direction (200). Ces différentes propriétés font du  $\text{In}_2\text{S}_3$  un matériau de choix en vue de son utilisation comme fenêtre optique

---

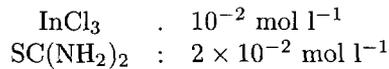
(\*) Auteur auquel doit être adressée la correspondance

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  $\text{CdS}$ , en couches épaisses, a une courte durée de vie et se dégrade sous éclairage [2]. En plus, le rendement du dispositif  $\text{CdS}/\text{CuInS}_2$  reste toujours faible [3].

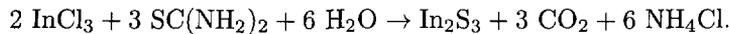
Dans ce travail, nous allons nous intéresser à l'effet de la température du substrat lors de la préparation de l'échantillon sur les propriétés structurales et morphologiques des couches épaisses de  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Les diagrammes de rayons X sont obtenus par réflexion à l'aide d'une installation Philips PW 1729 équipée d'un goniomètre horizontal et d'un générateur à anode de cuivre. L'intensité diffractée est mesurée avec un détecteur proportionnel. Les morphologies de surface ainsi que l'analyse chimique sont examinées par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) XL30 et par Microscopie à Force Atomique (MFA).

## 2. Conditions de fabrication

Nous avons déposé sur du verre des couches épaisses de sulfure d'indium par la technique de spray [5]. 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 :



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



Pendant la pulvérisation sur le substrat chauffé, l' $\text{In}_2\text{S}_3$  change de variété allotropique sous l'effet de la chaleur et peut se transformer en donnant de l' $\text{In}_6\text{S}_7$  et de l' $\text{In}_2\text{O}_3$  [6].

Durant l'élaboration de ces dépôts, la distance entre le substrat et le gicleur, le débit de la solution ainsi que celui de l'azote (gaz porteur) sont fixés respectivement à 20 cm, 2 ml min<sup>-1</sup> et 6 l min<sup>-1</sup>.

Pour l'étude de la structure cristallographique et morphologique des échantillons de  $\text{In}_2\text{S}_3$ , nous avons fixé l'épaisseur des couches (de l'ordre de 1,6  $\mu\text{m}$ ) et le rapport molaire dans la solution mère  $x = \text{S}/\text{In}$  ( $x = 2$ ) et nous avons fait varier la température  $T_s$  du substrat en verre lors du dépôt entre 573 et 833 K.

Les couches ainsi obtenues ont une couleur qui passe du jaune à l'orangé lorsque la température augmente. Ce résultat est conforme à celui rapporté dans la littérature [6-9].

## 3. Résultats et discussion

Les matériaux susceptibles de se former à partir du système binaire In-S sont  $\text{InS}$ ,  $\text{In}_3\text{S}_4$ ,  $\text{In}_3\text{S}_5$  [4-11],  $\text{In}_4\text{S}_5$ ,  $\text{In}_5\text{S}_6$ ,  $\text{In}_6\text{S}_7$  [12-14],  $\text{In}_2\text{S}_3$  [15],  $\text{In}_2\text{S}_2$  [17] et  $\text{In}_5\text{S}_4$  [18]. Le matériau  $\text{In}_2\text{S}_3$  se présente sous quatre variétés allotropiques  $\varepsilon$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . À l'état massif, la phase  $\alpha$  passe à l'état  $\beta$  à 693 K qui à son tour se transforme en phase  $\gamma$  à 1027 K [16]. Quant à la phase  $\varepsilon$ , elle est préparée à 35 kbar et 773 K [19]. Nous rapportons, dans le tableau I, les structures des différentes phases de  $\text{In}_2\text{S}_3$  et de l'oxyde  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

3.1. PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES. — Nous avons représenté sur la figure 1 les spectres de diffraction de rayons X des couches minces de  $\text{In}_2\text{S}_3$  pour quatre températures (573, 613, 653, 733 K).

Tableau I. — Structures des différentes phases présentes dans les couches épaisses de  $\text{In}_2\text{S}_3$ .  
 [Structures of different phases present in  $\text{In}_2\text{S}_3$  thick films.]

composé	paramètres de maille	groupe d'espace	références
$\varepsilon\text{-In}_2\text{S}_3$	$a = 6,5610 \text{ \AA} ; c = 17,5700 \text{ \AA}$	$R\bar{3}c$	[19]
$\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$	$a = 5,358 \text{ \AA}$	$F\bar{4}3m$	[28]
$\beta\text{-In}_2\text{S}_3$	$a = 7,62 \text{ \AA} ; c = 32,36 \text{ \AA}$	$I4_1/amd$	[29, 30]
$\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$	$a = 3,85 \text{ \AA} ; c = 9,15 \text{ \AA}$	$P\bar{3}m1$	[30]
$\text{In}_2\text{O}_3$	$a = 10,118 \text{ \AA}$	$Ia3$	[31, 32]

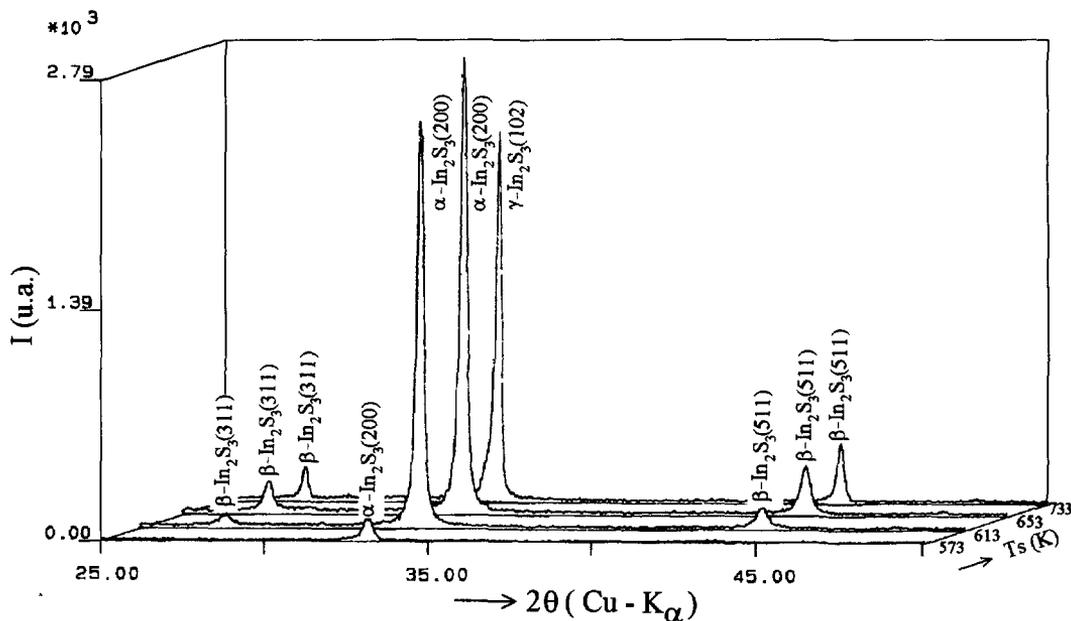


Fig 1. — Étude des spectres de rayons X des couches épaisses de  $\text{In}_2\text{S}_3$  en fonction de la température du substrat  $T_s$  (S/In en solution = 2 ;  $e = 1,6 \mu\text{m}$ )

