

Réalisation d'un appareil de SILAR pour la déposition des nano couches des matériaux chalcogénures pour les cellules solaires

Abdelkader Abderrahmane ^{1*}, Messaoud Kermiche ², Samah Adjmi ³ et Chewki Zegadi ⁴

¹ Organization for Research Promotion, Research Promotion Center
The University of Electro-Communications, UEC 1-5-1
Chofugaoka Chofu, Tokyo Japan, 182-8585

² Département Génie des Procédés
Université Badji Mokhtar, Annaba, Algeria

³ Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux
Université Chadli Bendjedid, B.P. 73, El Tarf, 36000, Algérie

⁴ Laboratory of Electron Microscopy and Materials Sciences
University of Sciences and Technology of Oran
P.O. Box 1505, 31000 El-Mnaouer, Oran, Algeria

(reçu le 15 Novembre 2016 - accepté le 20 Décembre 2016)

Résumé - Cet article représente la réalisation d'un appareillage fonctionnant automatiquement pour l'élaboration des nano couches par la technique 'Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction', SILAR-Successive Adsorption Ionique des Couches et Réaction-. La technique SILAR est une technique innovante et économique. Elle consiste à l'immersion successive d'un substrat dans des solutions de composés hydrolysables. Dans ce contexte, nous avons réussi à l'élaboration de plusieurs composés qui sont utilisés dans la construction des cellules solaires. Nos résultats montrent que les couches minces obtenues sont homogènes et uniformes, leurs épaisseurs peuvent être contrôlés avec précision de quelques nanomètres. L'appareil fabriqué est prometteur et fiable pour l'application dans le domaine des couches minces pour cellules solaires.

Abstract - In this paper, we reported the realization of an automatic apparatus for the Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Technique, SILAR, used for thin films deposition. SILAR is innovative and economical technique, consisting of the successive immersion of substrates in different electrolytes. In this context, we elaborated several semiconductors compounds that are widely used in solar cells. Our results showed that the thin films obtained are homogeneous and uniform and their thickness can be controlled with precision of few nanometers. The manufactured apparatus is promising and reliable for thin films deposition for solar cells application.

Mot clés: SILAR - Déposition chimique - Chalcogénures - Couches minces - Cellules solaires.

1. INTRODUCTION

La technique 'Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction' ou -Successive Adsorption Ionique des Couches et Réaction- (SILAR) est une technique chimique utilisée pour la déposition des couches minces. Cette technique qui a été inventé pour la première fois par Y.K Nicolau en 1985 [1], consiste à la déposition des nano couches des matériaux binaires et ternaires, tels que les chalcogénures, di-chalcogénures, des oxydes métalliques, etc. [2-6].

D'autre part, la technique SILAR est utilisée aussi pour l'élaboration des composés chimique de la structure $C_m A_n$ où C représente le cation et A représente l'anion qui

* abderrahmane.abdelkader@gmail.com

peut être aussi un polyanion; m et n sont les valences de l'anion et du cation, respectivement.

SILAR est une technique qui est largement utilisée à l'échelle du laboratoire due à sa simplicité, à son coût réduit, à son utilisation pour une large variété de matériaux, à son contrôle de l'épaisseur des nano couches et à sa possibilité d'être établie sur des substrats de larges surfaces [7], ces avantages rendent cette technique prometteuse à l'échelle industrielle.

D'autre part, cette technique assure l'homogénéité de la nano couche [2]. Toutefois, elle a certaines limitations, entre autre, la durée du temps importante pour que l'adsorption peut être effectuée. Les processus tels que, la réaction et le rinçage à leur tour prennent des durées du temps considérable [8].

2. EXPERIMENTAL

2.1 Automatisation de la technique

Il est à noter que la technique SILAR, en l'effectuant manuellement, ne peut pas assurer des résultats fiables à cause du manque de précision.

Nous présentons dans cet article un prototype d'un appareillage automatique qui sert à optimiser la technique SILAR. Le schéma de l'appareil est représenté dans la figure 1-a-. La machine fabriquée est utilisée pour la déposition des matériaux chalcogénures est représentée sur la figure 1-b-.

