

ESTUDIO ESTRUCTURAL DE SEMICONDUCTORES USADOS EN APLICACIONES FOTOVOLTAICAS

STRUCTURAL STUDY OF SEMICONDUCTORS FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS

Fredy Mesa¹, Anderson Dussan², Beynor A. Paez-Sierra³

¹Unidad de Estudios Universitarios, Universidad del Rosario, Cra. 24 N°63c-69, Bogotá, Colombia.

²Departamento de Física, Grupo de Materiales Nanoestructurados, Universidad Nacional de Colombia, Cra. 30 N° 45-03, Bogotá Colombia.

³Grupo de Películas Delgadas y Nanofotónica, Pontificia Universidad Javeriana, Cra. 7 N° 40-08, Bogotá-Colombia

(Recibido: Mayo/2014. Aceptado: Junio/2014)

Resumen

Se presenta un estudio de las propiedades estructurales de los semiconductores Bi_2S_3 , SnS , SnS_2 , SnS:Bi , Cu_3BiS_3 y Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) usados como capa absorbente en dispositivos optoelectrónicos. Todas las muestras fueron crecidas por procesos de co-evaporación de sus especies metálicas sobre sustratos de vidrio. El efecto de las condiciones de preparación sobre las propiedades estructurales y composición química han sido analizados y obtenidos a partir de difracción de rayos-X (XRD) y espectroscopia de electrones Auger (AES). Los resultados revelan que todos los compuestos crecen con estructura ortorrómbica, a diferencia del SnS_2 y el CIGS, que crecen con estructura hexagonal y tetragonal, respectivamente. Los resultados composicionales revelaron que a partir de la deconvolución de sus picos se encontraron fases asociadas a Cu_2Se y In_2Se_3 .

Palabras Clave: Semiconductores, DRX, celdas solares, estructura cristalina

Abstract

We present a study of the structural properties of Bi_2S_3 , SnS , SnS_2 , SnS:Bi , Cu_3BiS_3 and Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) semiconductor

compounds used as absorber layer in optoelectronic devices. The samples were grown by co-evaporation processes of the metallic species on glass substrates. The effect of preparation conditions on the structural properties and chemical composition has been analyzed and made from X-ray diffraction (XRD) and Auger electron spectroscopy (AES) measurements. The results show that all compounds grow with orthorhombic structure, unlike the SnS_2 and CIGS growing hexagonal and tetragonal structure, respectively. The compositional results showed that after the deconvolution of peaks associated phases Cu_2Se and In_2Se_3 were found.

Keywords: Semiconductors, XRD, solar cells, crystalline structure

Introducción

En la actualidad, muchos de los compuestos de los grupos IV-VI, V-VI y I-III-VI₂ han tomado gran importancia por sus grandes aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y en la manufactura de celdas solares [1,2]. Un direccionamiento mundial a centrado todas sus investigaciones en la producción de nuevos materiales que puedan ser usados para la generación de energía eléctrica, como lo son Bi_2S_3 , SnS , SnS_2 , SnS:Bi , Cu_3BiS_3 y Cu(In,Ga)Se_2 ; compuestos que pueden ser utilizados como capa absorbente en la fabricación de celdas solares con tecnología de película delgada.

Dichos compuestos semiconductores deben tener propiedades tanto estructurales, ópticas como eléctricas, adecuadas para poder incrementar la eficiencia de un dispositivo. Por tal motivo, el estudio de dichas propiedades se ha hecho necesario. Muchos de estos compuestos han sido crecidos por diferentes métodos como lo son deposición física por vapor (PVD), baño químico (CBD), sputtering D.C. magnetron, electro-deposición [3-5], que de acuerdo al método de deposición usado hay un cambio sustancial en las propiedades estructurales; por eso el gran interés en estudiarlas.

En este trabajo se presenta un estudio de las propiedades estructurales de materiales semiconductores de Bi_2S_3 , SnS , SnS_2 , SnS:Bi , Cu_3BiS_3 y Cu(In,Ga)Se_2 , compuestos los cuales son usados como capa absorbente en celdas solares. Adicionalmente, se presenta un análisis detallado de la composición química de algunos de los compuestos, permitiendo establecer la aparición de fases secundarias de las aleaciones a partir de medidas de XPS y análisis Auger.