[X-ray investigation of  $\text{In}_2\text{S}_3$  thick films versus substrate temperature  $T_s$  (S/In into solution = 2;  $e = 1,6 \mu\text{m}$ ) ]

Nous constatons que, pour la plus faible température (573 K), le spectre ne présente que le pic (200) de la phase  $\alpha$  du matériau  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Ce pic est large et de faible intensité, ce qui reflète la mauvaise cristallinité des couches. Il est probable qu'à cette température, l'énergie thermique collectée par les atomes ne soit pas encore suffisante pour assurer leur relaxation vers l'équilibre.

Lorsque la température augmente (613, 653 K), on observe l'apparition de plusieurs pics indiquant la présence dans les couches des phases  $\alpha$  et  $\beta$  de  $\text{In}_2\text{S}_3$ . On constate que le pic attribué à la phase  $\alpha$  est beaucoup plus intense que les autres raies. Cela indique que la phase  $\alpha$  d'orientation (200) est prépondérante et que la cristallinité des couches est améliorée. Ce même comportement a été déjà observé par Kim *et al.* [7]. En outre la phase  $\beta$ , en couche épaisse, apparaît à plus basse température (613 K) qu'en massif.

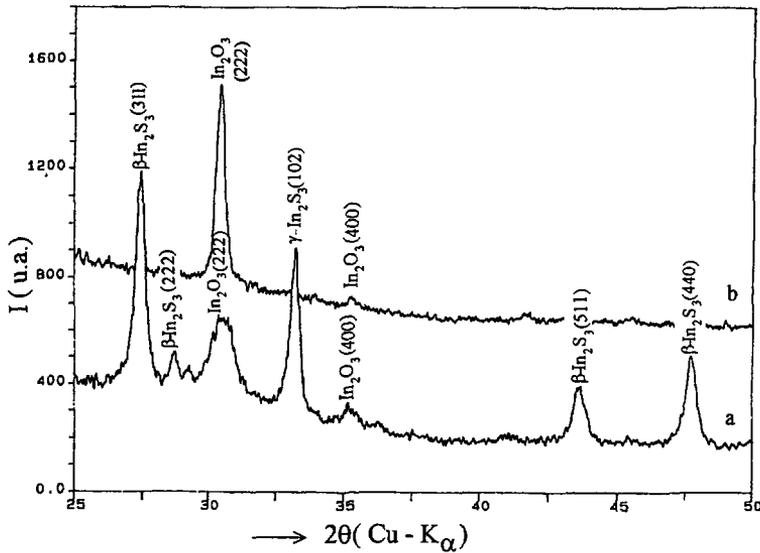


Fig. 2. — Spectres de diffraction de rayons X des couches épaisses d'In-S élaborées aux hautes températures : a)  $T_s = 773$  K ; b)  $T_s = 833$  K (S/In en solution = 2 ;  $e = 1,6 \mu\text{m}$ ).

[X-ray diffraction spectrum of In-S thick films prepared at high temperatures a)  $T_s = 773$  K, b)  $T_s = 833$  K (S/In into solution = 2;  $e = 1.6 \mu\text{m}$ )]

À la température de 773 K, la phase  $\alpha$  disparaît et on observe, en plus de la phase  $\beta$ , l'apparition de la phase  $\gamma$  d'orientation (102). Toutefois, bien que le pic relatif à la phase  $\gamma$  soit assez intense, les couches sont moins orientées. Ceci pourrait être attribué à l'augmentation des degrés d'orientation des raies (311) et (511) de la variété  $\beta$  lorsque la température passe de 653 à 773 K. De même, la phase  $\gamma$  apparaît à une température (773 K) plus faible que celle relative au massif.

On remarque donc que l'intensité relative de la raie (200) est importante à 613 K, ce qui laisse supposer qu'à cette température les couches ont la meilleure qualité de cristallinité. On remarque également que, pour les quatre températures, la phase  $\beta$  n'apparaît pas comme phase majoritaire mais reste stable jusqu'à 773 K.

Pour des températures élevées (773–833 K), les couches commencent à se désorienter du fait de l'apparition de nouveaux pics (400) et (222) de la phase  $\beta$ , l'augmentation des degrés d'orientation des raies (311) et (511) et le début de croissance de l'oxyde  $\text{In}_2\text{O}_3$  suivant les orientations (222) et (400) (Fig. 2a) qui, lui, est mal cristallisé. Puis, les couches se cristallisent tout en s'orientant principalement suivant la direction (222) de l'oxyde  $\text{In}_2\text{O}_3$  (Fig. 2b). La disparition de  $\text{In}_2\text{S}_3$  et la formation de  $\text{In}_2\text{O}_3$  pourraient être favorisées par le défaut en soufre, qui s'évapore en majeure partie aux hautes températures pour lesquelles les couches sont complètement transparentes.

Par la même méthode de fabrication, Kim *et al.* [7–20] ont obtenu des couches de  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  d'orientation préférentielle (220). Les couches réalisées par la méthode spray sans air (PSA), par Kamoun *et al.* [6] sont analogues à celles de Kim *et al.* [7–20]. Les couches de  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  fabriquées par Herrero *et al.* [10] par la méthode d'électro-déposition sont orientées suivant (109) alors que Kitaev *et al.* [8] ont déposé des couches de  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$  par précipitation chimique d'orientation principale (220). Cette dispersion des résultats montre que l'orientation

