

1999

Réalisation de Couches Minces de CuAlSe_2 Par Recuit de Feuilletés Superposés Cu/Al/Se/Al..., Étude de Conditions de Dépôt

C.O. El Moctar

S. Marsillac

Old Dominion University, Smarsill@odu.edu

J. C. Bernede

A. Conan

K. Benchouk

See next page for additional authors

Follow this and additional works at: https://digitalcommons.odu.edu/ece_fac_pubs

Part of the [Electronic Devices and Semiconductor Manufacturing Commons](#)

Repository Citation

Moctar, C.O. El; Marsillac, S.; Bernede, J. C.; Conan, A.; Benchouk, K.; and Khelil, A., "Réalisation de Couches Minces de CuAlSe_2 Par Recuit de Feuilletés Superposés Cu/Al/Se/Al..., Étude de Conditions de Dépôt" (1999). *Electrical & Computer Engineering Faculty Publications*. 208.

https://digitalcommons.odu.edu/ece_fac_pubs/208

Original Publication Citation

El Moctar, C. O., Marsillac, S., Bernede, J. C., Conan, A., Benchouk, K., & Khelil, A. (1999). Réalisation de couches minces de CuAlSe_2 par recuit de feuilletés superposés Cu/Al/Se/Al..., étude de conditions de dépôt. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 174(1), 213-220. doi:10.1002/(sici)1521-396x(199907)174:13.0.Co;2-8

Authors

C.O. El Moctar, S. Marsillac, J. C. Bernede, A. Conan, K. Benchouk, and A. Khelil

phys. stat. sol. (a) **174**, 213 (1999)

Subject classification: 68.55.Nq ; 68.65.+g ; S8.16

Réalisation de couches minces de CuAlSe_2 par recuit de feuillets superposés $\text{Cu/Al/Se/Al}\dots$, étude de conditions de dépôt

C.O. EL MOCTAR (a), S. MARSILLAC (a), J.C. BERNEDE (a), A. CONAN (a),
K. BENCHOUK (b) et A. KHELIL (b)

(a) *Équipe Couches Minces et Matériaux Nouveaux, EPSE, FSTN,
2 rue de la Houssinière, BP 92208, F-44322 Nantes Cedex 3, France*

(b) *LPMCE, Université d'Oran, Es Senia, Algérie*

(Received December 3, 1998; in revised form March 11, 1999)

Des couches minces sont évaporées suivant la séquence $\text{Cu/Al/Se/Al/Cu}\dots\text{Al/Se}$, puis l'ensemble est recuit 1/2 h à 855 K. Il est montré que les conditions expérimentales sont optimum pour obtenir des couches minces de CuAlSe_2 cristallisées dans la structure chalcopryrite. Une étude des conditions de dépôt de l'aluminium a été menée de façon à minimiser son oxydation lors du dépôt. Ainsi on peut limiter la présence d'oxygène à un pourcentage atomique maximum de 5% dans les couches de ternaires lorsque l'aluminium est déposé à une vitesse de 1 nm/s et est immédiatement recouvert d'un autre élément, le tout dans un vide de 10^{-4} Pa. Les couches ainsi obtenues sont alors proches de la stoechiométrie. Les paramètres de maille ($a = 0,5607$ nm, $c = 1,0986$ nm) sont ceux attendus. Les grains visualisés par microscopie à balayage ont un diamètre de l'ordre de 0,6 μm . La bande interdite déduite des mesures de densité optique est évaluée à 2,67 eV ce qui correspond aux valeurs mesurées dans les monocristaux.

Thin layers of $\text{Cu/Al/Se/Al/Cu/Al/Se}\dots\text{Al/Se}$ sequentially deposited have been annealed half an hour at 855 K. CuAlSe_2 thin films crystallized in the chalcopryrite structure are obtained. The films being contaminated by oxygen, the experimental deposition conditions of the aluminum layer have been improved in order to decrease the atomic concentration of oxygen below 5 at%. Such results can be obtained in vacuum of 10^{-4} Pa, when the aluminum deposition rate is 1 nm/s and when the layer is immediately covered after deposition. Films obtained in such a way are nearly stoichiometric with lattice parameters in accordance with the expected ones ($a = 0,5607$ nm, $c = 1,0986$ nm). As shown by scanning electron microscope the averaged crystallite diameter is about 0.6 μm . The forbidden gap deduced from optical measurements is evaluated at 2.67 eV which corresponds to single crystal value.