Materiales y Métodos

Las muestras semiconductoras de Bi_2S_3 , SnS , SnS_2 , SnS:Bi , Cu_3BiS_3 y Cu(In,Ga)Se_2 fueron crecidas por co-evaporación de los precursores sobre un sustrato de vidrio tipo *Soda-lime*. El sistema de deposición está constituido por una cámara de evaporación conectada a un sistema de vacío que permite obtener una presión base de 10^{-5} Torr., dos crisoles de evaporación (para (Sn, Cu, Bi, In) y (S, Se) respectivamente) y un monitor de espesores (Maxtec TM-400) con cristal de cuarzo como sensor que es usado para medir la rata de deposición de la especie evaporadas. La composición química de todas las películas es regulada mediante un control de temperatura de sustrato (temperatura de sulfurización o selenización) y de la relación de masa evaporada de las especies metálicas respecto de la de S o Se [6].

Para las muestras de Bi_2S_3 se mantuvo constante la temperatura de evaporación de S en 110°C , la rata de evaporación de Bi en $1.0 \text{ \AA/s}$ y la temperatura de sustrato a 300°C y se varió la relación de la masa de S respecto de la masa de Bi, $m_S / (m_S + m_{\text{Bi}}) \times 100$.

En muestras de SnS y SnS_2 se depositó una capa de delgada de estaño por evaporación, a través de un proceso de calentamiento de esta en presencia de azufre a temperaturas en el rango de 200 a 400°C (sulfurización). Las películas de SnS fueron crecidas usando una temperatura de sulfurización de 400°C , mientras que las películas de SnS_2 se crecieron a temperaturas de sulfurización de 200°C . Posterior a la deposición, las muestras fueron sometidas a un recocido durante 20 minutos en atmósfera de S, para optimizar la composición química.

Para la deposición de las películas delgadas de Cu_3BiS_3 se usó un procedimiento que incluye dos etapas. En la primera etapa la capa de Bi_2S_3 es crecida por la evaporación simultánea del Bi y el S a temperaturas de 300°C . Durante esta etapa la velocidad de deposición del Bi se mantuvo alrededor de $1.5 \text{ \AA/s}$. En la segunda etapa el Cu_3BiS_3 es formado evaporando el Cu en un ambiente de S sobre la capa de Bi_2S_3 , reaccionando químicamente y dando la formación al compuesto.

Finalmente, para las muestras de CIGS se incluye un procedimiento en tres etapas: en la primera etapa es crecida la capa de $(\text{In,Ga})_x\text{Se}_y$, durante esta etapa se mantiene el flujo de Se en $16 \text{ \AA/s}$ y el flujo de In+Ga con un valor cercano a $3 \text{ \AA/s}$. La temperatura de sustrato en esta etapa es de 300°C . En la segunda etapa la temperatura de sustrato es elevada a 600°C y el Cu es evaporado en un ambiente de Se. En la tercera etapa, un porcentaje cercano

al 10% de In y Ga es evaporado en ambiente de Se debido a las vacancias de Cu mejorando la estequiometría de las películas de CIGS.

Las muestras de semiconductoras fueron caracterizadas a través de patrones de difracción de rayos X utilizando el difractómetro de Rayos X PolicristalX'Pert Pro de PANalytical, equipado con una fuente de Cu-K α : 1,540598 Å, a una diferencia de potencial de 40 kV, una corriente de 40 mA y un detector X'Celerator. El software empleado para el cotejo de las muestras fue el PowerCell por medio de refinamiento Rietveld. Las medidas de AES y XPS fueron realizadas usando un sistema Perkin-Elmer PHI 560 ESCA/SAM. Para las medidas de XPS el equipo fue calibrado usando las líneas de Cu 2p $_{3/2}$ (932.4 eV) y Cu 3p $_{3/2}$ (74.9 eV). La calibración de la energía de enlace fue realizada sobre el C 1s en 284.6 eV.

Resultados y Discusión

Las propiedades estructurales del compuesto binario sulfuro de bismuto depositado por co-evaporación de sus precursores fueron estudiadas a través de medidas de DRX y simulación teórica de los difractogramas. Se encontró que en el rango estudiado, este compuesto crece siempre en la fase Bi $_2$ S $_3$ y estructura cristalina ortorrómbica tipo “*Bismuthinite*”, independientemente de los parámetros usados. En la figura 1 se compara un difractograma experimental típico de las películas delgadas de Bi $_2$ S $_3$ preparadas con el difractograma obtenido mediante simulación teórica; un diagrama de la estructura cristalina en que este compuesto crece es también incluido. Se observa también, que el Bi $_2$ S $_3$ no crece con orientación preferencial definida.

