

# Estudio de la reacción de sulfurización de precursores Cu/In para la formación de capas delgadas policristalinas de $\text{CuInS}_2$ para células solares

B. BARCONES<sup>1</sup>, J. ÁLVAREZ-GARCÍA<sup>1</sup>, L. CALVO-BARRIO<sup>1</sup>, A. PÉREZ-RODRÍGUEZ<sup>1</sup>, A. ROMANO-RODRÍGUEZ<sup>1</sup>,  
J. R. MORANTE<sup>1</sup>, R. SCHEER<sup>2</sup>, R. KLENK<sup>2</sup>, CH. PIETZKER<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Grupo EME. Departamento de Electrónica, Facultad de Física (Universidad de Barcelona)

<sup>2</sup>Hahn-Meitner Institut (Berlín, Alemania)

En este trabajo se presenta un estudio detallado de los procesos implicados en la sulfurización de capas metálicas de Cu-In para la fabricación de células solares de  $\text{CuInS}_2$ . Con este objeto, se ha desarrollado un experimento de sulfurización parcial de las capas, que han sido sometidas posteriormente a un tratamiento de selenización. El estudio de estas estructuras mediante Espectroscopía Raman y Espectroscopía de Electrones Auger (AES) ha permitido conocer algunos de los detalles de la reacción química, en concreto la identificación del frente de crecimiento de la reacción de sulfurización. Paralelamente, se ha desarrollado un sistema experimental que ha hecho posible investigar in-situ la reacción de sulfurización por Espectroscopía Raman, lo cual ha permitido un seguimiento preciso de la evolución estructural del material durante el proceso. Los resultados experimentales demuestran que la reacción de sulfurización se inicia en la superficie de la capa, dando lugar a la formación de  $\text{CuInS}_2$  coexistiendo dos estructuras cristalinas polimórficas (calcopirita y orden catiónico CuAu). Posteriormente la reacción química continúa asistida por la difusión de los metales hacia la superficie, que reaccionan con la atmósfera de azufre, de forma simultánea se produce una transformación de la fase CuAu del compuesto en la estructura calcopirita.

*Palabras clave:*  $\text{CuInS}_2$ , in-situ Raman, calcopirita, orden CuAu

## Study of the sulphurisation reaction of cu/in precursors for thin polycrystalline film $\text{CuInS}_2$ solar cells

The details of the sulphurisation reaction of Cu/In metallic precursors layers for the preparation of  $\text{CuInS}_2$  solar cells have been investigated. For this purpose, we have designed an experiment using a combined sequence of sulphurisation and selenization steps. Analysing the resultant layers by Raman Spectroscopy and Auger Electron Spectroscopy (AES) we could study the details of the chemical reaction. By this method we have been able to identify where the chemical reaction between the metallic species and the reactive atmosphere takes place. Besides, we have developed an experimental system to analyse the sulphurisation process in-situ by Raman spectroscopy. With this system we studied the evolution of the material structure during the sulphurisation process. The experimental results prove that the reaction takes place in the surface, forming in the firsts steps  $\text{CuInS}_2$  in two different structures (chalcopyrite and CuAu ordering). Afterwards, the out-diffusion of the metallic atoms towards the surface allows the reaction between them and the sulphur vapour. Together with the sulphurisation process the improvement of the crystalline quality of the  $\text{CuInS}_2$  forming a chalcopyrite  $\text{CuInS}_2$  layer has been observed.