1. Introduction

Ces dernières années, les composés semi-conducteurs ternaires I–III–VI₂, de structure uniaxiale chalcopryrite, ont trouvé un intérêt d'importance croissante [1]. Cette émergence découle de la richesse de leurs propriétés physiques et chimiques. Leur basse symétrie, grande stabilité, grand coefficient d'absorption optique et bande interdite directe confèrent aux ternaires chalcopryrites des propriétés prometteuses en optique non-linéaire, diodes électroluminescentes et comme candidats potentiels à l'usage photovoltaïque. Ceci soit sous forme monocristalline soit en couche mince polycristalline [1].

Le composé CuAlSe_2 fait partie des ternaires à larges bandes interdites de cette famille et est isoélectroniquement analogue aux composés ZnSe et CdSe de la famille des binaires II–VI.

Les seules approches réellement développées jusqu'ici, en couches minces, pour l'obtention du composé CuAlSe_2 sont basées sur des techniques de croissance par épitaxie comme les méthodes chimiques (MOCVD) [2 à 4] et l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) [5].

Dans ce travail nous proposons une technique simple peu onéreuse rapide et reproductible de réalisation de couches minces de CuAlSe_2 cristallisées dans la structure chalcopyrite. La difficulté essentielle, pour réaliser ces couches, est liée à la grande réactivité de l'aluminium avec l'oxygène.

Les travaux de Kim et al. [6] concernant le taux d'oxydation de l'aluminium en fonction des conditions de dépôt nous ont permis de passer d'un taux atomique relatif d'oxygène dans les couches de 40% à 5%. Pour mener à bien cette étude, les couches ont été caractérisées par diffraction de rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), microsonde électronique et mesures optiques.

Les propriétés structurales et optiques du CuAlSe_2 ainsi déterminées montrent que ces couches sont adaptées au rôle de couches tampons dans une hétérostructure photovoltaïque avec le CuInSe_2 . Il pourrait ainsi être substitué au CdS dans lequel le cadmium est un polluant potentiel pour l'environnement.

2. Conditions expérimentales

Les trois éléments purs à 99,99% Cu, Al, Se ont été déposés successivement en feuillets de façon séquentielle par évaporation thermique à partir de trois creusets de tungstène sous un vide de 10^{-4} Pa sur des lames de verre soda de dimension $4 \times 8 \text{ mm}^2$ fixées sur un porte-substrats tournant, fixe pendant le dépôt d'un élément puis positionné en face d'un autre creuset selon la séquence choisie. Un quartz vibrant permettant de mesurer l'épaisseur est solidaire du porte substrat. Les substrats sont à température ambiante.

Le choix de la structure de dépôt $\text{Cu/Al/Se/Al/Cu/...Al/Se}$ s'est avéré le plus concluant étant donné que si l'aluminium est déposé en premier feuillet, il adhère parfaitement au verre, mais est susceptible de réagir avec le verre lors du traitement thermique (fait déjà observé lors du recuit réalisé par Honeyman avec le quartz [7]). Le sélénium, pour sa part, provoque des problèmes d'adhérence. De même finir par le cuivre engendre systématiquement des couches avec une très forte prédominance de phases binaires en surface, ce qui est évité par la séquence, décrite ci-dessus.

Le sélénium est placé entre deux feuillets d'aluminium afin d'éviter la formation spontanée de binaires au contact du cuivre lors du dépôt et ainsi de minimiser le taux de binaires.