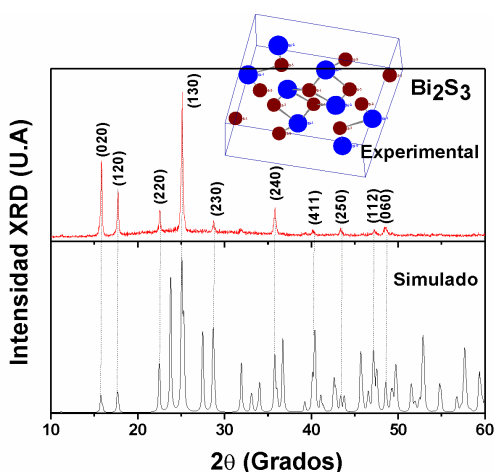


FIGURA 1. Comparación del espectro típico de difracción de rayos X y estructura cristalina de las películas delgadas de Bi $_2$ S $_3$

Las constantes de red obtenidas para el Bi_2S_3 son $a = 11.115 \text{ \AA}$, $b = 11.250 \text{ \AA}$, $c = 3.970 \text{ \AA}$, respectivamente; estas fueron determinadas a partir de la simulación teórica del espectro experimental teniendo en cuenta el refinamiento de Rietveld. Estos valores concuerdan con los reportados en base de datos PDF (carta # 65-2435).

En la figura 2 se muestran los difractogramas realizados con películas delgadas de Bi_2S_3 depositadas variando la relación de masa evaporada del Bi respecto a la masa de S y la temperatura de síntesis. Estos difractogramas se comparan a su vez con un difractograma simulado para la fase Bi_2S_3 con estructura *Bismuthinite*. Se puede observar en la figura 2 que la variación tanto el contenido de Bi presente en las muestras, como la temperatura de síntesis, no induce cambios ni en la fase ni en su estructura cristalina. Sin embargo, se observa que para muestras muy delgadas (con $m_{\text{Bi}} = 0.03 \text{ g}$), presentan una mayor orientación preferencial definida en los planos (020) y (130), respectivamente, que a diferencia de las muestras con $m_{\text{Bi}} = 0.12 \text{ g}$ se evidencia un crecimiento en la orientación preferencial en el plano (230). También se puede observar en la figura 2-b que para muestras crecidas con temperaturas entre $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y $300 \text{ }^\circ\text{C}$, la intensidad de estos planos varía, presentando un comportamiento similar cuando se modifica la relación de masas de Bi. Esta disminución en las intensidades de los planos y la desaparición de algunos de ellos, muestran que el plano de orientación preferencial independiente de las condiciones de síntesis es el plano (130); esto indica que en este plano de crecimiento la energía del cristal se minimiza favoreciendo su formación.

Por otra parte, el SnS y SnS_2 también ha sido utilizado en aplicaciones optoelectrónicas. Estas películas delgadas de sulfuro de estaño fueron caracterizadas propósito de estudiar el efecto de la fase sobre la estructura cristalina y los parámetros de red. Los resultados mostraron que este tipo de compuesto crece en diferentes fases estables y en mezclas de fases y que los parámetros de síntesis afectan la fase en que el compuesto crece; sin embargo siempre es posible encontrar condiciones de síntesis que den lugar a muestras que contienen solo la fase SnS o la fase SnS_2 . En la figura 3 se muestran espectros típicos de DRX, obtenidos para las muestras de SnS y SnS_2 respectivamente. El análisis de los difractogramas reveló que las películas de SnS crecen con estructura ortorrómbica cuyas constantes de red son $a = 4.101 \text{ \AA}$, $b = 11.205 \text{ \AA}$ y $c = 3.861 \text{ \AA}$ respectivamente. Por el contrario, las películas de SnS_2 crecen con estructura hexagonal y constantes de red $a = 3.656 \text{ \AA}$ y $c = 5.877 \text{ \AA}$, respectivamente.

