

Procesamiento químico de interfases semiconductoras tipo CuInS_2 / Buffer para células solares de lámina delgada

A.M.CHAPARRO, M.T.GUTIÉRREZ, J.HERRERO
Dep. Energías Renovables. CIEMAT. Avda. Complutense, 22. 28040-Madrid

Se presentan resultados sobre la preparación mediante depósito químico de interfases CuInS_2 / *buffer*. Estas interfases son de interés en la fabricación de células solares de lámina delgada. Se lleva a cabo el crecimiento de películas *buffer* de ZnSe en un baño químico, mediante a partir de reacciones electroless y química. La interfase CuInS_2 / ZnSe resultante se caracteriza por medio de técnicas microscópicas (AFM, SEM). Se presentan resultados de células solares del tipo CuInS_2 / ZnSe / ZnO, en función del tipo de depósito de la lámina *buffer*.

Palabras clave: ZnSe, baño químico, lámina delgada, fotovoltaica

Chemical processing of semiconducting interfaces of CuInS_2 / Buffer type for thin film solar cells.

Some results are presented about the preparation of CuInS_2 / *buffer* interfaces by chemical bath deposition. This type of interface has an interest for solar energy conversion by thin-film solar cells. It is shown that the deposition of *buffer* films with ZnSe composition onto CuInS_2 is due to a combined electroless and chemical reaction process. Characterization of the CuInS_2 / ZnSe structure is carried out with X-ray diffraction and microscope techniques (AFM, SEM). Solar cells of CuInS_2 / ZnSe / ZnO type are characterized as a function of *buffer* layer deposition process.

Keywords: ZnSe, chemical bath, thin film, photovoltaics.

1. INTRODUCCIÓN

La interfase absorbente / *buffer* de una célula solar de lámina delgada es el lugar de la célula donde se origina el efecto fotovoltaico. Para ello, la lámina absorbente debe ser de un semiconductor con anchura de banda prohibida entre 1 y 2eV (adecuado a espectro solar), alto coeficiente de absorción ($\alpha > 10^5 \text{cm}^{-1}$), y tiene que albergar un campo eléctrico que permita la separación de portadores (electrones y huecos) y su conducción a los polos opuestos de la célula (Fig.1) [1]. Este campo eléctrico se origina durante la formación de la unión absorbente / *buffer*, donde *buffer* es una lámina muy fina (~100nm) de otro material semiconductor de conducción inversa. La anchura de banda prohibida de la lámina *buffer* debe ser mayor de 2eV para permitir el acceso de los fotones a la lámina absorbente. Dentro de los diferentes tipos de células solares de lámina delgada, las basadas en materiales absorbentes tipo CIS (ie. p- CuInS_2 , p- CuInSe_2 o intermedios) tienen especial interés. En éstas, la lámina *buffer* debe ajustar a la red del CIS, y ser depositada, a ser posible, a baja temperatura para evitar daños en el sustrato. Para ello son buenos candidatos los calcogenuros depositados por baño químico (CdS, ZnSe, ZnS, In_2S_3). Hasta el momento, la unión CuInSe_2 / CdS ha alcanzado las mayores eficiencias de conversión, por encima del 18% en células CuInSe_2 / CdS / ZnO [2], donde ZnO es el óxido conductor transparente o lámina ventana (Fig.1). Sin embargo, por razón de su alta toxicidad, se prefiere la utilización de materiales sin Cd, como ZnSe, ZnS, In_2S_3 . En este marco se encuadra el interés de la interfase CuInS_2 / ZnSe, objeto del presente estudio.

El baño químico consiste en sumergir el sustrato (absorbente) en una solución de una sal soluble del catión junto con un reactivo que libera lentamente el anión, dando lugar a la progresiva precipitación del calcogenuro (*buffer*), formándose así la unión absorbente / *buffer*. A pesar de la aparente simplicidad del proceso, las películas *buffer*

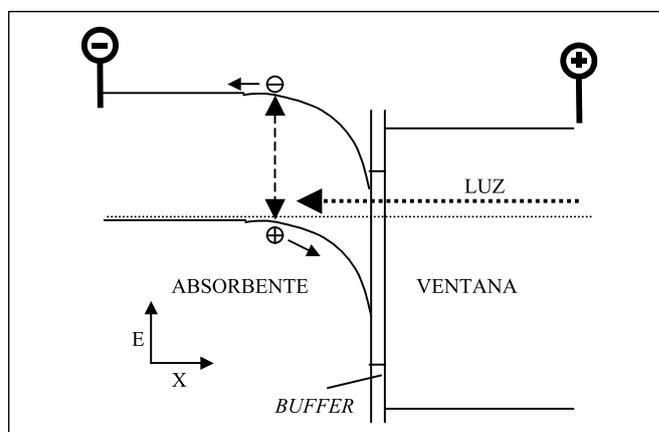


Fig.1 Diagrama esquemático de bandas de una célula solar de lámina delgada tipo p-absorbente / n-*buffer* / ventana.