L'épaisseur de chaque feuillet, calculée pour obtenir une couche de composition stœchiométrique, est contrôlée in situ grâce à une balance à quartz. Elle est de l'ordre de 7 à 30 nm pour Cu, de 5 à 21 nm pour Al et de 35 à 144 nm pour Se. Le dernier feuillet de Se a une épaisseur supérieure (200 à 250 nm) afin d'éviter l'oxydation des couches. Nos premiers feuillets d'aluminium ont été déposés à la vitesse de 0,2 nm/s et le feuillet suivant était déposé plus de 1 min plus tard. Par la suite, nous avons déposé ces feuillets à une vitesse de 1 nm/s suivi immédiatement du dépôt de l'autre feuillet. Une fois l'épaisseur totale désirée déposée, les feuillets ainsi obtenus sont recuits sous un flux d'argon (classe B) pendant 30 min à 855 K.

Par la suite, les couches minces sont analysées par diffraction de rayons X à l'aide d'un diffractomètre Siemens de type D5000 (mesures effectuées à l'Institut des Matériaux de Nantes) utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 0,15406$ nm, par microanalyse par sonde électronique (JEOL5800LV), par microscope électronique à balayage (JEOL6400F) et par mesures de transmission optique à l'aide d'un spectrophotomètre CARY (mesures effectuées au Laboratoire de Physique Cristalline-IMN).

3. Résultats expérimentaux et discussion

3.1 Synthèse de CuAlSe_2

Comme décrit ci-dessus, le composé ternaire est synthétisé, après dépôt des feuilletés, par recuit sous flux d'argon.

Un étude préalable par diffraction des rayons X a montré que les conditions optimales du traitement thermique sont : une durée de 30 min à une température de 855 K (Fig. 1). Pour une température inférieure la cristallisation des couches est assez faible et, au delà de cette température, il n'y a pas d'évolution notable de la cristallisation.

De même pour la durée, si l'intensité des raies augmente avec le temps de recuit jusqu'à une durée de 30 min, au delà il y a stagnation.

La Fig. 1 montre le diagramme de diffraction de rayons X d'un film de 1 μm d'épaisseur. Outre les raies de diffraction attendues du CuAlSe_2 (fiche JCPDS n° 44-1269), d'autres raies sont présentes. Celles ci correspondent à la phase binaire $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}_x$ (fiche JCPDS n° 6-680). Toutefois, il est connu qu'il est facile de s'affranchir de cette phase en traitant l'échantillon dans une solution de KCN (0,1 mol/l). Après un traitement de

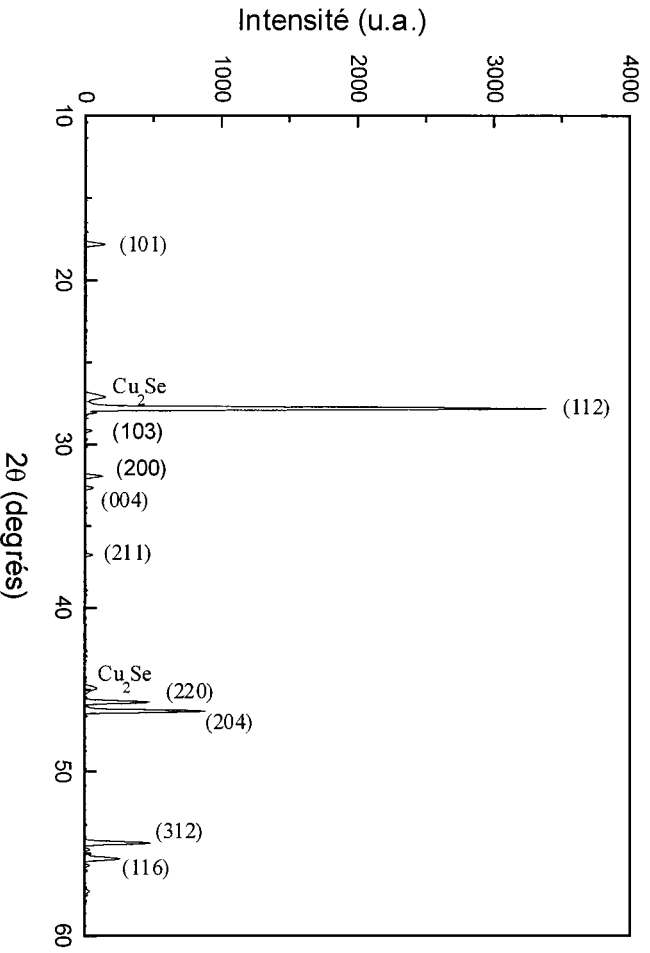


Fig. 1. Diagramme de diffraction de rayons X d'une couche de CuAlSe_2 avant traitement chimique

