

Análisis SEM y EDAX de películas delgadas de CuInS₂ usadas para celdas solares

P. Bartolo-Pérez^{1,*}, J.L. Peña¹, W. Cauich¹, C. Calderón², G Gordillo², J. Clavijo³

¹CINVESTAV-IPN, Departamento de Física Aplicada, Mérida, Yuc., México

²Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Departamento de Física, Colombia

³Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Departamento de Física, Colombia

*pascual@mda.cinvestav.mx

Introducción

El CuInS₂ (CIS) como capa absorbente es un material promisorio para la fabricación de celdas solares de películas delgadas policristalinas. La sustitución de Se por S evita uno de los pasos más críticos en las celdas solares de CuInSe₂ (CISe), disminuyendo los costos de producción significativamente. Al reemplazar el Se por S se incrementa el gap de energía de 1.1 a 1.5 eV, esto incrementa el voltaje de circuito abierto de la celda. Para este tipo de celdas solares ya se han reportado eficiencias de alrededor del 14% [1], mientras que para sub-módulos la eficiencia está por arriba del 10% [2]. Mas recientemente se ha reportado una eficiencia de 9.7% [3] para una celda solar de 5×5 cm y 7.6% para una celda solar de 125×65 cm [4].

Las celdas solares de CIS presentan alta estabilidad y pueden ser producidas con un consumo de energía baja. La capa absorbente de CIS se puede producir de una manera mucho más reproducible que la de CISe. El dispositivo CIS no es afectado por la autodifusión de Na desde el sustrato de vidrio. Al elegir un exceso de Cu durante el crecimiento se obtiene películas de CIS de alta calidad y estables. Por lo tanto el funcionamiento de la celda no es sensitiva a las variaciones locales de la estequiometría durante el crecimiento. En cambio en las celdas de CISe la estequiometría debe ser controlada cuidadosamente. El **objetivo** de este trabajo es presentar un estudio de la morfología y de la concentración atómica de películas delgadas de CIS, con la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la espectroscopía de rayos por energía dispersiva (EDAX), respectivamente. También se determinó el espesor mediante perfilometría. Con esto se fijarán las condiciones óptimas de crecimiento de películas de CIS para celdas solares.

Metodología

Las películas delgadas de CuInS₂ se crecieron por reacción química de las especies precursoras, que se evaporaron secuencialmente sobre sustratos de vidrio en un proceso de multietapas. Las muestras fueron preparadas variando la cantidad de Cu (ver tabla 1). Las películas fueron preparadas en dos etapas excepto la 24, que fue preparada en tres etapas. Todas fueron recocidas luego de la segunda etapa (*in situ*) en S durante 1 h. Las dos etapas son: primero se evapora In a una razón de 2.3 Å/s durante 20 min, a continuación se evapora Cu a una razón de 1.8 Å/s durante 10 min. Durante las dos etapas se evapora simultáneamente S (con el In y el Cu). Para la tercera etapa (CIS 24) luego de las dos etapas y el recocido en S, se evapora una pequeña cantidad de In (aproximadamente 10% de lo que se

evaporó en la primera etapa). Las mediciones del espesor se realizaron en un equipo Dektak 8 de Veeco. Los análisis SEM y EDAX se realizaron en un equipo SEM XL30 de Philips.

Muestra	Parámetros de crecimiento					Resultados experimentales			
	Masa (g)			T _{sus} (°C)	Etapas	Espesor (Å)	Concentración atómica (%)		
	Cu	In	S				Cu	In	S
CIS15	0.15	0.3	3.0	600	2	10500	27.64	25.89	46.48
CIS17	0.15	0.3	3.0	700	2	9820	28.13	25.82	46.04
CIS21	0.2	0.3	3.0	700	2	11000	32.02	22.87	45.11
CIS22	0.185	0.3	3.0	700	2	11000	29.83	24.21	45.97
CIS24	0.185	0.3	3.0	700	3	10000	27.65	26.19	46.28

Tabla1. Parámetros de crecimiento y resultados experimentales de las películas delgadas de CIS.

Resultados y Discusión

En las figura 1 y 2 se presentan el espesor y el espectro EDAX de la muestra CIS17, respectivamente. En la figura 3 se presentan las imágenes SEM a 20,000X de las películas delgadas CIS. En el análisis químico por EDAX la