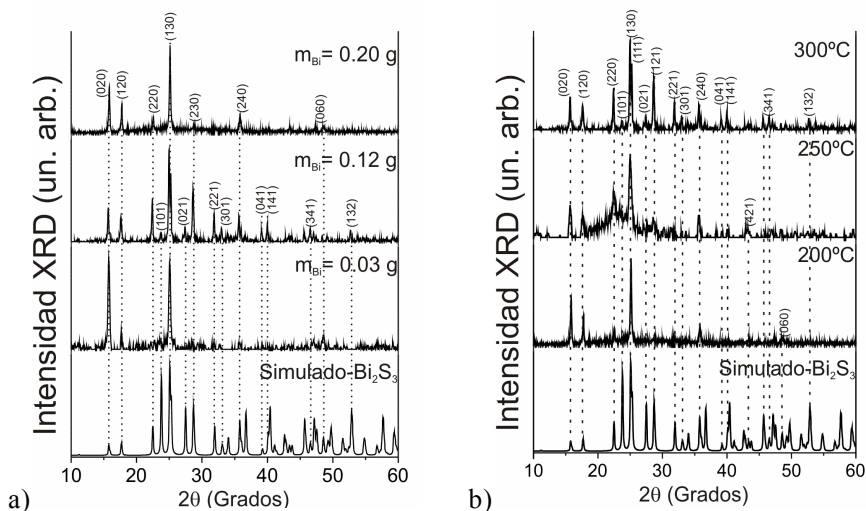


FIGURA 2. Difractogramas de películas delgadas de Bi_2S_3 variando a) relación de masa de Bi respecto del y S b) temperatura síntesis

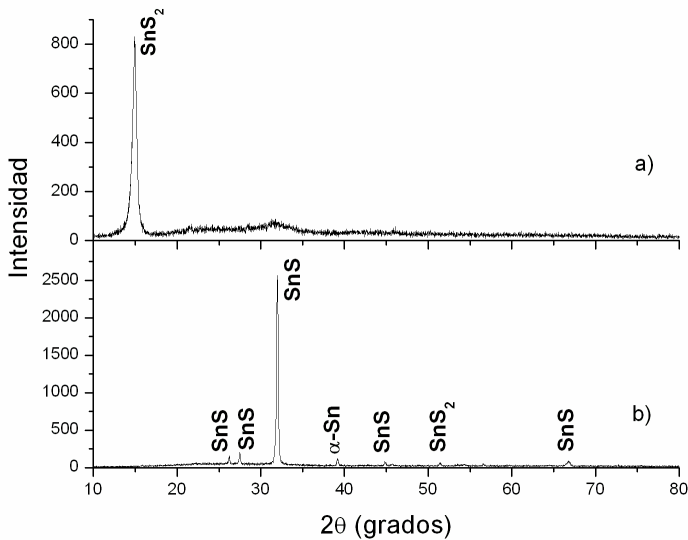


FIGURA 3. Espectros de difracción de rayos-x correspondientes a muestras de: a) SnS_2 y b) SnS

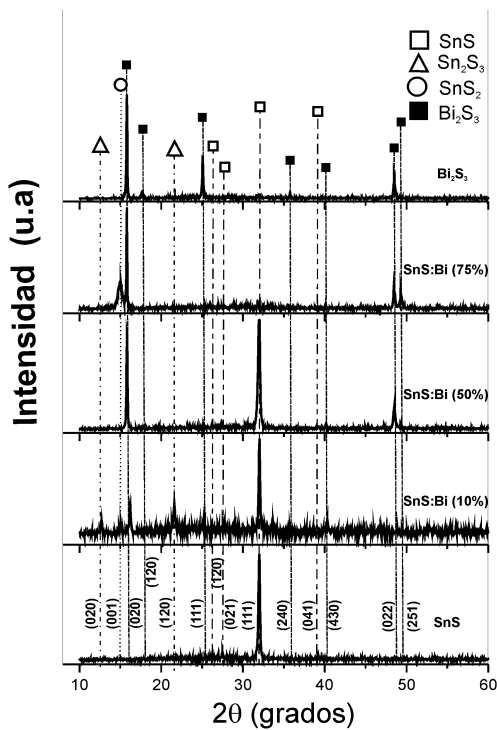


FIGURA 4. Difractogramas de películas delgadas de SnS variando la concentración de dopado de Bi

TABLA 1. Estructura y fase determinadas en películas delgadas de SnS:Bi

Cont. Bi (%)	fase	Estructura	Constante de red (Å)		
			a	b	c
0	SnS	Ortorrómbica	4.101	11.205	3.861
	Bi ₂ S ₃	Ortorrómbica	11.115	11.180	4.021
<50	SnS	Ortorrómbica	4.101	11.205	3.861
	Sn ₂ S ₃	Ortorrómbica	8.852	13.970	3.770
	Bi ₂ S ₃	Ortorrómbica	11.115	11.180	4.021
≥50%	SnS	Ortorrómbica	4.101	11.205	3.861
	SnS ₂	Hexagonal	3.656	3.656	5.877
100	Bi ₂ S ₃	Ortorrómbica	11.115	11.180	4.021

Adicionalmente, con la incorporación de Bi a la estructura del SnS, se realizó un estudio para observar el efecto del contenido de Bi sobre la fase y la estructura cristalina de las películas de SnS. Los resultados son presentados en la figura 4 y en la tabla 1. Se puede observar que a medida que incrementa la relación de masas $x = [m_{Bi}/m_{(Bi+Sn)}] \times 100$, aparecen en las muestras una mezcla de fases de SnS, Sn_2S_3 , SnS_2 y Bi_2S_3 , fases que afectan tanto las propiedades ópticas como eléctricas.