*key words:*  $\text{CuInS}_2$ , in-situ Raman, chalcopyrite, CuAu ordering

## 1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años, se han estudiado intensamente nuevos materiales y procesos que permitan la obtención de dispositivos fotovoltaicos de gran área y bajo coste. En la actualidad el  $\text{CuInS}_2$ , con una banda prohibida directa de 1.5 eV, se ha convertido en una alternativa interesante para la producción de capas absorbentes fotovoltaicas [1,2], frente a otras opciones más consolidadas en el mercado, tales como el a-Si o el  $\text{CuInSe}_2$ . Uno de los procesos de crecimiento de capas delgadas de  $\text{CuInS}_2$  más utilizado comprende un proceso secuencial consistente en la sulfurización de los precursores metálicos (Cu e In), los cuales son depositados previamente sobre el sustrato mediante pulverización catódica [1]. En este proceso se utiliza un sustrato de vidrio recubierto de una capa de Mo, que actuará como contacto eléctrico posterior en el dispositivo fotovoltaico final. Experimentalmente se ha comprobado que trabajando en condiciones de exceso de Cu se obtiene una mejora substancial en la calidad cristalina de las capas (incremento del tamaño de los cristales y reducción en la densidad de defectos cristalinos), lo que se traduce en una mayor eficiencia del dispositivo final [3]. Este proceso ha permitido obtener células solares con eficiencia superior al 12%, y con una excelente estabilidad. Aún cuando en principio la eficiencia de los dispositivos es aún inferior a la obtenida en células solares con capas absorbentes de  $\text{CuInSe}_2$ , el proceso presenta ventajas potenciales, que están relacionadas con su mayor flexibilidad tecnológica (no es

necesario en este caso ajustar de forma precisa la composición química de los precursores metálicos, siempre que se trabaje en condiciones de exceso de Cu), así como la ausencia de efectos en las capas de  $\text{CuInS}_2$  relacionados con la difusión de Na. No obstante, hasta el momento, el proceso de formación de la capa durante la reacción de sulfurización no es bien conocido.

En este trabajo se aborda un estudio detallado de los procesos de sulfurización de las capas mediante la caracterización de estructuras obtenidas a partir de precursores metálicos ricos en Cu que fueron parcialmente sulfurizados y posteriormente sometidos a un proceso de selenización. Debido a la elevada estabilidad del  $\text{CuInS}_2$  en una atmósfera de Se, los átomos de Se se podrán incorporar a la capa únicamente reaccionando con las especies metálicas disponibles. Por tanto, la distribución de los átomos de Se en las estructuras permitirá determinar la región de las capas en que tiene lugar la reacción de sulfurización. El estudio de estas estructuras se ha realizado fundamentalmente mediante las técnicas de Espectroscopía Raman y Espectroscopía de Electrones Auger (AES), lo que ha permitido analizar de forma precisa las diferentes fases sintetizadas en el proceso. En paralelo, se ha desarrollado un sistema experimental que ha hecho posible investigar in-situ la reacción de sulfurización por Espectroscopía Raman, lo cual ha hecho posible realizar un seguimiento preciso de la evolución de las diferentes fases sintetizadas durante el proceso.

## 2. EXPERIMENTAL

Las capas precursoras metálicas fueron preparadas sobre sustrato de vidrio en el que previamente se había depositado Mo por pulverización catódica. A continuación se depositaron por el mismo método y por este orden una capa de Cu y otra de In. Se deposita mayor cantidad de Cu que de In para obtener una condición inicial rica en Cu siendo la proporción de Cu/In de 1.8. Esta proporción corresponde a las condiciones estándar que se utilizan para la fabricación de células solares [3]. Las muestras se sulfurizaron durante 30 segundos a una temperatura de sustrato de 500 °C en una cámara de vacío en una atmósfera controlada de S usando un proceso térmico rápido (RTP). Tal como hemos reportado previamente [4], en este estadio del proceso las muestras están formadas por una capa superficial sulfurizada –con una composición próxima a la del  $\text{CuInS}_2$  estequiométrico– que se sitúa sobre una región en que se encuentran las especies metálicas que no han tenido aún tiempo de reaccionar. A continuación el proceso se concluyó en un ambiente de Se para completar la reacción de las fases metálicas restantes. Finalmente el exceso de cobre, en forma de CuS y CuSe, fue eliminado mediante un ataque químico en KCN. Las muestras fueron analizadas mediante una microsonda Raman y Espectroscopía Electrónica Auger (AES). Los espectros Raman se midieron con un espectrómetro Jobin-Yvon T64000 acoplado a un microscopio metalográfico Olympus, utilizando como excitación la línea verde (= 514.5 nm) de un láser de  $\text{Ar}^+$ . Las medidas de AES se realizaron utilizando una nanosonda Auger en un sistema de barrido PHI 670. El análisis en función de la profundidad de las capas ha sido realizado mediante la aplicación secuencial de estas dos técnicas en estructuras atacadas a diferentes profundidades mediante bombardeo con un haz de iones de  $\text{Ar}^+$ , de acuerdo con el proceso descrito en [5].