3 min, le binaire a disparu seul le CuAlSe_2 orienté suivant la direction (112) est présent sur le spectre. Cette orientation préférentielle est classique dans ces composés ternaires à structure chalcopyrite [1]. On peut noter la présence des faibles réflexions (101), (103), (211) et des doublets (220)/(204) et (312)/(116) typiques de cette structure.

Ces résultats prouvent l'obtention du ternaire chalcopyrite CuAlSe_2 sous forme de couches minces polycristallines. Cependant, l'étude par microanalyse présentée ci-dessus nous a montré l'obligation d'améliorer notre technique.

3.2 Optimisation des conditions de dépôt

L'étude par microanalyse d'une couche obtenue après dépôt tel que décrit ci-dessus, nous a montré que celle-ci, après traitement de KCN, était non seulement excédentaire en aluminium mais que de plus il pouvait y avoir jusqu'à 50% atomique d'oxygène.

La formation d'alumine lors de l'obtention de CuAlSe_2 découle essentiellement des conditions de dépôt des feuillets d'aluminium et du recuit des films en moindre mesure. Des mesures effectuées avant et après le traitement thermique ont montré que cette étape du processus entraînait une variation du pourcentage atomique relatif de l'oxygène inférieure ou égale à 1%, et donc négligeable dans le domaine de précision de la technique de mesure utilisée.

Il est connu depuis longtemps que, même sous vide, l'aluminium lors de son évaporation est systématiquement partiellement oxydé.

Usuellement, l'aluminium est déposé par évaporation sous vide, technique exigeant à la fois un très bon vide et de grande vitesse de dépôt pour éviter l'oxydation et une éventuelle contamination [7 à 15].

Kim et al. [6] ont étudié la formation de cet oxyde en surface et en profondeur à l'aide de la spectroscopie XPS en découpant à l'aide d'ions d'argon des films d'aluminium déposés sous des pressions et à des vitesses différentes. Ceci leur a permis d'établir une méthode de prédiction des taux de formation d'oxyde durant le dépôt à partir de deux paramètres à savoir:

- la pression partielle d'oxygène présente lors du dépôt,
- la vitesse de dépôt de l'aluminium.

Le rapport de la pression d'oxygène à cette vitesse de dépôt est un critère significatif pour déterminer le degré d'oxydation partiel de l'aluminium déposé. De plus, les mêmes auteurs ont montré que 6 s après la fin du dépôt d'aluminium, une monocouche d'oxyde est déjà formée à la surface du film.

Ainsi, pour minimiser, voire même éviter, l'oxydation de nos couches, l'optimisation des paramètres de dépôt s'est avérée indispensable.

En effet, lors du dépôt des feuillets, le vide régnant à l'intérieur de l'enceinte de dépôt (10^{-4} Pa) est insuffisant pour éviter toute oxydation de l'aluminium. Comme le montrent les travaux de Kim et al. [6], cette insuffisance peut être compensée par la vitesse de dépôt de l'aluminium et un temps très bref s'écoulant entre l'achèvement de chaque feuillet d'aluminium et le recouvrement de celui-ci par le cuivre ou le sélénium, pour éviter la formation d'une couche d'oxyde en surface du feuillet d'aluminium. En effet, nos premières couches étaient évaporées sous un vide de 10^{-4} Pa, les feuillets d'aluminium étaient déposés à la vitesse de 0,2 nm/s et le feuillet suivant était déposé plus de 1 min plus tard. Suivant les travaux de Kim et al. [6], le fait de multiplier par cinq la vitesse de dépôt de l'aluminium et de le recouvrir immédiatement d'un autre