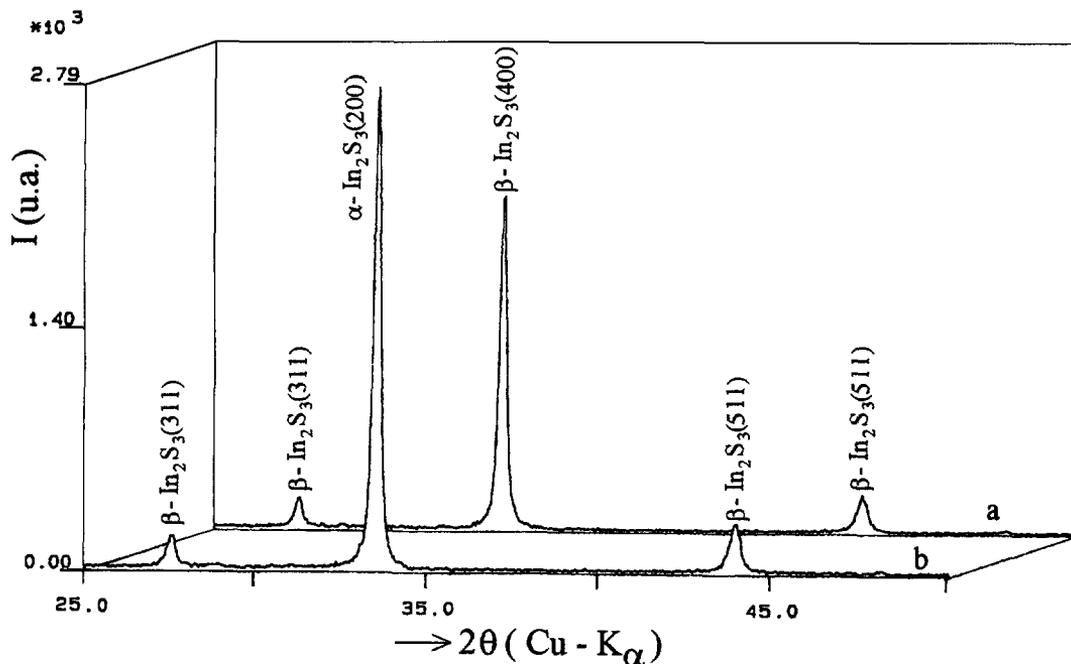


Fig 3. — Spectre de rayons X d'une couche épaisse de  $\text{In}_2\text{S}_3$  : a) refroidissement rapide ; b) refroidissement lent ( $T_s = 653 \text{ K}$ ,  $S/\text{In}$  en solution = 2 ;  $e = 1,6 \mu\text{m}$ ).

[X-ray spectrum of  $\text{In}_2\text{S}_3$  thick film: a) Rapid cooling, b) Slow cooling ( $T_s = 653 \text{ K}$ ,  $S/\text{In}$  into solution = 2,  $e = 1.6 \mu\text{m}$ )]

des couches est tributaire de la technique et des conditions de fabrication. Notre résultat, aux alentours de  $613 \text{ K}$ , est donc comparable à celui trouvé par Kitaev *et al.* [8].

Sur la figure 3, on présente les spectres de deux couches préparées dans les mêmes conditions ( $T_s = 653 \text{ K}$ ,  $S/\text{In} = 2$ ,  $e = 1,6 \mu\text{m}$ ) ; l'une a été retirée de la plaque chauffante juste après sa fabrication et l'autre a subi un refroidissement lent sur la plaque même. On constate que le refroidissement rapide favorise la phase  $\beta$  en dégradant la cristallinité, alors que le refroidissement lent améliore d'une part la structure des couches et d'autre part stabilise la phase  $\alpha$  de basse température.

3.2. COMPOSITION CHIMIQUE. — La microanalyse chimique des couches a révélé la présence des éléments Indium et Soufre (Fig. 4) et une composition chimique ne variant pratiquement pas avec la température (Fig. 5). Ce résultat est bien en accord avec celui donné par les spectres de rayons X. Ceci découle du fait que, dans cette gamme de températures, le matériau  $\text{In}_2\text{S}_3$  reste prépondérant par rapport aux autres composés dans les couches. Le rapport molaire dans la couche  $x = S/\text{In}$  est en moyenne égal à 1,18, cette valeur est bien inférieure à celle dans la solution ( $S/\text{In} = 2$ ), ce qui indique que le soufre s'est évaporé en partie. En plus des éléments In et S, le spectre fait apparaître les raies du silicium et du chlore avec des intensités significatives. Le silicium provient du verre utilisé comme substrat et le résidu de chlore témoigne d'une réaction incomplète entre les précurseurs. Les spectres d'analyse chimique montrent que cette réaction devient de plus en plus complète au fur et à mesure que la température augmente, comme l'indique le tableau II. Les films de  $\text{In}_2\text{S}_3$  préparés par épitaxie par Asikainen [26]

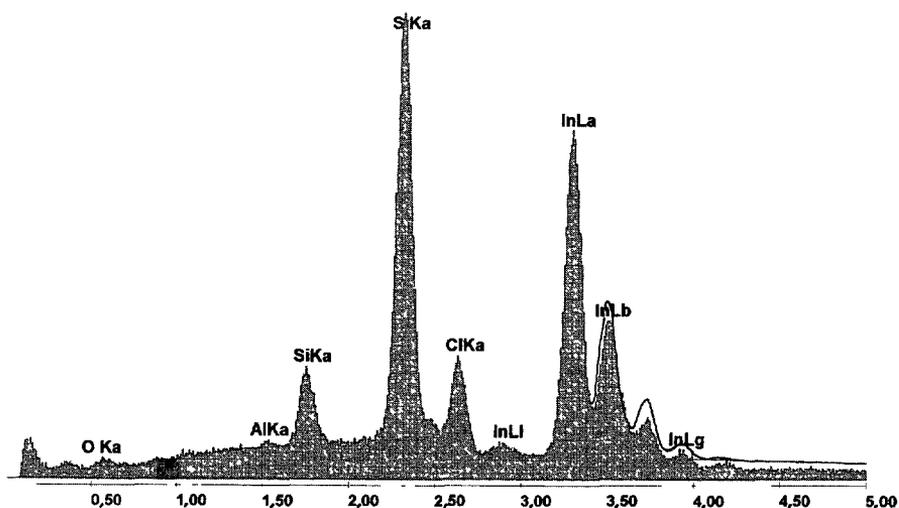


Fig. 4. — Analyse par MEB d'une couche épaisse de  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{S}_3$  ( $T_s = 613 \text{ K}$ , S/In en solution = 2,  $e = 1,6 \mu\text{m}$ ).

[MEB analysis of  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{S}_3$  thick film ( $T_s = 613 \text{ K}$ ; S/In into solution = 2;  $e = 1.6 \mu\text{m}$ ).]

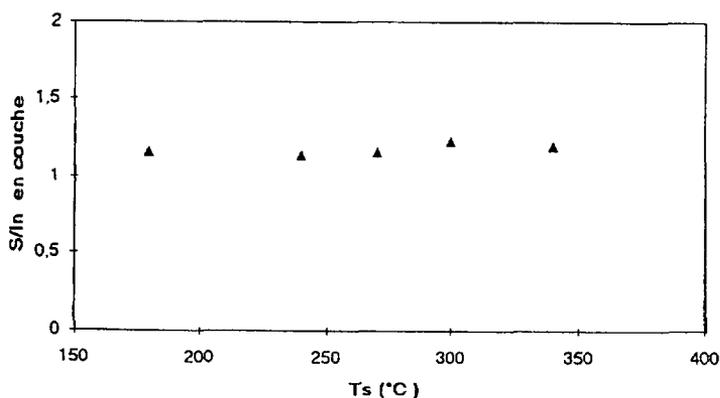


Fig. 5. — Variation de S/In (solide) en fonction de  $T_s$  des couches épaisses de  $\text{In}_2\text{S}_3$  (S/In en solution = 2 ;  $e = 1,6 \mu\text{m}$ ).