Para el análisis “in-situ” por espectroscopía Raman, se utilizó una cámara de vacío con un ambiente controlado de S. En este caso, el proceso térmico consistió en aumentar la temperatura de forma lineal desde temperatura ambiente hasta 550 °C en 20 minutos y mantener esa temperatura durante 10 minutos. A continuación se dejaron enfriar las muestras hasta temperatura ambiente. Durante el proceso se obtuvo una serie de espectros Raman, que fueron medidos utilizando la configuración macro del espectrómetro, y con la misma fuente de excitación que en el caso anterior. El tiempo de integración de cada espectro fue de 60 segundos.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Experimento sulfurización-selenización.

En la figura 1 se presentan los perfiles AES de composición obtenidos de la muestra sulfurizada y selenizada que ha sido atacada con KCN para eliminar el exceso de Cu, que segrega en forma de CuS y CuSe. Tal y como se ve en la figura, los perfiles de composición indican que en la superficie existe una concentración de Se mayor que la de S, y la relación Se/S disminuye a medida que nos acercamos al sustrato. El análisis combinado Raman/AES en profundidad muestra resultados similares, indicando una acumulación de Se en la superficie. El espectro Raman de estructuras calcopiritas se caracteriza por una banda vibracional dominante correspondiente al modo  $A_1$  del cristal. Este modo corresponde al movimiento anti-fase de los aniones en la red en la dirección cristalográfica X-Y de la estructura tetragonal. Este comportamiento es el que presentan los dos compuestos ternarios  $\text{CuInS}_2$  y  $\text{CuInSe}_2$ . En el caso del compuesto  $\text{CuInS}_2$  el modo dominante  $A_1$  aparece a 290  $\text{cm}^{-1}$  mientras que para el  $\text{CuInSe}_2$  el modo  $A_1$  aparece a 173  $\text{cm}^{-1}$ . En el caso del compuesto cuaternario  $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{2-x})_2$

el modo  $A_1$  presenta un comportamiento bimodal [6,7], de forma que la posición del modo  $A_1^{[S-S]}$  permanece invariable al cambiar la proporción S-Se y la posición del modo  $A_1^{[Se-Se]}$  se desplaza desde 173  $\text{cm}^{-1}$  hasta 205  $\text{cm}^{-1}$  cuando se incorpora azufre. En la figura 2 se presentan los espectros Raman medidos a diferentes profundidades de la capa, que indican que la muestra está formada por una fase cuaternaria  $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{2-x})_2$  no homogénea. En la superficie el espectro está dominado por el modo vibracional  $A_1^{[Se-Se]}$  a la frecuencia de referencia de un monocristal  $\text{CuInSe}_2$ . En los espectros obtenidos a