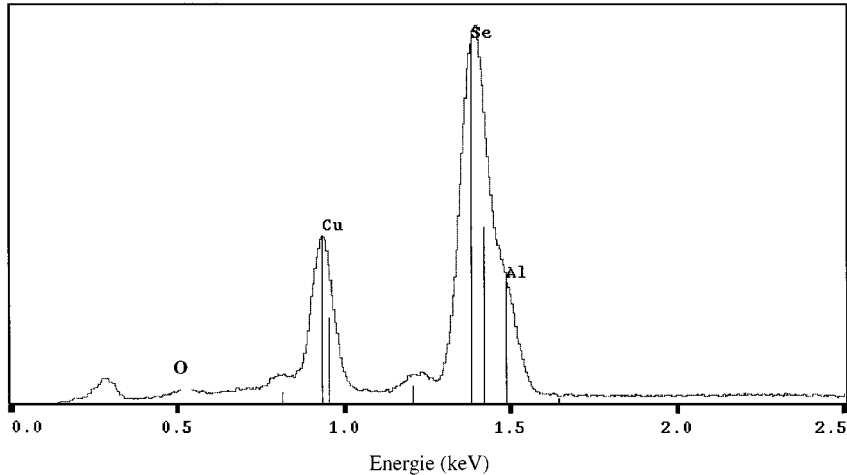


Fig. 2. Spectre de microanalyse d'une couche de CuAlSe_2 traitée dans KCN après optimisation des conditions de dépôt

feuillelet pour éviter son oxydation, nous a permis de diminuer le pourcentage atomique relatif à moins de 5%, résultat corroborant la méthode de prédiction du taux de formation d'oxyde établie par Kim et al. [6].

La contamination des couches en oxygène peut être poursuivie lors du traitement thermique des échantillons, l'argon (classe B) utilisé n'étant pas totalement exempt d'oxygène et de vapeur d'eau, la pression de sélénium diminuant tout au long du recuit, lors de la phase de recuit une oxydation partielle peut résulter, seul inconvénient de la structure de dépôt précitée. Néanmoins ce problème est surmontable; en effet, l'épaisseur de ce feuillelet d'aluminium constituera un paramètre de contrôle primordial.

Ainsi pour des épaisseurs de ce feuillelet inférieures à 7 nm, pour des films d'épaisseurs totale inférieures à 2 μm et pour des vitesses de dépôt supérieures à 1 nm/s, nous avons pu après un recuit de 30 min obtenir des couches minces de CuAlSe_2 présentant des taux d'oxygène inférieurs à 5% (Fig. 2).

3.3 Propriétés des couches de CuAlSe_2 après optimisation des conditions de dépôt

Après l'optimisation des conditions expérimentales de dépôt et de synthèse des couches, nous avons procédé à une caractérisation plus approfondie des couches ne contenant que 5% ou moins d'oxygène. Le diagramme de rayons X est représenté (Fig. 3). Les paramètres de maille calculés à partir de ce diagramme sont $a = 0,5607$ nm et $c = 1,0986$ nm avec une distorsion tétragonale de 1,96 en parfait accord avec les résultats déjà trouvés par différents auteurs.

Le bon état de cristallisation des couches est confirmé par la visualisation par microscopie électronique à balayage (Fig. 4). Des grains γ sont clairement visibles de dimension de l'ordre de 0,6 μm .

La microanalyse montre non seulement que la quantité d'oxygène présente dans les couches a été considérablement diminuée mais que, de plus, les couches sont proches