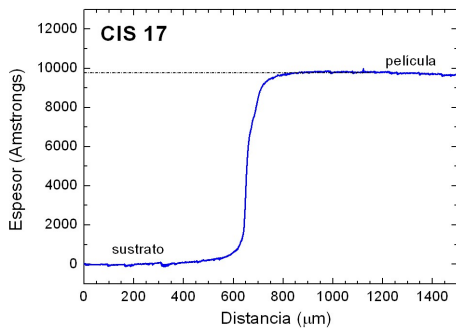


Figura 1. Espesor de la película de CIS 17

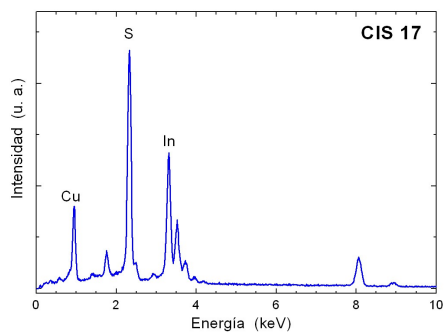


Figura 2. Espectro EDAX de la película de CIS 17

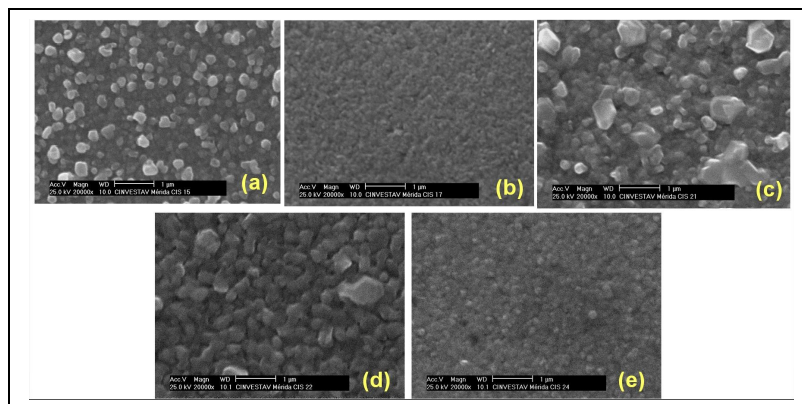


Figura 3. Imágenes SEM a 20,000X de las películas de (a) CIS15, (b) CIS17, (c) CIS21, (d) CIS22 y (e) CIS24.

penetración de los electrones varía de 1-5 μ m para incidencia perpendicular a la muestra. La profundidad de

penetración es dada aproximadamente por $x(\mu m) = \frac{0.1E_0^{1.5}}{\rho}$, donde E_0 es el voltaje de aceleración de los

electrones en keV y ρ es la densidad en g/cm^3 . Por otro lado, Anderson y Hasler obtuvieron una expresión para la

profundidad de los rayos X emitidos $R_{AH} = \frac{(0.064)(E_0^{1.68} - E_C^{1.68})}{\rho}$, donde E_C es la energía (en keV) del pico de

rayos X [5]. Para nuestras películas se determinó que la energía de los electrones adecuada para la excitación es de 20 keV. En la tabla 1 se presentan los resultados experimentales del espesor y de la cuantificación atómica porcentual. Debido a la rugosidad que presenta la superficie, se puede decir que el espesor de todas las películas está entre 1 y 1.1 μ m. Este resultado es un poco mayor (entre el 5 y 10%) del espesor calculado a partir de los espectros de transmitancia de las muestras. En las muestras CIS15 y CIS17 solo se varió la temperatura del sustrato. La muestra CIS17 ($T_{sus} = 700$ °C) presenta una superficie homogénea con tamaños de grano de entre 50 y 100 nm, mientras que la muestra CIS15 ($T_{sus} = 600$ °C) presenta gran diversidad de tamaños de grano que van desde unos 100 nm hasta 0.5 μ m. La composición química de las películas CIS15 y CIS17 es muy similar, como era de esperarse ya que se crecieron con las mismas cantidades de masa. En las películas CIS21 y CIS22 solo se varió el contenido Cu durante el crecimiento, observándose una homogeneidad ligeramente mejor en la película CIS22, con tamaños de grano promedio de 0.5 μ m. La mayor cantidad de Cu (32.02% at.) obtenida con EDAX en la película de CIS21 es consistente con las condiciones iniciales de crecimiento (ver tabla 1). Finalmente, la muestra CIS25 crecida en tres etapas es homogénea con tamaños de grano de unos 100 nm. La ligeramente mayor cantidad de In que presenta la película CIS24 es consistente con las condiciones iniciales de crecimiento, ya que esta se preparó en tres etapas, agregando en esta última etapa un 10% más de In del usado en la primera etapa. Con los resultados preliminares obtenidos, se pueden optimizar las condiciones de crecimiento de películas delgadas de $CuInSe_2$ usadas para la fabricación de celdas solares.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo brindado por CONACYT mediante los proyectos 59998 y 50360-Y. También se agradecen los apoyos técnicos de M. Herrera y Osvaldo Gómez, así como la asistencia secretarial de Lourdes Pinelo.

Referencias

- [1] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, D. Braüning, Sol. Ener. Mat. & Sol. Cells **67** (2001) 159-166.
- [2] Jacobo Álvarez García, Tesis de Doctor en Ciencias Físicas. Facultad de Física, Departamento de Electrónica, Universidad de Barcelona, 2002.
- [3] J. Klaer, I. Luck, A. Boden, R. Klenk, I.G. Perez, R. Scheer, Thin Solid Films **431** (2003) 534-538.
- [4] Nikolaus Meyer, Alexander Meeder, Dieter Schmid, Thin Solid Films **515** (2007) 5979-5984.
- [5] C.A. Anderson, M.H. Hasler, Proc. 4th Intl. Conf. X-ray Optics and Microanalysis, Herman, Paris, p. 310, 1966.