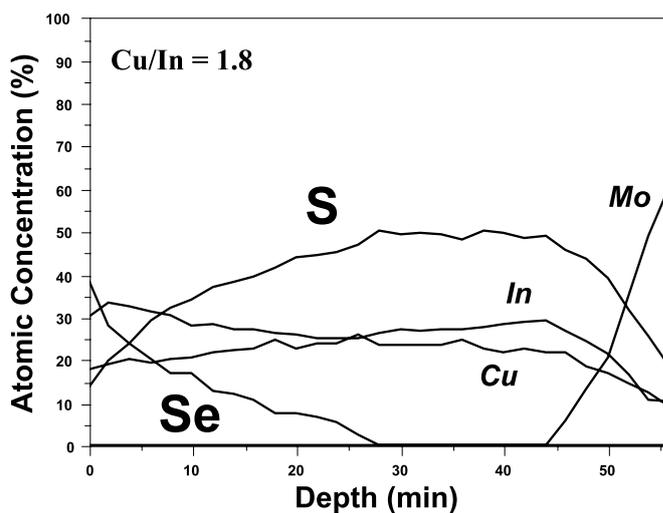


Figura 1. Perfiles AES de composición

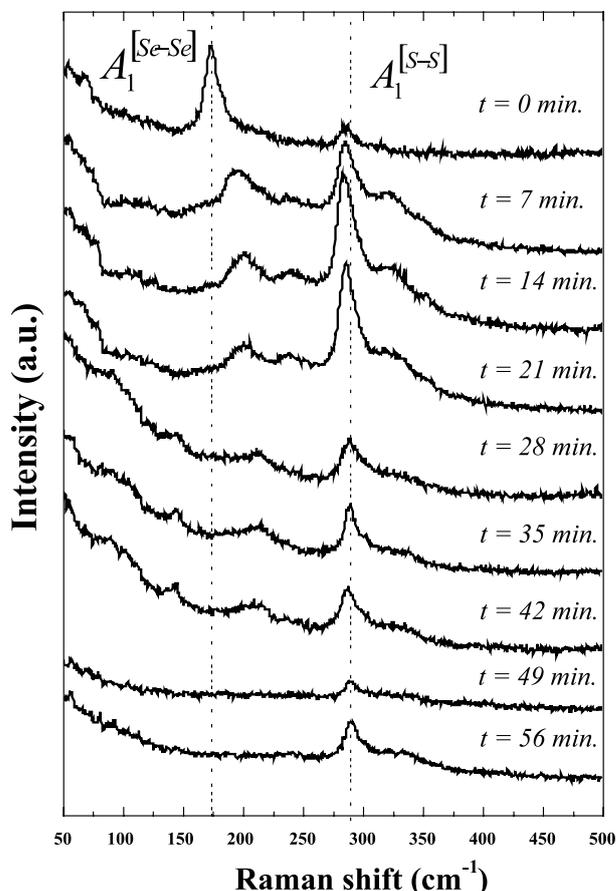


Figura 2. Espectros Raman en diferentes puntos de profundidad. El tiempo indica el tiempo de bombardeo utilizado.

mayor profundidad el modo  $A_1^{[Se-Se]}$  se desplaza hacia frecuencias mayores, mientras que el modo  $A_1^{[S-S]}$  se vuelve más intenso, indicando el aumento de la presencia de azufre en el compuesto cuaternario. Después de 28 minutos de bombardeo de iones  $Ar^+$  el modo  $A_1^{[Se-Se]}$  prácticamente ha desaparecido, indicando que la composición en esta región corresponde a una fase ternaria  $CuInS_2$ .

La acumulación de Se en la superficie se puede explicar asumiendo que el mecanismo que permite la sulfurización de la capa es la difusión de los metales hasta la superficie a través de la fase calcopirita. Los átomos metálicos alcanzan la superficie y reaccionan con la atmósfera de azufre formando  $CuInS_2$ . Cuando esta atmósfera es reemplazada por una de selenio, los metales difunden a través de la fase  $CuInS_2$  y reaccionan con el selenio, lo que determina la nucleación de granos cristalinos de  $CuInSe_2$  sobre la fase  $CuInS_2$ . La presencia de S en estos granos –que se pone de manifiesto por el corrimiento del modo  $A_1^{[Se-Se]}$ – podría ser debido a la presencia de átomos de S residuales en el ambiente de la cámara, o bien a un proceso de interdifusión entre las dos fases presentes en la estructura ( $CuInS_2$  y  $CuInSe_2$ ).

Por otra parte, y tal como se describe en la siguiente sección, durante el proceso de sulfurización también se produce la formación en la superficie de una fase binaria rica en Cu, probablemente  $Cu_2S$ , que permite acomodar el exceso de Cu resultante de la reacción de la formación del  $CuInS_2$ . Esta fase se transforma durante el enfriamiento de la muestra en una capa superficial de CuS que recubre la capa absorbente de  $CuInS_2$ . Esto implica la existencia de dos posibles procesos para la formación del compuesto  $CuInS_2$ : la reacción directa de los átomos de Cu e In en la superficie con el S presente en el ambiente y la reacción de los átomos de In con el  $Cu_2S$  en la interficie entre la capa superficial de  $Cu_2S$  y la capa subyacente de  $CuInS_2$ .

En cualquier caso, los datos experimentales obtenidos indican la existencia de una migración de los átomos metálicos a través de la región intermedia de  $CuInS_2$  en la estructura multicapa  $Cu_2S/CuInS_2/(Cu-In)/Mo$  que evoluciona durante el proceso de sulfurización.