[Solid molar ratio S/In variation *versus* substrate temperature of  $\text{In}_2\text{S}_3$  thick films (S/In into solution = 2,  $e = 1.6 \mu\text{m}$ ).]

renferment 3 % de chlore car  $\text{InCl}_3$  a été utilisé comme précurseur

### 3.3 TOPOGRAPHIE DE SURFACE

3.3.1. Analyse par MEB — L'étude de la topographie de surface en fonction de la température par microscopie électronique à balayage (Fig. 6) a permis de constater que la surface présente des perturbations dont la morphologie est bien corrélée à la température. L'existence de défauts de taille variable pourrait s'expliquer par le piégeage des bulles d'air et la présence des

Tableau II — *Composition centésimale du chlore dans les couches d'In-S en fonction de la température du substrat  $T_s$  (S/In en solution = 2 ;  $e = 1,6 \mu\text{m}$ ).*

[Chlorine centesimal composition of In-S films *versus* substrate temperature  $T_s$  (S/In into solution = 2;  $e = 1.6 \mu\text{m}$ ) ]

$T$ (K)	573	613	653	693	733
composition centésimale du chlore	0,13	0,10	0,11	0,06	0,03

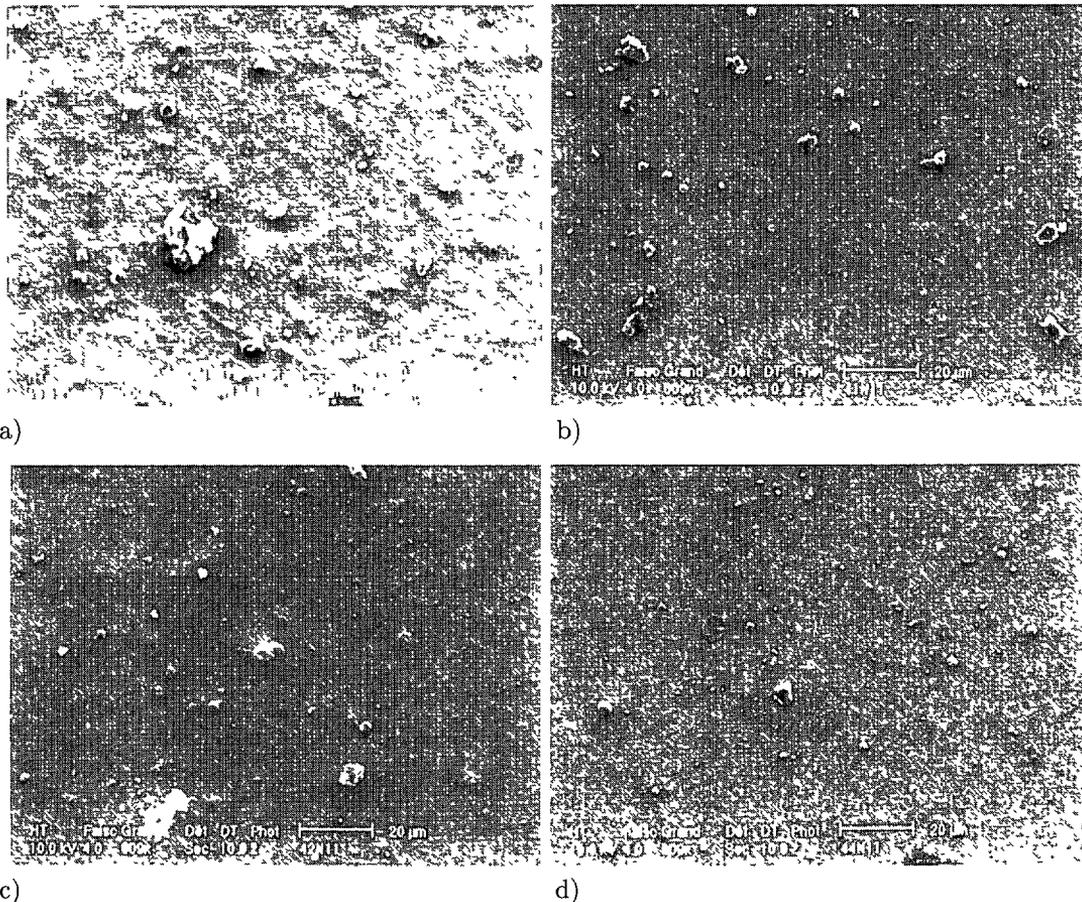


Fig. 6. — Étude de la topographie de surface par MEB des couches épaisses de  $\text{In}_2\text{S}_3$  en fonction de  $T_s$  : a)  $T_s = 573 \text{ K}$ , b)  $T_s = 613 \text{ K}$ , c)  $T_s = 653 \text{ K}$ ; d)  $T_s = 733 \text{ K}$  (S/In en solution = 2 ;  $e = 1,6 \mu\text{m}$ ). Gros · 609

[SEM investigation of  $\text{In}_2\text{S}_3$  surface topography *versus*  $T_s$ . a)  $T_s = 573 \text{ K}$ ; b)  $T_s = 613 \text{ K}$ ; c)  $T_s = 653 \text{ K}$ , d)  $T_s = 733 \text{ K}$  (S/In into solution = 2;  $e = 1.6 \mu\text{m}$ ) Mag. 609 ]

différentes phases secondaires, ainsi que l'effet du choc thermique dû au jet de spray sur la couche en croissance. Ces perturbations à la surface des couches  $\text{In}_2\text{S}_3$  ont été observées par Herrasti *et al.* [21] et par Kamoun *et al.* [6]. Ces mêmes perturbations ont été aussi observées sur des couches de  $\text{CuInS}_2$  préparées par "airless spray" [6], par évaporation thermique sous

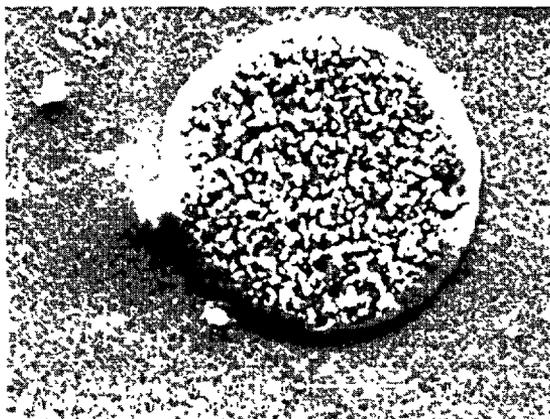


Fig. 7 — Topographie par MEB d'une boule à la surface d'une couche épaisse de  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$  ( $T_s = 613\text{ K}$ , S/In en solution = 2 ;  $e = 1,6\ \mu\text{m}$ ).