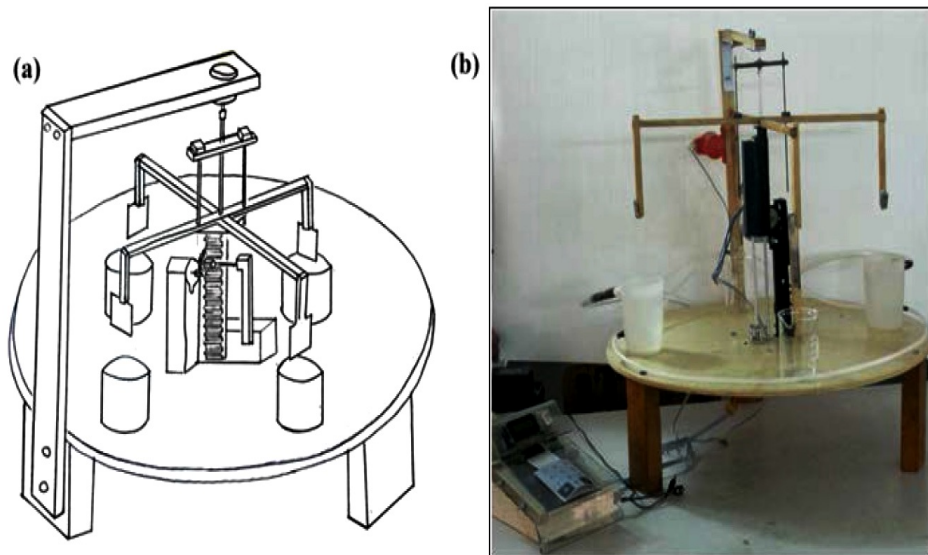


Fig. 1: (a) Schéma du mécanisme de l'appareil et (b) Machine fabriquée

2.2 Nettoyage de substrats

L'assurance de la formation et l'adhérence de la couche mince sur la surface des substrats requièrent un processus de nettoyage de cette dernière.

Pour ce faire, on adopte le processus de nettoyage suivant : on introduit les substrats de verre dans une solution de HCl dilué à 20 % pendant 20 minutes, puis on les introduit pendant 20 minutes dans des bécjers de 100 ml qui contiennent de l'eau distillée, une mixture d'Ethanol: Acétone (1:1) et de l'eau distillée, respectivement.

Les bécards sont placés dans un bain à ultrason. Après ces étapes, on enlève les substrats et on les sèche sous flux d'azote.

2.3 Paramètres de déposition des matériaux chalcogénures

La technique SILAR est représentée dans la figure 2 par le schéma illustrant les étapes de cette technique, où les paramètres expérimentaux de déposition peuvent-être contrôler avec précision.

En effet, après qu'on effectue le procédé du nettoyage, les substrats vont être réintroduit, respectivement, dans des bécards contenant les solutions cationique, anionique et de l'eau déminéralisée. Les bécards sont déposés symétriquement sur la base de l'appareillage comme le montre la figure 3.