## 4.2. Experimento in-situ.

Para profundizar en el conocimiento de los procesos implicados en la reacción de sulfurización de las capas, el estudio de las estructuras finalizadas ha sido correlacionado con el seguimiento en tiempo real del proceso de sulfurización mediante espectroscopía Raman. Esta técnica es especialmente adecuada para la caracterización microcristalina de las capas de este tipo de compuestos. La estructura termodinámicamente estable a temperatura ambiente de estos compuestos es una estructura calcopirita, pero existen otras estructuras cristalinas que tienen la misma estequiometría y que permiten establecer los mismos enlaces. Estos politipos se pueden obtener mediante una reordenación en la posición de los cationes [8]. La aparición de estas estructuras polimórficas depende de la relación de energías de formación con respecto a la energía de formación de la estructura calcopirita. Tanto para el  $CuInS_2$  como para el  $CuInSe_2$ , la energía de formación de la ordenación catiónica CuAu difiere en tan sólo 2 meV/átomo con respecto a la estructura calcopirita y, por lo tanto, hay una alta probabilidad de formación de dominios CuAu. De hecho la coexistencia de dominios con ambas estructuras ha sido observada experimentalmente [9]. Estos trabajos han permitido también comprobar que la espectroscopía Raman es especialmente adecuada para la observación de estos dominios, que se traduce en la aparición de picos adicionales en los espectros relacionados con el modo  $A_1$  de vibración de la estructura CuAu (que aparece a  $305\text{ cm}^{-1}$  en el caso del  $CuInS_2$ ). Hemos de destacar que la presencia de dominios con ordenación CuAu es concomitante con la degradación de la eficiencia de las células solares fabricadas con estas capas.

En la figura 3 se muestran los espectros Raman obtenidos en diferentes instantes del proceso en el rango  $100\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ , indicados en el esquema insertado en la figura. Resultados previos [4] muestran que después de depositar los dos metales éstos reaccionan dando lugar a una estructura bicapa, la capa superior compuesta por  $CuIn_2$ , quedando en la capa inferior el exceso de Cu. Durante las medidas in-situ no se observa ninguna señal hasta una temperatura de  $150\text{ }^\circ\text{C}$  (espectro b), indicando que hasta este momento las fases metálicas no han reaccionado con la atmósfera de azufre. En este punto el espectro muestra los modos vibracionales dominantes de tres fases. A bajas frecuencias se observan dos bandas a  $290\text{ cm}^{-1}$  y  $305\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente, que corresponden al modo  $A_1$  de las estructuras calcopirita y CuAu del  $CuInS_2$ , respectivamente. A altas frecuencias también observamos una banda vibracional a aproximadamente  $470\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde con un modo vibracional de CuS.

En el siguiente espectro, (obtenido 1 minuto después, espectro c), el modo vibracional correspondiente al CuS desaparece, permaneciendo los modos de las dos estructuras de  $CuInS_2$ . Este comportamiento se puede explicar teniendo en cuenta que el CuS es inestable a estas temperaturas, transformándose en  $Cu_2S$ . Aún cuando teóricamente se ha predicho la existencia para este compuesto de varios modos vibracionales activos por Raman, experimentalmente no han sido detectados incluso en muestras monocristalinas.

Durante los siguientes 10 minutos hasta una temperatura de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  los dos modos del  $CuInS_2$  permanecen aproximadamente en las mismas posiciones, siendo más importante el modo correspondiente a la ordenación CuAu. El predominio de este modo frente al correspondiente a la estructura calcopirita indica que la formación de  $CuInS_2$  se produce mayoritariamente en esta estructura metaestable en los primeros momentos de la sulfurización. A partir de este momento, se observa un incremento significativo de la contribución del modo vibracional de la fase calcopirita. Cuando se alcanza la temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , la banda  $305\text{ cm}^{-1}$  no se detecta experimentalmente (espectro d). Este comportamiento indica la existencia de un proceso de transformación de los dominios CuAu en la estructura calcopirita, de forma simultánea a la sulfurización de las especies metálicas remanentes.

Finalmente, durante el enfriamiento de las capas se observa que, para temperaturas inferiores a  $240\text{ }^\circ\text{C}$  (espectro e) el modo relacionado con la estructura calcopirita del  $CuInS_2$  desaparece, para dar paso a una intensa banda a  $470\text{ cm}^{-1}$ , característica del CuS. Esto es debido a la transformación de la fase superficial de  $Cu_2S$  (estable a alta temperatura) en CuS (estable a temperatura ambiente). La presencia de esta capa superficial de CuS impide la detección de los modos correspondientes a la fase calcopirita.