La composición elemental y el estado de oxidación de las películas delgadas de Cu_3BiS_3 fue determinado a través de medidas con AES (Auger Electron Spectroscopy) y XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) realizadas en la superficie y en perfil de profundidad, para establecer la homogeneidad en composición química en el volumen de las muestras y establecer la presencia de fases secundarias [7]. En la figura 5 se presentan espectros Auger diferenciales, realizados a películas delgadas de Cu_3BiS_3 depositadas variando la relación $m_{Cu}/(m_{Cu}+m_{Bi})$ entre 0.43 y 0.49. Los resultados permiten identificar la presencia de los elementos que componen el Cu_3BiS_3 , adicionalmente se tiene la presencia de C en la superficie de una de las muestras analizadas, indicando que el proceso de limpieza superficial practicado antes de realizar las medidas de AES, no eliminó completamente la contaminación superficial con C en esta muestra.

Se puede destacar que en general las películas delgadas de Cu_3BiS_3 son homogéneas en composición química a lo largo de todo el volumen. A partir de estos resultados, también puede establecerse, que independiente de la relación de masas $m_{Cu}/(m_{Cu}+m_{Bi})$ usada en la síntesis de las muestras, la composición

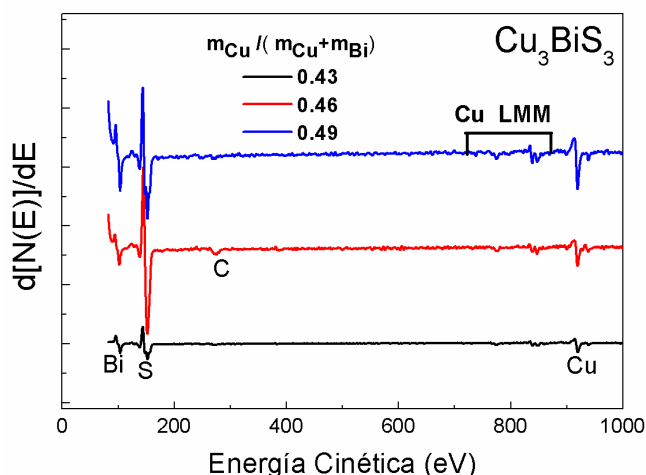


FIGURA 5. Espectros Auger diferenciales correspondientes a muestras de Cu_3BiS_3 depositadas variando la relación $m_{Cu}/(m_{Cu}+m_{Bi})$ entre 0.43 y 0.49.

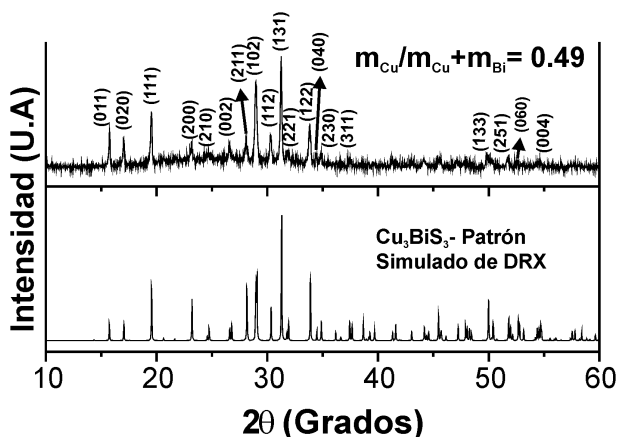


FIGURA 6. Espectro típico de DRX en películas delgadas de Cu_3BiS_3 depositadas con una relación $m_{\text{Cu}}/(m_{\text{Cu}}+m_{\text{Bi}})$ de 0.46

atómica de las películas de Cu_3BiS_3 es aproximadamente 43% en Cu, 15% en Bi y 42% en S a lo largo de todo el volumen. Sin embargo, en la muestra con menor concentración de Cu $m_{\text{Cu}}/(m_{\text{Cu}}+m_{\text{Bi}}) = 0.43$, se observa que la concentración de Cu disminuye ligeramente en la región cercana a la superficie, probablemente debido a la formación superficial de Cu_3BiS_3 pobre en Cu.