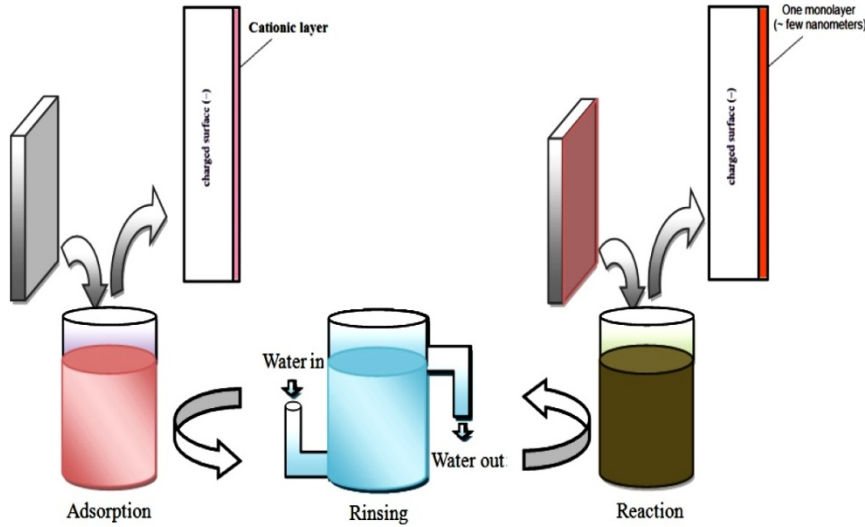


Fig. 2: Schéma illustrant les étapes de la technique SILAR

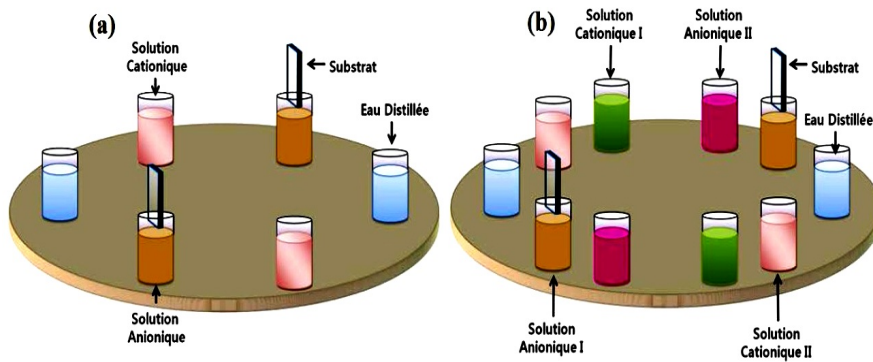


Fig. 3: Emplacement des bécards dans le cas d'élaboration des
(a) Composés binaires, (b) Composés ternaires et quaternaires

Au moins quatre bécards peuvent être utiliser pour l'élaboration d'un composé binaire, mais il faut noter qu'on peut, à l'aide de cette appareil, élaborer des composés ternaires et même des composés quaternaires en utilisant plusieurs sources de cations et

d'anions en augmentant le nombre de béchers ou par préparer une mixture des solutions ioniques.

Dans cet article, nous avons abordé la possibilité d'élaborer des composés binaires, ternaires et quaternaires. Pour se faire, les béchers sont placés sur la base de l'appareil comme le montre la figure 3. La figure 4 représente le programme de commande de l'appareil utilisée pour élaborer des composés binaires et composés complexes.