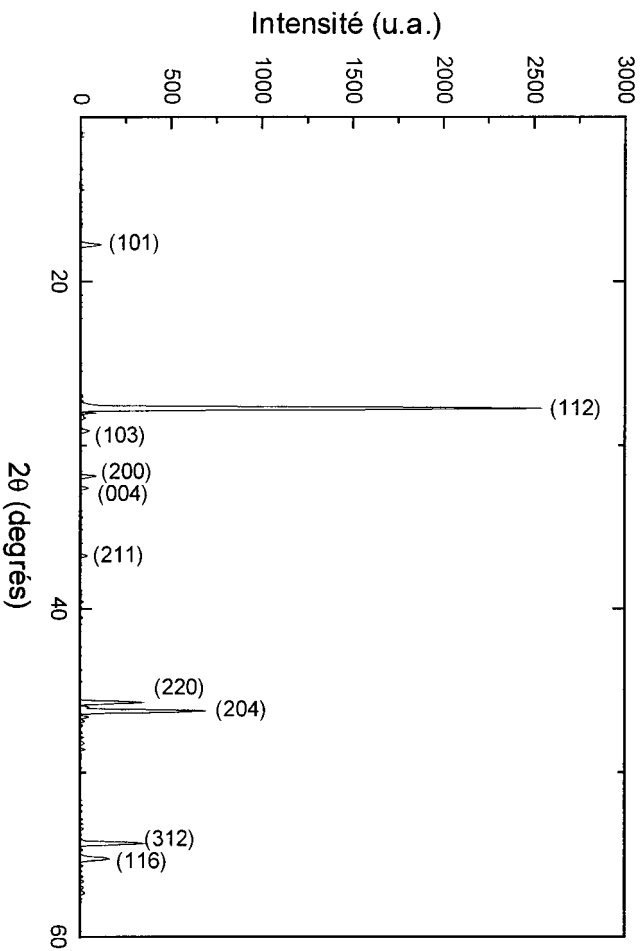


Fig. 3. Diagramme de diffraction de rayons X d'une couche de CuAlSe_2 traitée dans KCN après optimisation des conditions de dépôt

de la stoechiométrie (Fig. 2) soit, en moyenne atomique: Cu 24%, Al 27%, Se 44%, O 5% (la quantité d'oxygène est évaluée grâce au pic située à 0,52 keV (raie K)).

Le léger excès d'aluminium peut s'expliquer par la présence même en faible quantité d'oxygène. Les deux éléments réagissent pour donner quelques traces d'alumine dans les couches.

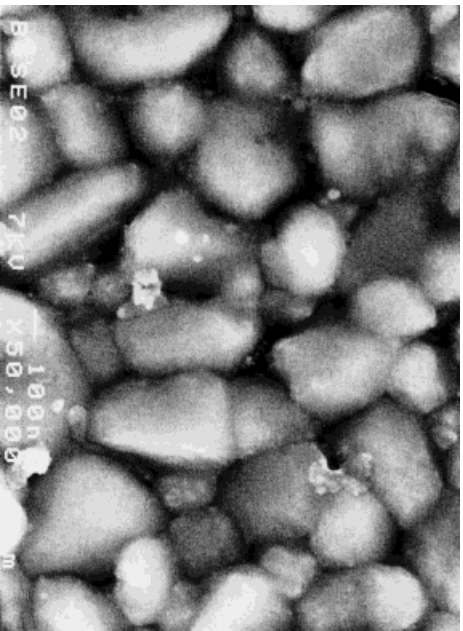


Fig. 4. Visualisation de la structure granulaire des couches de CuAlSe_2

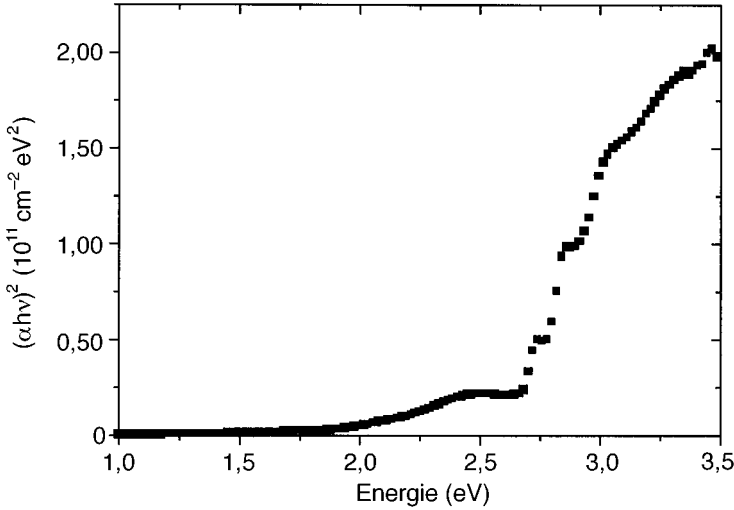


Fig. 5. $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$

Le coefficient d'absorption optique α du CuAlSe₂ a été déduit de deux courbes de transmission relatives à deux couches d'épaisseurs différentes suivant la relation :

$$\alpha = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right)$$

avec T la transmission et t l'épaisseur.