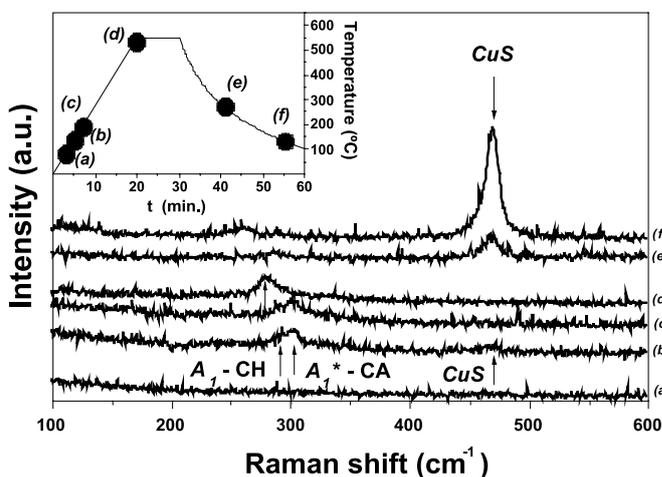


Figura 3. Espectros Raman en diferentes momentos

## 5. CONCLUSIÓN

Los resultados de los experimentos desarrollados en este trabajo han permitido obtener un mayor conocimiento del proceso de sulfurización de capas precursoras metálicas Cu/In para la formación de células solares de CuInS<sub>2</sub>. La sulfurización comienza a una temperatura de 150 °C y se produce en la superficie por la reacción de los metales con la atmósfera de azufre. Esta reacción da lugar a la formación de CuInS<sub>2</sub> en dos estructuras diferentes, calcopirita que es la estructura estable de este compuesto a temperatura ambiente y CuAu que es una de las posibles estructuras metaestables del compuesto, conjuntamente con una fase superficial de CuS que permite acomodar el exceso de Cu en la capa. A continuación el modo vibracional del CuS desaparece dando lugar posiblemente a otros sulfuros de cobre no observables por espectroscopía Raman y se produce una transformación de los dominios con ordenación CuAu en estructura calcopirita, simultáneamente con el proceso de sulfurización. Durante el enfriamiento de las capas, la fase superficial rica en Cu se transforma en CuS, impidiendo la observación de los modos de la región de CuInS<sub>2</sub> subyacente. Por tanto, y como consecuencia de este proceso, la microestructura final corresponde a la de una doble capa constituida por las fases CuInS<sub>2</sub> y CuS. La eliminación, mediante ataque químico selectivo en KCN, de esta fase superficial, permite obtener capas

policristalinas de CuInS<sub>2</sub> de composición estequiométrica adecuadas para la fabricación de células solares de alta eficiencia.

## BIBLIOGRAFIA

1. K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, D. Braüning, PVSEC 11<sup>th</sup> Conference, Sapporo (Japón), 1999
2. J. Klaer, K. Siemer, I. Luck, D. Braüning, *Thin Solid Films*, **387** 169 (2001)
3. J. Alvarez-García, A. Pérez-Rodríguez, A. Romano-Rodríguez, L. Calvo-Barrio, B. Barcones, J. R. Morante, K. Siemer, I. Luck, R. Klenk, *Thin Solid Films*, **387** 219 (2001)
4. B. Barcones, A. Romano-Rodríguez, J. Álvarez-García, L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, R. Scheer, R. Klenk, I. Luck, K. Siemer, O. Van der Biest, *Inst Phys Conf Ser*, **164** 247 (2001)
5. L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, J. Álvarez-García, A. Romano-Rodríguez, B. Barcones, J. R. Morante, K. Siemer, I. Luck, R. Klenk, R. Scheer, *Vacuum*, **63** 315 (1975)
6. I.V. Bodnar, *Semiconductor* **31** [1] 41 (1997)
7. R. Bacewicz, W. Gebicki, J. Filipowicz, *J. Phys. Condens. Matter*, **6** L777 (1994)
8. D.S. Du, S.H. Wei, *Applied Physics Letters* **74** [17] 2483-2485 (1999)
9. J. Álvarez-García, A. Pérez-Rodríguez, B. Barcones, A. Romano-Rodríguez, J. R. Morante, A. Janotti, S.W. Wei, R. Scheer, *Appl. Phys Lett* **80** [4] 562 (2002)

Recibido: 1.2.03

Aceptado: 30.11.03