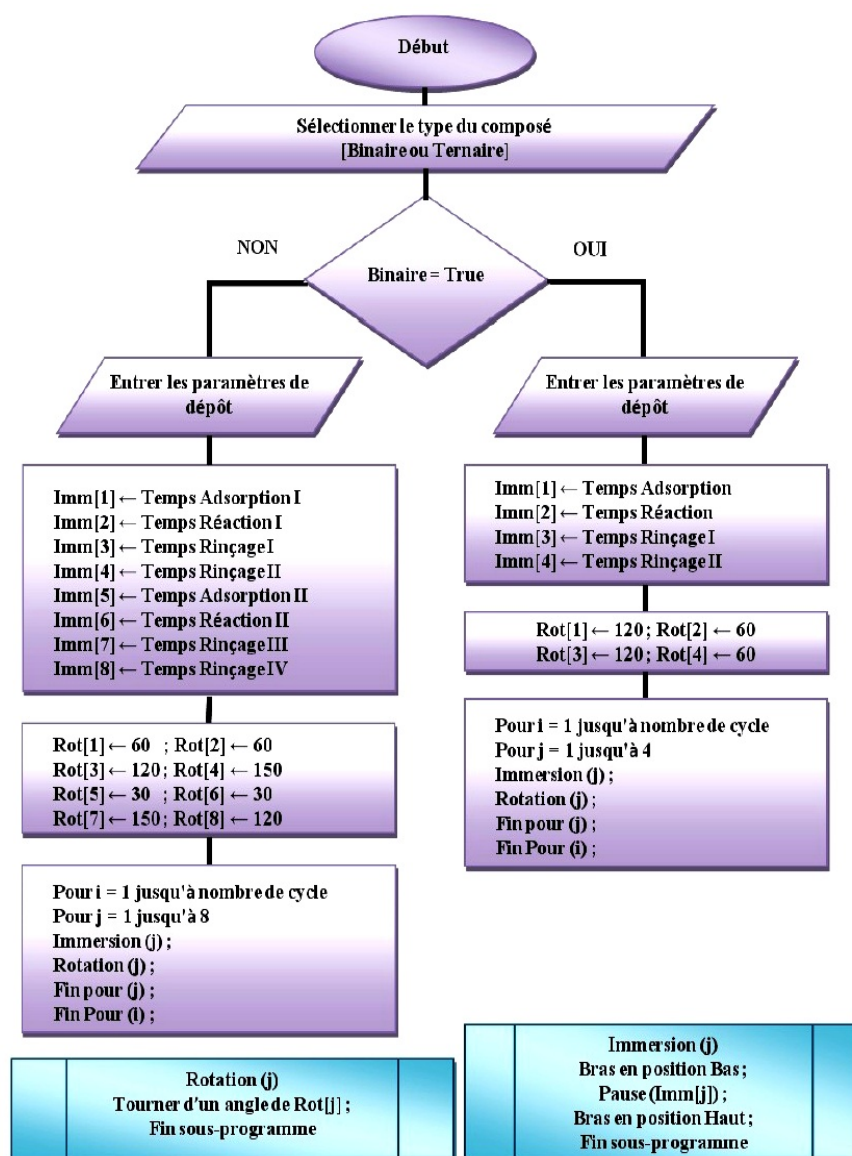
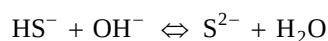
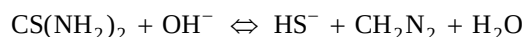


Fig. 4: Organigramme du programme de commande de l'appareil

Pour l'élaboration de tous les matériaux chalcogénures, nous avons utilisé la thiorée (Thiourea) comme source des anions de soufre (S^{2-}). Dans un milieu basique, la thiorée se décompose suivant la réaction:



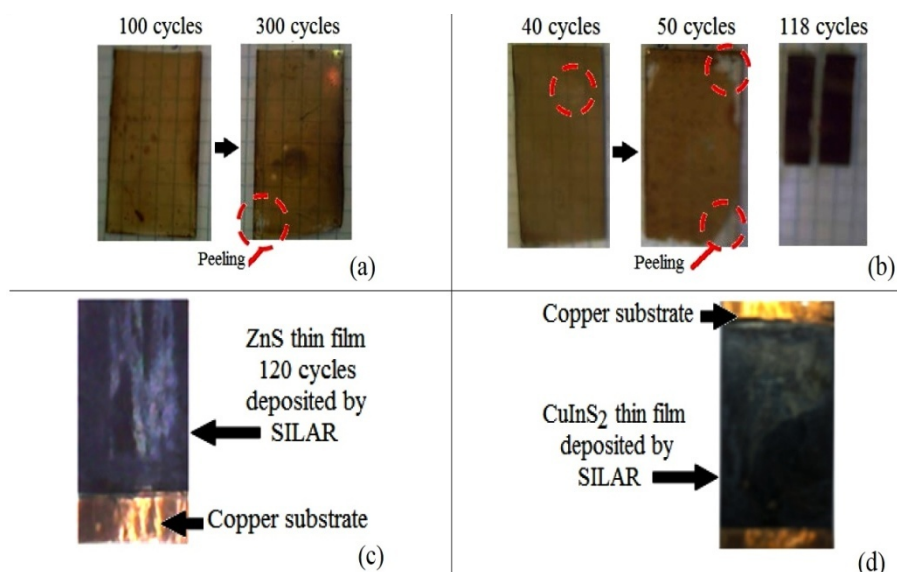
Le **Tableau 1** résume les paramètres de déposition de quelques matériaux chalcogénures. Les solutions cationiques sont préparées en utilisant de l'eau déminéralisée sans l'ajout de complexant. Il est à noter que les concentrations des solutions cationique et anionique, représentés sur le **Tableau 1**, sont choisies d'une façon spécifique, pour plus de détails le lecteur est invité à voir les références [9, 10].