[Sphere SEM topography on the surface of  $\text{In}_2\text{S}_3$  thick film ( $T_s = 613\text{ K}$ : S/In into solution = 2;  $e = 1.6\ \mu\text{m}$ ).]

vide [22], par pulvérisation cathodique réactive (sputtering) [23], par pulvérisation pneumatique [24] et par la méthode de déposition chimique [25].

Ces défauts observés sont essentiellement de deux types (Figs. 6a, b, c, d) :

- Des structures linéaires (Fig. 6a) dont l'analyse de contraste nous apprend que ce sont des zones plus riches en soufre ( $x = 1,19$ ) que la surface normale ( $x = 1,14$ ). Ces structures n'apparaissent que pour des températures de préparation  $T_s = 573\text{ K}$

- Des nodules qui apparaissent sur la surface pour toutes les températures de préparation. Les grands nodules ( $x = 1,03$ ) et les petits ( $x = 1,14$ ) qui apparaissent sur les figures 6a, b, c, d pourraient être attribués respectivement à l'InS et à l' $\text{In}_6\text{S}_7$ . La boule ( $x = 0,31$ ) (Fig. 7) pourrait correspondre à un mélange de  $\text{In}_2\text{O}_3$  et d'autres composés du système In-S. La densité de ces nodules diminue avec la température mais leur taille paraît maximum à  $613\text{ K}$ . À cette température, d'après les spectres de rayons X, la cristallinité des couches est la meilleure. La taille des nodules reflète donc la géométrie des cristallites de  $\text{In}_2\text{S}_3$ . En effet, l'état de surface du substrat [33], ainsi que la structure de la couche se répercutent sur le relief en surface. Ces défauts pourraient être utiles pour le piégeage de la lumière puisque  $\text{In}_2\text{S}_3$  va être utilisé comme fenêtre optique ainsi que pour l'accrochage du matériau absorbant

3.3.2. *Analyse par MFA.* — Les mêmes couches ont été analysées par le microscope à force atomique (MFA). La figure 8 montre que ces couches sont formées par des cristallites séparés par des dépressions, pouvant être interprétées comme étant des zones cristallisées de  $\text{In}_2\text{S}_3$  séparées par des joints de grains, ce qui indique que les couches sont inhomogènes en épaisseur et en volume. Les cristallites sont eux-même formés de grains comme le montre la figure 9. Sur la figure 10, l'évolution du relief des couches avec la température  $T_s$  est illustrée par des coupes qui ont été effectuées sur des images MFA caractéristiques. Ces coupes montrent comment les cristallites deviennent très plats pour une température de préparation  $T_s = 613\text{ K}$ . Ceci est confirmé par les images MFA prises sur trois échantillons différents et sur chaque image, on a effectué une coupe en gros plan d'un seul cristallite (Fig. 11)

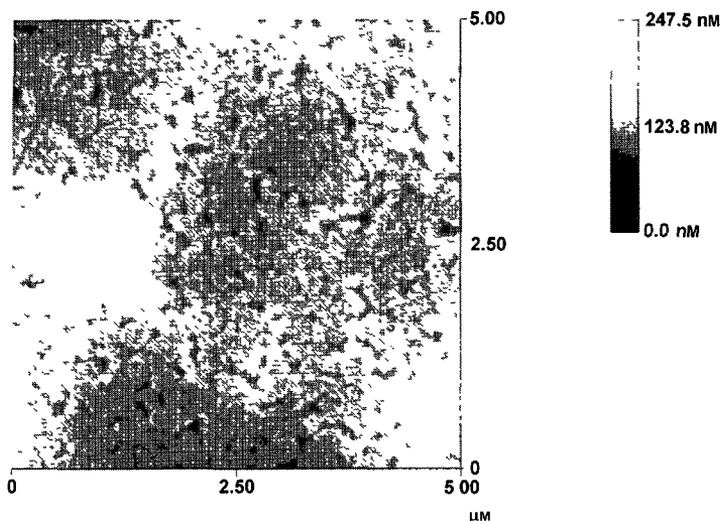


Fig. 8. — Topographie de surface par MFA d'une couche épaisse de  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$  ( $T_s = 613$  K , S/In en solution = 2 ;  $e = 1.6$   $\mu\text{m}$ )

[AFM surface topography of  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$  thick film ( $T_s = 613$  K, S/In into solution = 2;  $e = 1.6$   $\mu\text{m}$ ) ]

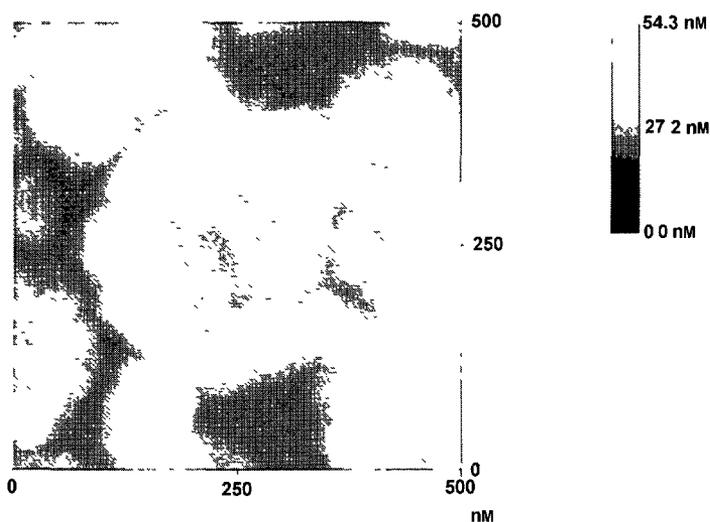


Fig. 9. — Topographie par MFA d'un cristallite de la surface d'une couche épaisse de  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$  ( $T_s = 613$  K , S/In en solution = 2 ,  $e = 1,6$   $\mu\text{m}$ ).