La composición química elemental del Cu_3BiS_3 es aproximadamente la misma independiente de la relación de masas $m_{\text{Cu}}/(m_{\text{Cu}}+m_{\text{Bi}})$ usadas para el crecimiento del compuesto. Sin embargo, se observa en la figura 5, que las intensidades aumentan al aumentar la relación $m_{\text{Cu}}/(m_{\text{Cu}}+m_{\text{Bi}})$, evidenciando una desviación estequiométrica por exceso de Cu al aumentar la relación $m_{\text{Cu}}/(m_{\text{Cu}}+m_{\text{Bi}})$, lo cual da lugar a un aumento en la conductividad eléctrica [8].

Por otra parte, se identificaron transiciones asociadas a: Bi (NOO con energía cinética = 103 eV), S (LLV con energía cinética = 152 eV), C (KLL con energía cinética = 274 eV), y Cu (LMM con energía cinética = 919 eV [9-11]. Las señales observadas en el rango entre 776 y 880 eV son denominadas señales satélites del Cu correspondientes a una energía que se origina por la interacción del hueco con electrones desapareados de los orbitales más externos

Con el fin de determinar las propiedades estructurales de las películas delgadas del Cu_3BiS_3 , se realizaron medidas de DRX. En la figura 6 se presentan estos resultados. A partir de este análisis, se encontró que el Cu_3BiS_3 crece con estructura ortorrómbica tipo *wittichenite*, sin evidenciarse ninguna mezcla de

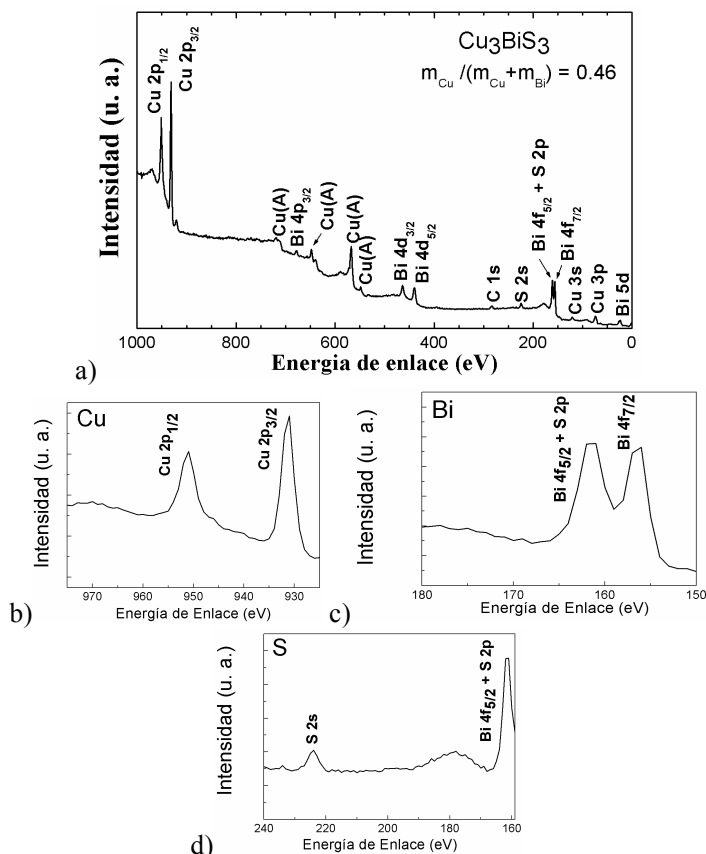


FIGURA 7. Espectro típico de a) XPS y b), c), d) espectro XPS de alta resolución para las transiciones asociadas a: Cu, Bi y S obtenidas con medidas realizadas a películas delgadas de Cu_3BiS_3

fases secundarias. Adicionalmente, los parámetros de red de las muestras fueron determinados a partir de las medidas de DRX y usando el refinamiento de Rietvelt, en donde se encontró que $a = 7.7230 \text{ \AA}$, $b = 10.395 \text{ \AA}$ y $c = 6.716 \text{ \AA}$, respectivamente.

El análisis químico superficial con la técnica XPS fue realizado también a las muestras de Cu_3BiS_3 . En la figura 7 se muestra un espectro XPS típico realizado a una película delgada de Cu_3BiS_3 con una relación de masas igual al 0.46, sometida previamente a un proceso de limpieza superficial mediante erosión con un cañón de iones durante 30 min en una región de $5 \times 5 \text{ mm}$.