Tableau 1: Paramètres de déposition de quelques matériaux chalcogénures

Composé	Solutions		Temps d'adsorption (s)	Temps de Reaction (s)	Temps de Rinsing (s)	Cycles	pH
	Solution Cationic	Solution Anionic					
Cu_xS	0,025M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,05M $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ + 0,1M NaOH	40	40	40	100-300	~4.5
Ag_2S	0,005M AgNO_3	0,05M $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ + 0,1M NaOH	40	40	40	40-50	~7
			20	20	30	118	
ZnS	0.02M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,05M $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ + 0,1M NaOH	40	40	40	120	~6
CuInS_2	0,01M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,008M $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,05M $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ + 0,1M NaOH	40	40	60	195	~3

3. RESULTATS ET DISCUSSION

La première partie de cette étude a pour but de minimiser le temps de déposition et de surmonter les problèmes associés à la commande manuelle de la technique en utilisant un système automatique pour contrôler les paramètres de déposition, tel que, la vitesse d'immersion, les temps d'adsorption, de réaction et de rinçage, et le nombre de cycle d'une façon précise.



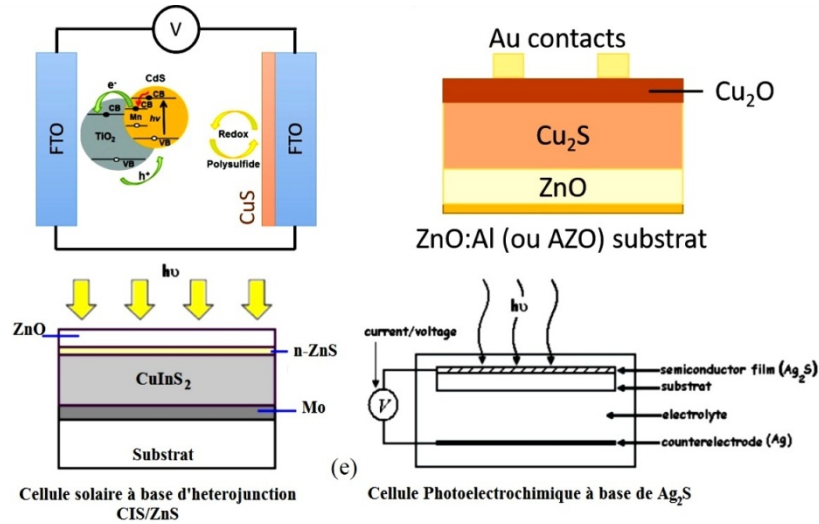


Fig. 5: Couches minces de (a) Sulfure de cuivre (Cu_xS), (b) Sulfure d'argent (Ag_2S) (c) Sulfure de zinc (ZnS), (d) sulfure de cuivre et d'indium CuInS_2 (ou CIS) et (e) quelques applications possibles de ces couches minces dans le domaine de l'énergie solaire

La préparation des nano couches avec cet appareil permet de préparer ces nano couches d'une façon continue, de minimiser les effets des paramètres extérieurs associés toujours avec les commandes manuelles, d'obtenir des nano couches homogènes et de très bonnes qualités, et de contrôler l'épaisseur avec précision.

Le temps de réaction, d'adsorption et de rinçage, les angles de rotations, la distance d'immersion et le nombre de cycles sont choisis à l'aide d'un tableau de commande automatique.

En utilisant notre appareil, nous avons élaboré plusieurs composés binaires et ternaires. Les couches minces obtenues sont représentées sur la figure 5. La figure 5(e) représente quelques applications possibles des couches minces élaborées dans le domaine des énergies renouvelables [11-15].