[Crystallite AFM topography on the surface of a  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$  thick film ( $T_s = 613$  K; S/In into solution = 2;  $e = 1.6$   $\mu\text{m}$ ) ]

De ce type d'images, des distances caractéristiques ont pu être déduites, ainsi que leur évolution en fonction de la température. Dans le tableau 3.3.2, nous avons porté, en fonction de la température, la taille des cristallites  $L$ , la taille des grains  $l$ , la largeur des dépressions  $D$ , mais aussi deux termes de rugosité,  $R$  et  $\langle R \rangle$  qui correspondent à l'écart type du contraste

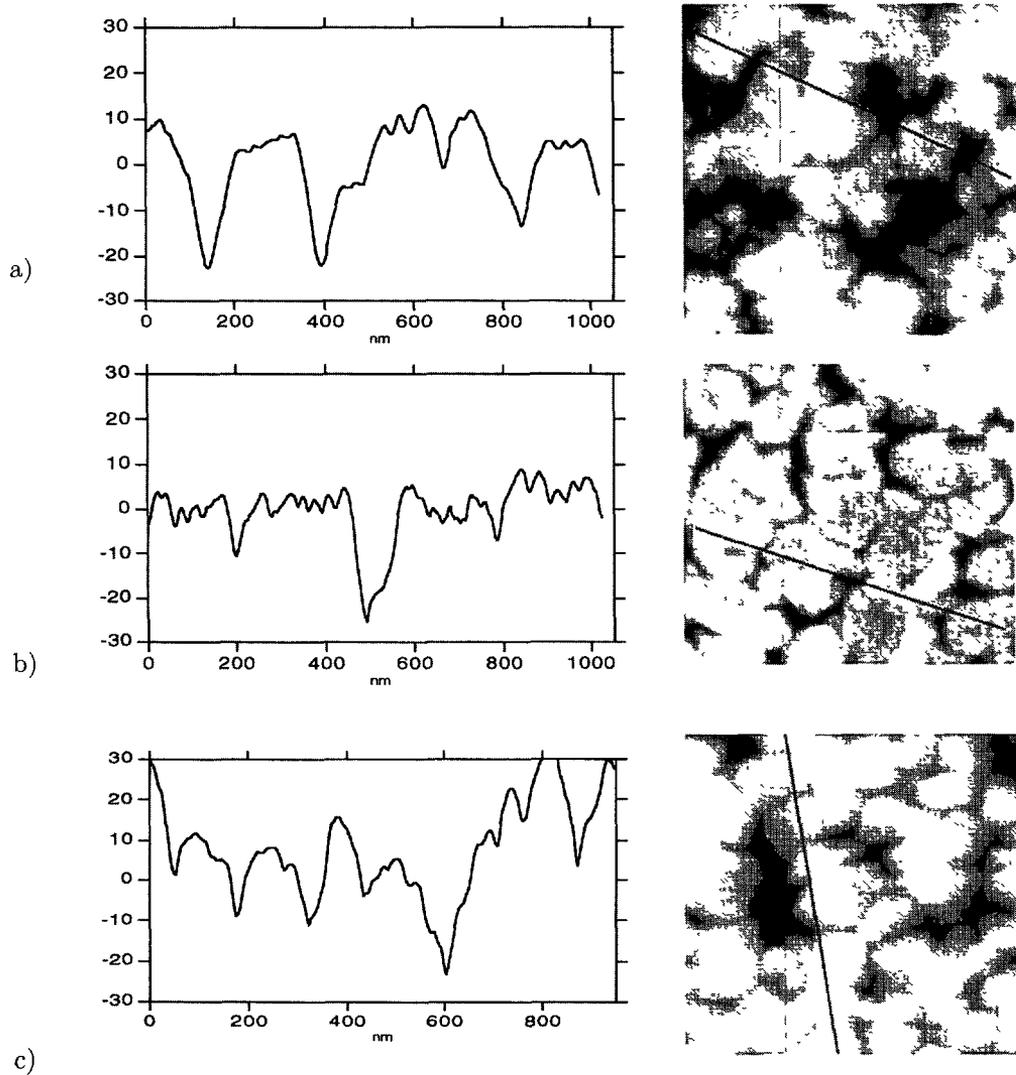


Fig. 10 — Étude de la rugosité d'ensemble, par MFA des couches épaisses de  $\text{In}_2\text{S}_3$  en fonction de  $T_s$  : a)  $T_s = 573$  K , b)  $T_s = 613$  K ; c)  $T_s = 733$  K (S/In en solution = 2 ;  $e = 1,6 \mu\text{m}$ ). Les coupes (à gauche de la figure) ont été effectuées le long des directions indiquées sur l'image M.F.A. correspondante (à droite)

[General roughness investigation, by AFM, of  $\text{In}_2\text{S}_3$  thick films *versus*  $T_s$  a)  $T_s = 573$  K; b)  $T_s = 613$  K; c)  $T_s = 733$  K (S/In into solution = 2,  $e = 1.6 \mu\text{m}$ ) The sections (left on the figure) were accomplished along the directions marked on the image AFM corresponding (on the right).]