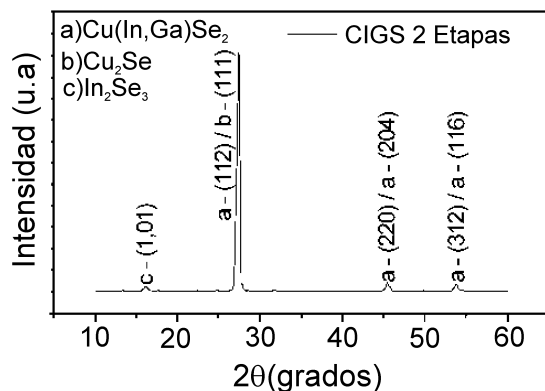


FIGURA 8. Difractograma típico de muestras de CIGS depositadas en 2 etapas

Además del pico asociado a la transición 1s del C en 285 eV, transiciones asociadas al Cu, Bi y S fueron adicionalmente identificadas en el espectro de XPS. La presencia de C es debido a contaminación de las muestras, el cual proveniente del aceite de las bombas usadas para hacer el vacío en la cámara donde se prepararan las muestras. En las medidas de AES también se encontró evidencia de contaminación de las muestras de Cu₃BiS₃ con C.

Se tomaron espectros de alta resolución de los picos de Cu 2p, Bi 4f y S 2p, con el fin de determinar el estado de valencia y la relación atómica (ver figura 7). Los valores observados de las energías de enlace se obtienen de la figura 7 donde se toman los datos cada 0.2 eV. Para los picos de Cu 2p_{3/2} y Cu 2p_{1/2} son 931 y 951 eV, respectivamente, los cuales concuerdan bastante bien con los valores reportados en la literatura para el Cu⁺ [12]; y adicionalmente, existen picos asociados a electrones Auger, cuyas energías son 719, 648, 568 y 548 eV. Los valores de energía de enlace correspondientes al Bi 4f_{5/2} y Bi 4f_{7/2} son 161 y 156 eV respectivamente. El S 2p fue localizado en 161 eV. Realizando un análisis del ancho de los picos y haciendo deconvolución de cada uno de ellos, no se evidenciaron fases secundarias ni estados de oxidación tanto para el Cu, Bi o el S. Esto fue corroborado realizando medidas de DRX en modo de haz rasante (medidas no mostradas aquí).

Una de las capas absorbentes más estudiadas usadas en celdas solares es el Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS), ya que con este compuesto se han obtenido las máximas eficiencias de conversión. Debido al gran interés por conocer sus propiedades el CIGS también fue estudiado por DRX, los resultados son mostrados en la figura 8. Se encontró que las películas delgadas de CIGS crecen con estructura tetragonal tipo calcopirita, sin embargo, para muestras crecidas en 2 etapas se

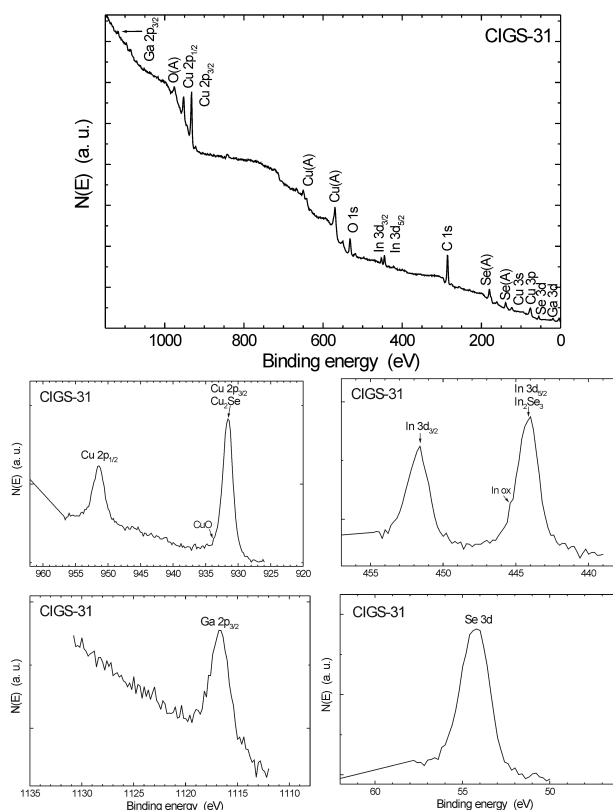


FIGURA 9. a) Curvas de XPS de películas de GIGS y b) regiones de barrido de alta resolución para el Cu 2P_{1/2}, Cu 2P_{3/2}, In 3d_{3/2}, Ga 2P_{3/2} y Se 3d.