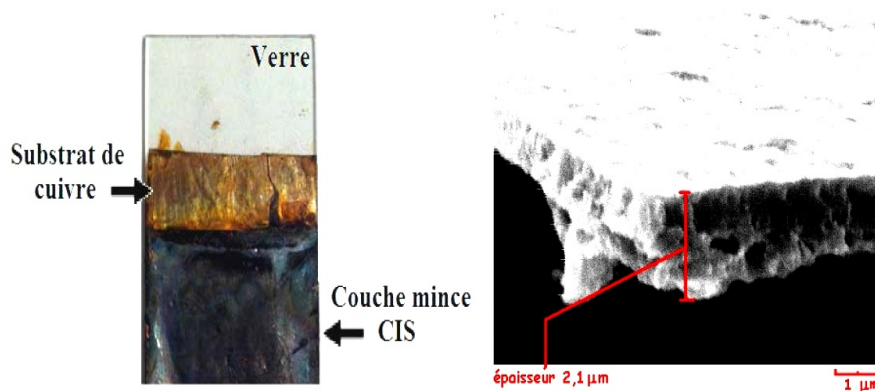


Fig. 6: (a) Couche mince de CuInS_2 (CIS) déposée sur un substrat de cuivre, (b) Épaisseur de la couche mince de CuInS_2 obtenu par microscope électronique à balayage, grossissement de 10 K

Un exemple d'un composé ternaire est le sulfure de cuivre et d'indium CuInS_2 déposé en utilisant les paramètres de dépôt représentés dans le **Tableau 1**. La figure 6(a) représente la couche mince du CuInS_2 obtenue avec les paramètres de dépôt illustré dans le **Tableau 1**.

Nous avons utilisé microscope électronique de type S2500C (S2500C scanning electron microscope) pour mesurer l'épaisseur de la couche mince de CuInS_2 . La couche mince obtenue est d'épaisseur d'environ 2.1 nm, comme la montre la figure 6(b). Les propriétés optiques des couches minces élaborées à l'aide de notre appareil sont rapportées dans la référence [10].

4. CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons inventé un appareillage fonctionnant automatiquement pour l'élaboration des nano couches par la technique SILAR. Autrement, cette technique est très laborieuse en l'effectuant manuellement. Il est possible par l'automatisation de la technique SILAR de réaliser, en une seule opération, plusieurs échantillons de composés binaires, ternaires ou même quarantenaire.

Nous avons illustré l'élaboration des matériaux largement utilisés dans le domaine des énergies renouvelables (CuS , Ag_2S , ZnS et CuInS_2). La couche mince de sulfure de cuivre et d'indium CuInS_2 , qui représente un matériau très absorbant dans le spectre visible de la lumière, observée par microscopie électronique montre une très bonne homogénéité.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier vivement Professeur Mohamed Adnane, Mr. Mohammed Kaddouri et tous les membres du Laboratoire de la Microscopie Electronique et Science des Matériaux (LME&SM) à l'Université des Sciences et de la Technologie Oran Mohammed Boudiaf (USTOMB) pour leur support.

REFERENCES

- [1] Y.F. Nicolau, 'Solution Deposition of Thin Solid Compound Films by a Successive Ionic-Layer Adsorption and Reaction Process', Applications of Surface Science, Vol. 22, pp. 1061 - 1074, 1985.
- [2] A.M. Huerta-Flores, N.A. García-Gómez, S.M. de la Parra and E.M. Sánchez, 'Comparative Study of Sb_2S_3 , Bi_2S_3 and In_2S_3 Thin Film Deposition on TiO_2 by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method', Materials Science in Semiconductor Processing, Vol. 37, pp. 235 - 240, 2015.
- [3] J.J. Richardson, D. Estrada, E.C. O'Hara, S.H.I. Haoran, Shin Chanseob, S. Chanseob and Y. Yoon, 'Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Process for Depositing Epitaxial ZnO on III-Nitride-Based Light Emitting Diode and Light Emitting Diode Including Epitaxial ZnO', U.S. Patent 8,957,427, issued February 17, 2015.
- [4] Sunil C. Vattappalam, Deepu Thomas, Raju Mathew T, Simon Augustine, and Sunny Mathew, 'Band Gap and Conductivity Variations of ZnO Nano Structured Thin Films Annealed under Vacuum', IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 73, 2015.
- [5] Nanasaheb Madhukar Shinde, Ajay Dattu Jagadale, Vijay Shamrao Kumbhar, Tanka Raj Rana, JunHo Kim and Chandrakant Dnyandev Lokhande, 'Wet Chemical