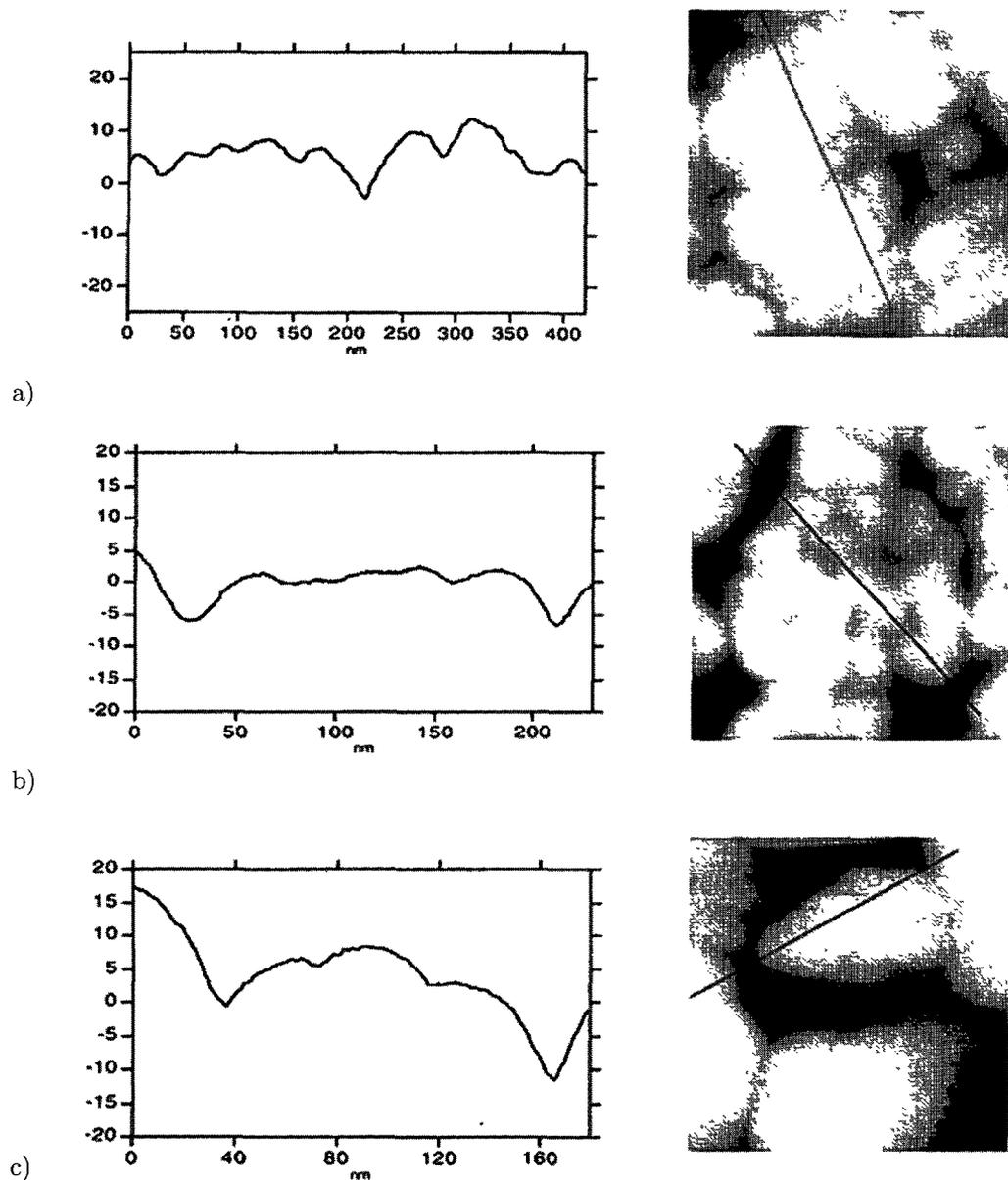


Fig. 11 — Étude similaire de la rugosité, par MFA mais d'un seul cristallite d'une couche épaisse de  $\text{In}_2\text{S}_3$  en fonction de  $T_s$ . a)  $T_s = 573$  K ; b)  $T_s = 613$  K ; c)  $T_s = 733$  K ; S/In en solution = 2 ;  $e = 1,6 \mu\text{m}$ .

[Roughness similar study, by AFM, for a single  $\text{In}_2\text{S}_3$  crystallite *versus*  $T_s$ . a)  $T_s = 573$  K; b)  $T_s = 613$  K, c)  $T_s = 733$  K (S/In into solution = 2,  $e = 1.6 \mu\text{m}$ ).]

Tableau III.

$T_s$ (K)	$L$ (nm)	$l$ (nm)	$R$ (nm)	$\langle R \rangle$ (nm)	$D$ (nm)
573	200–250	50	2,4–3,8	7,6	30
613	250	20–30	1,5	5	30
733	100	40	1,6–2	15	30

vertical de l'image MFA pris à partir du plan moyen de la surface. Pour  $R$ , il s'agit d'une mesure effectuée sur des cristallites uniques, alors que pour  $\langle R \rangle$ , il s'agit d'une mesure effectuée sur une surface de  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  qui peut donc être associée à la rugosité moyenne de l'échantillon.

On constate que la taille des cristallites varie avec la température et atteint son maximum pour  $T_s = 613$  K. Nous pouvons affirmer qu'une meilleure cristallisation des couches est obtenue pour  $T_s = 613$  K, température pour laquelle la taille des cristallites est de l'ordre de 250 nm. Au cristallite le plus grand correspond le grain le plus petit de taille voisine de 25 nm. Il semble qu'à la meilleure qualité de structure, le rapport  $L/l$  avoisine 10. Notre résultat n'est pas comparable à celui obtenu par Kamoun *et al.* [6], qui ont réalisé des couches minces de  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ , par spray sans air, dont la taille des cristallites est de l'ordre de 30 nm. La taille des cristallites est donc caractéristique de la méthode de fabrication. Par ailleurs, à cette température optimale, la rugosité des couches est la plus faible. La rugosité  $R$  d'un cristallite et la rugosité moyenne  $\langle R \rangle$  valent respectivement 1,5 et 5 nm ce qui correspond au fait que les cristallites, et donc les échantillons eux-mêmes, sont les plus homogènes à  $T_s = 613$  K. On remarque enfin que la température n'a pas d'effet sur la largeur des dépressions  $D$  qui demeure constante.

À partir des résultats donnés ci-dessus, il est clair que la planéité et la cristallinité de ces couches s'améliorent considérablement à la température du substrat de  $(613 \pm 50)$  K. Ceci peut être expliqué qualitativement par le concept d'optimisation critique de Vincett [27]. En effet, il a conclu, à partir de plusieurs résultats expérimentaux, que la croissance est marquée, à basse température, aussi bien par des zones cristallisées que par des régions désordonnées. Mais lorsqu'elle augmente jusqu'au tiers du point d'ébullition de la substance, les régions désordonnées s'évaporent préférentiellement dans le film en phase de croissance donnant ainsi lieu à un échantillon bien ordonné et de bonne qualité [27]. En outre, la diffusion en volume devient relativement importante à ces températures, ce qui contribue au remplissage des lacunes créées par l'évaporation des régions amorphes ou désordonnées. Les films préparés dans cette gamme de températures du substrat auront ainsi une surface lisse et une densité de joints de grains plus faible. Toutefois quand la température augmente d'avantage, on assiste à la réévaporation des régions cristallisées dans le film, qui conduit à une densité de cristallites plus importante, donc une taille moyenne plus faible et par conséquent, un film d'apparence granuleuse.

Ainsi pour le cas du matériau  $\text{In}_2\text{S}_3$ , la température optimale pour l'obtention des échantillons de bonne qualité selon le principe empirique de Vincett doit être autour de 441 K (le point de fusion de  $\text{In}_2\text{S}_3$  est 1323 K, le point d'ébullition est proche de celui de fusion), qui est un peu loin de la valeur optimale de la température du substrat qu'on a obtenue (613 K) alors que celle relative aux films de  $\text{In}_2\text{S}_3$  ( $425 \pm 50$  K) déposés par la méthode réactive par George *et al.* [27] s'accorde bien avec le concept de Vincett.

#### 4. Conclusion

Nous avons déposé sur du verre, par la méthode spray, des couches minces de  $\text{In}_2\text{S}_3$  d'épaisseur  $1,6 \mu\text{m}$ . Ces couches sont adhérentes au substrat. Les spectres de rayons X révèlent que ces couches sont formées, pour les faibles températures, du matériau  $\text{In}_2\text{S}_3$  qui change de variété allotropique et d'orientation avec la température. Pour les hautes températures, c'est l' $\text{In}_2\text{O}_3$  qui domine. La meilleure cristallinité des couches est obtenue au voisinage de  $613 \text{ K}$  pour laquelle la phase majoritaire est la phase  $\alpha$  de  $\text{In}_2\text{S}_3$  et les couches sont orientées préférentiellement suivant la direction (200).