Ainsi obtenu, le coefficient d'absorption optique a permis d'estimer la valeur de la bande interdite sachant qu'il s'agit d'un matériau à bande interdite directe E_g la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ permet d'estimer E_g à 2,67 eV (Fig. 5). Ceci confirme la bonne qualité des couches de CuAlSe₂, puisque cette valeur est celle mesurée dans les monocristaux [2].

4. Conclusion

Des couches minces polycristallines de CuAlSe₂ cristallisées dans la structure chalcopyrite ont été obtenues par recuit à 855 K pendant 1/2 h sous flux d'argon de feuillets superposés Cu/Al/Se/Al... Notre étude montre que s'il est difficile d'éviter toute oxydation de l'aluminium lors du dépôt, il est possible de la minimiser et d'obtenir ainsi des couches de bonne pureté dont les propriétés sont prometteuses pour leur utilisation comme couche tampon dans des cellules solaires.

Il est par ailleurs notable qu'un simple diagramme de diffraction ne permet de mettre en évidence que la phase cristallisée du CuAlSe₂, à l'exclusion de l'alumine amorphe, ceci malgré la présence de 40% d'oxygène. Il est donc nécessaire lorsque l'on travaille sur des composés en couches minces contenant de l'aluminium de contrôler leur éventuelle contamination en oxygène avant de pousser plus loin leur investigation.

Remerciements à Mr. L. Assman pour les mesures de diffraction des rayons X et de spectroscopie de photoélectrons et à Mr. A. Barreau pour la réalisation de l'étude par

microscopie à balayage ainsi qu'à Mr Leray pour la réalisation des mesures de densité optique. Ce travail a été soutenu financièrement par le Fond International de Coopération Universitaire FICU (AUPELF-UREF, agence francophone pour l'enseignement supérieur et la recherche).

Bibliographie

- [1] 10th Internat. Conf. Ternary and Multinary Compounds, Stuttgart (Allemagne) 1995.
- [2] S. CHICHIBU, A. IWAI, S. MATSUMOTO et H. HIGUCHI, *J. Cryst. Growth* **126**, 635 (1993).
- [3] S. CHICHIBU, S. SHIRAKATA, S. ISOMURA, Y. HARADA, M. UCHIDAAND, S. MATSUMOTO et H. HIGUCHI, *J. Appl. Phys.* **77**, 1225 (1995).
- [4] S. SHIRAKATA et S. CHICHIBU, *J. Appl. Phys.* **79**, 2043 (1996).
- [5] Y. MORITA et T. NARUSAWA, *J. Cryst. Growth* **115**, 881 (1991).
- [6] J. KIM, J.J. WEIMER, M. ZUKIC et D.G. TORR, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 3062 (1994).
- [7] W.N. HONEYMAN, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 1935 (1969).
- [8] E.T. HUTCHESON, G. HASS et J.K. COULTER, *Opt. Commun.* **3**, 213 (1971).
- [9] G. HASS, *J. Opt. Soc. Amer.* **45**, 945 (1955).
- [10] P.H. BERNING, G. HASS et R.P. MADDEN, *J. Opt. Soc. Amer.* **50**, 586 (1960).
- [11] R.P. MADDEN et L.R. CANFIELD, *J. Opt. Soc. Amer.* **51**, 838 (1961).
- [12] R.W. FANE et W.E.J. NEAL, *J. Opt. Soc. Amer.* **60**, 790 (1970).
- [13] J. SHEWCHUN et E.C. ROWE, *J. Appl. Phys.* **41**, 4128 (1970).
- [14] J.H. HALFORD, F.K. CHIN et J.E. NORMAN, *J. Opt. Soc. Amer.* **63**, 786 (1973).
- [15] I.N. SHKLYARESKII et R.G. YAROVAYA, *Optika i Spektroskopiya* **14**, 130 (1963).