- Synthesis of WO₃ Thin Films For Supercapacitor Application*', Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 32, N°5, pp. 974 - 979, 2015.
- [6] H.M. Pathan and C.D. Lokhande, '*Deposition of Metalchalcogenide Thin Films by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method*', Bulletin of Materials Science, Vol. 27, N°2, pp. 85 - 111, 2004.
- [7] Smt. Swapna Samanta, M.S. Shinde, and R.S. Patil, '*Studies on Characterization of Cadmium Sulphide Thin Films Deposited by Chemical Bath Deposition (CBD) and Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method*', International Journal of Thin Films Science and Technology, Vol. 4, N°2, pp. 97 - 101, 2015.
- [8] Karthik Ramasamy, Ram K. Gupta, Soubantika Palchoudhury, Sergei Ivanov, and Arunava Gupta, '*Layer-Structured Copper Antimony Chalcogenides (CuSbSe_xS_{2-x}): Stable Electrode Materials for Supercapacitors*', Chemistry of Materials, Vol. 27, N°1, pp. 379 - 386, 2015.
- [9] A. Abderrahmane, M. Kaddouri, M. Adnane, and S. Hamzaoui, '*Adsorption Effect on the Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Technique*', Surface Engineering and Applied Electrochemistry, Vol. 51, N°6, pp. 557 - 564, 2015.
- [10] M. Adnane, T. Sahraoui, A. Abderrahmane, S. Hamzaoui et D. Chaumont, '*Elaboration et Caractérisation des Matériaux Binaires Cu_xS et Ag₂S Elaborés par la Technique SILAR pour Couche Tampon de Cellule Solaire à Base de Couche Absorbante CIS*', Revue des Energies Renouvelables Vol. 13 N°4, 2010, pp. 625 - 632.
- [11] X. Xu, J. Bullock, L.T. Schelhas, E.Z. Stutz, J.J. Fonseca, M. Hettick, V.L. Pool, K.F. Tai, M.F. Toney, X. Fang, A. Javey, L.H. Wong and J.W. Ager, '*Chemical Bath Deposition of p-Type Transparent, Highly Conducting (CuS)_x:(ZnS)_{1-x} Nanocomposite Thin Films and Fabrication of Si Heterojunction Solar Cells*', Nano Lett, Vol. 16, N°3, pp. 1925 - 1932, 2016.
- [12] W. Ke, C.C. Stoumpos, J.L. Logsdon, M.R. Wasielewski, Y. Yan and G. Fang, '*TiO₂-ZnS Cascade Electron Transport Layer for Efficient Formamidinium Tin Iodide Perovskite Solar Cells*', Journal of the American Chemical Society, Vol. 138, N°45, pp. 14998 - 15003, 2016.
- [13] L. Cheng, H. Ding, C. Chen and N. Wang, '*Ag₂S/Bi₂S₃ Co-Sensitized TiO₂ Nanorod Arrays Prepared on Conductive Glass as a Photoanode for Solar Cells*', Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 27, N°4, pp. 3234 - 3239, 2016.
- [14] D. Scheunemann, S. Wilken, J. Parisi and H. Borchert, '*Charge Carrier Loss Mechanisms in CuInS₂/ZnO Nanocrystal Solar Cells*', Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 18, N°24, pp. 16258 - 16265, 2016.
- [15] E. Raphael, D.H. Jara, and M.A. Schiavon, '*Optimizing Photovoltaic Performance in CuInS₂ and CdS Quantum Dot-Sensitized Solar Cells by Using an Agar-Based Gel Polymer Electrolyte*', RSC Advances, Vol. 7, N°11, pp. 6492 - 6500, 2017.