evidenció fases adicionales de Cu₂Se y In₂Se₃. Los valores encontrados después del refinamiento para el CIGS son $a = 5.6538 \text{ \AA}$ y $c = 11.0627 \text{ \AA}$, mientras que para la fase de In₂Se₃ se encontró que crece con estructura hexagonal $a = 7.5703$ y $c = 9.4610 \text{ \AA}$, mientras que el Cu₂Se se determinó una estructura cúbica de arista $a = 5.7049 \text{ \AA}$.

En un intento por identificar la presencia de fases secundarias en la superficie del CIGS, se realizaron medidas de XPS. En la figura 9a) se muestra el espectro típico de XPS de las películas depositadas, en donde son identificados los picos de los elementos que la componen. En la figura 9b) se muestra un barrido de alta resolución de los picos asociados al Cu, In, Ga y Se, respectivamente. El espectro de XPS de la figura 9ª fue comparado con las fases de seleniuro de cobre y seleniuro de indio y se encontró que los picos de In 3d_{5/2} (presentando una energía de enlace de 444 eV) corresponde con el In₂Se₃ y el pico de Cu 2P_{3/2} (presentando una energía de enlace de 932 eV), concuerda bastante bien

con el Cu_2Se , indicando la posible presencia de las fases de Cu_2Se y In_2Se_3 sobre la superficie del CIGS. Estos resultados concuerdan bastante bien con los obtenidos por DRX.

Conclusiones

En este trabajo fueron caracterizados semiconductores que tienen un uso en dispositivos optoelectrónicos. Se pudo establecer a partir de la caracterización estructural que los compuestos de SnS , Bi_2S_3 , Cu_3BiS_3 , crecen con una estructura ortorrómbica. Con la incorporación de Bi en la estructura del SnS , la fase SnS_2 es encontrada con una estructura hexagonal. Para el caso de las calcopiritas una estructura tetragonal fue observada. Con medidas de XPS de alta resolución se pudo encontrar fases secundarias tanto de Cu_2Se como de In_2Se_3 , fases que afectan el buen desempeño de las celdas solares. Por tal motivo, la estructura y los parámetros de red pueden determinar la alta eficiencia de un dispositivo, ya que dichos parámetros deben ser afines a las capas que componen los dispositivos fotovoltaicos, y entre mas cercanos sean esos valores de red, menos efectos por atrapamiento de carga y dislocaciones deben presentarse.

Agradecimientos

Agradecimiento especial al grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar de la Universidad Nacional de Colombia por el suministro de las muestras. Este trabajo fue soportado por la Universidad Nacional de Colombia – DIB y la Universidad del Rosario.

Referencias

- [1] K. Takarabe, K. Kawai, S. Minomura, T. Irie, M. Taniguchi, *J. Appl. Phys.* **71**, 441 (1992).
- [2] F. Fan, L. Wu, S. Yu, *Energy Environ. Sci.* **7**, 190 (2014).
- [3] A. Dussan, F. Mesa, G. Gordillo, J. Mater. Sci. **45**, 2403 (2010).
- [4] N. Gerein, J. Haber, *Chem. Mater.* **18**, 6297 (2006).
- [5] V. Saji, S. Lee, C. Lee, *J. Korean Electrochemical Soc.* **14**, 61 (2011).
- [6] F. Mesa, G. Gordillo, C. Calderon, *Thin Solid Films* **518**, 1764 (2010).
- [7] F. Mesa *et al.*, *Beilstein J Nanotechnol.* **3**, 277 (2012).
- [8] M. Kumar, C. Person, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 062109 (2013)
- [9] D. Briggs, M.P. Seah, John WILEY & SONS. Vol. 1, second edition (1993).

- [10] S. Mischler, H.J. Mathieu, D. Landolt, *Surf. Interface Anal.* **11**, 182 (1988).
- [11] D.J. Fabian, E. Kallne, J.C. Fuggle, L.M. Watson, *Phys. Rev. B* **16**, 750 (1977).
- [12] Di Chen, Guozhen Shen, Kaibin Tang, Xianming Liu, Yitai Qian, Guien Zhou, *J. Cryst. Growth* **253**, 512 (2003).