L'étude de la topographie de surface par MEB montre que la surface de ces couches présente des perturbations dont la taille et la densité varient avec la température. À la meilleure cristallinité des couches correspond la taille la plus grande des nodules. Ces défauts peuvent avoir un effet favorable pour le piégeage de la lumière et l'accrochage du matériau absorbeur. La composition chimique des couches reste presque constante ( $x = 1,2$ ) pour les basses températures. Ces couches renferment un résidu du chlore dont le pourcentage varie de 13 à 3 % avec la température. L'étude de la topographie de surface par MFA a montré que les couches sont rugueuses. Les meilleures cristallinité et homogénéité des couches sont obtenues aux alentours de  $T_s = 613 \text{ K}$ , température pour laquelle la taille des cristallites est de l'ordre de  $250 \text{ nm}$  et la taille des grains est d'environ de  $25 \text{ nm}$ . Pour cette température optimale, la rugosité des cristallites est de  $1,5 \text{ nm}$  alors que la rugosité moyenne sur une surface de  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  est de  $5 \text{ nm}$ . La largeur des joints de grains est d'environ  $30 \text{ nm}$  et ne varie pas avec la température.

Nous envisageons de poursuivre ce travail en étudiant l'effet de l'épaisseur et du rapport molaire S/In sur la morphologie et la structure des couches

#### Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier vivement Monsieur le Professeur Z. Fakhfakh pour ses encouragements et son soutien lors de la réalisation de ce travail.

#### Bibliographie

- [1] Medvedeva Z.S., Chalcogenides of Elements of Subgroup IIIB [in Russian], Nauka, Moscow (1968).
- [2] Stanley A.G., "Cadmium Sulfide Solar Cells", R. Wolfe, Ed. (Academic Press, New York), *Applied Solid State Science* **5** (1975) p. 251.
- [3] Ogawa Y., Jager-Waldau A., Hashimoto Y. and Ito K.,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}/\text{CuInS}_2$  thin film solar cell with 9.7% efficiency, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) L1775-L1777.
- [4] Thiel A. and Luckman H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **172** (1928) 353.
- [5] Chamberlain R.R. et Skarman R.S., *J. Electrochem. Soc.* **113** N° 1 (Jan. 1996)
- [6] Kamoun N., Belgacem S., Amlouk M., Bennaceur R., Abdelmoula K. et Belhadj Amara A., Caractérisation structurale et morphologique des couches minces de  $\text{CuInS}_2$  et d'In-S "airless spray", *J. Phys. III France* **4** (1994) 473-491.
- [7] 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** (1 October 1986).
- [8] Kitaev G.A., Dvoinin V.I., Ust'yantseva A.V., Belyaeva M.N. and Skoryakov L.G., Structure of  $\text{In}_2\text{S}_3$  thin films, *Izv. Akad. Nauk SSSR; Neorgan. Mat.* **12** N° 10 (October 1976) 1760-1762.
- [9] Goswami A., Talele G.D. and Badachhpe S.B., Study on the vacuum deposited Indium Sulfide Films, *Indian Journal of Pure and Applied Physics* **14** (September 1976) 716-719.

- [10] 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, *Solar Energy Materials* **17** (1988) 357-368.
- [11] Zargarova M.I. and Gamidov R.S., *Izv Akad Nauk SSSR, Neorgan Mat.* **3** (1967) 1085.
- [12] Schubert K., Dorre E. and Gunzel E., *Naturwissenschaften* **41** (1954) 448.
- [13] Eliseev A.A., Guliev G.N. and Korotkova I.A., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mat.* **2** (1966) 574.
- [14] Fitzgerald A.C. and Thomas G., *Phys. Stat. Sol.* **25** (1968) 263.
- [15] King C., *Acta Crystallogr.* **15** (1962) 512.
- [16] Diehl R. and Nitsche R., *J. Crystal Growth* **28** (1975) 306.
- [17] Kabalkino S. et al., *Solid State Commun.* **44** (1982) 1383.
- [18] Wadsten T., *J. Cryst. Growth* **52** (1981) 673.
- [19] Range K. and Zabel M.,  $\epsilon$ -Indium Sulfide. a high pressure modification with a corundum-type structure, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem., Org. chem.* **33** (1978) 463-464.
- [20] 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. App. Phys.* **60** (1986) 2357-2360.
- [21] Herrasti P. and Fatas E., Characterization of  $\text{In}_2\text{S}_3$  films obtained by slurry painting, *J. Mater Sci.* **25** (1990) 3535.
- [22] Kazmerski L L., Ayyagari M S. and Sauborn G.A.,  $\text{CuInS}_2$  thin films preparation and properties, *J. App. Phys.* **46** (1975) 4865.
- [23] Grindle S.P., Smith C.W. and Mittleman S.D., Preparation and properties of  $\text{CuInS}_2$  thin films produced by exposing rf-sputtered Cu-In films to an  $\text{H}_2\text{S}$  atmosphere, *Appl. Phys. Lett.* **35** (1979) 24
- [24] Onnagawa H. and Miyashita K., Optical and Electrical Properties of  $\text{CuInS}_2$  thin films by spray pyrolysis, *Jpn. J. Appl. Phys* **23** (1984) 965
- [25] 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.
- [26] Asikainen T., Ritala M. and Leskelä M., Growth of  $\text{In}_2\text{S}_3$  thin films by atomic layer epitaxy, *Applied Surface Science* **82/83** (1994) 122-125.
- [27] George J., Joseph K.S., Pradeep B. and Palson T.I., Reactively Evaporated Films of Indium Sulfide, *Phys. Stat. Sol. (a)* **106** (1988) 123; Vincett P.S., *Thin Solid Films* **100** (1983) 371; Vincett P.S., *J. vacuum Sci. Technol.* **21** (1982) 972.
- [28] Haher and Klinger, *Z, Anorg. Allg. Chem.* **260** (1949) 105.
- [29] Bonsall S. and Hummel J., *Solid State Chem.* **25** (1978) 379.
- [30] Kundra K.D. and Ali S.Z., X-Ray Study of Thermal Expansion and Phase Transformation in  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ , *Phys. Stat. Sol. (a)* **36** (1976) 517
- [31] Swanson et al., *Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ.* 539, **5** (1955) 26
- [32] Prewitt et al., *Inorg Chem.* **8** (1969) 1985.
- [33] Cotta M.A., Hamm R.A., Chu S.N.G., Harriott L.R. and Temkin H., On the origin of oval defects in metalorganic molecular beam epitaxy of InP, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1 May 1995).