resultantes suelen ser complejas en cuanto a estructura y composición como resultado de diferentes reacciones paralelas. Todo ello influye en el comportamiento de la célula solar. En este trabajo se muestran resultados sobre el crecimiento de una lámina *buffer* de ZnSe por baño químico, y se analizan resultados obtenidos en células basadas en la unión CuInS_2 / ZnSe.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los sustratos de CuInS_2 fueron proveídos por el instituto Hahn-Meitner de Berlín. Se sintetizaron a partir de un proceso secuencial en el que primero se depositan Cu e In por pulverización catódica sobre

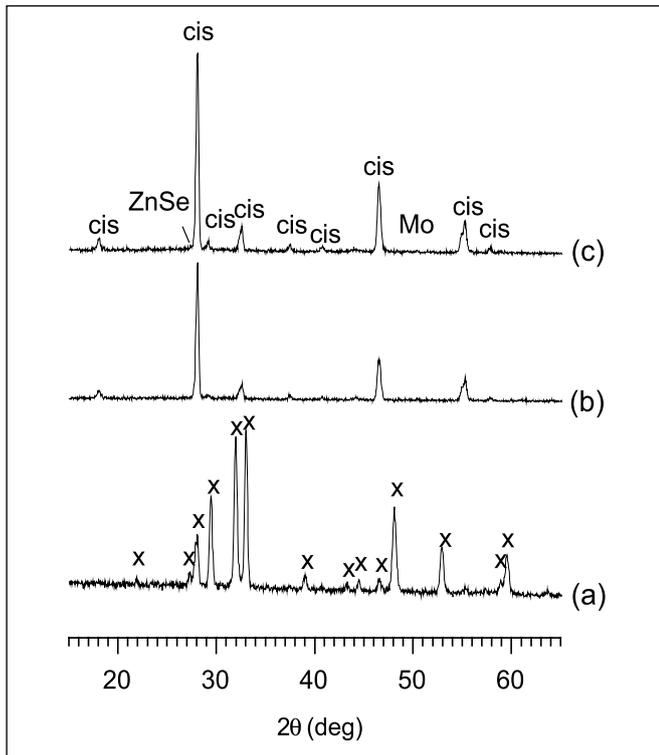


Fig.2 Diagramas de rayos X a ángulo rasante de una lámina de CuInS₂ recién crecido (a), tras inmersión en disolución de KCN (b), y tras depósito por baño químico de ZnSe (c). CIS indica CuInS₂ (JCPDS # 27-0159) y x indica Cu_xS (JCPDS # 79-2321).

un sustrato de Mo, y un posterior tratamiento térmico en ambiente de S [3]. Las láminas resultantes tienen la composición de CuInS₂ con una capa superficial de Cu_xS. El depósito de la lámina *buffer* de ZnSe sobre CuInS₂ se llevó a cabo en un baño acuoso termostatzado, que contiene sulfato de zinc (ZnSO₄), selenourea (NH₂CSeNH₂), hidracina (NH₂NH₂) y sulfito sódico (Na₂SO₃) [4]. El reactor posee una ventana circular para adaptar una balanza de cristal de cuarzo mediante la cual se sigue la cinética de depósito [5].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Síntesis y caracterización de la interfase CuInS₂/ ZnSe

El CuInS₂ depositado mediante proceso secuencial [3] es tratado en KCN para eliminar las fases superficiales de Cu_xS, como se observa en los resultados de RX de la Fig.2a. De esta forma, el CuInS₂ queda en superficie (Fig.2b), y es recubierto con la lámina de ZnSe, muy fina y escasamente cristalina, por medio del baño químico (Fig.2c). El cambio en la rugosidad superficial debido a estos tratamientos es seguido por medio de imágenes AFM en la Fig.3. La rugosidad RMS aumenta de 225nm hasta 350nm tras el tratamiento en KCN, y a 375nm tras el depósito de ZnSe. La interfase CuInS₂ / ZnSe es visible en la imagen de SEM obtenida sobre un corte transversal (Fig.4). Puede verse el recubrimiento perfectamente conformante del ZnSe depositado por baño químico sobre los granos micrométricos de CuInS₂.

La balanza de cristal de cuarzo permite estudiar "in-situ" la cinética de crecimiento de la película en baño químico. El crecimiento de la película sobre el sensor de la balanza (Δd), da lugar a un cambio en la frecuencia de resonancia del mismo (Δf) proporcional, en primera aproximación, al espesor de la película [6] ($\Delta d = C \Delta f$, donde C es un factor de sensibilidad que puede calcularse o calibrarse). La Fig.5

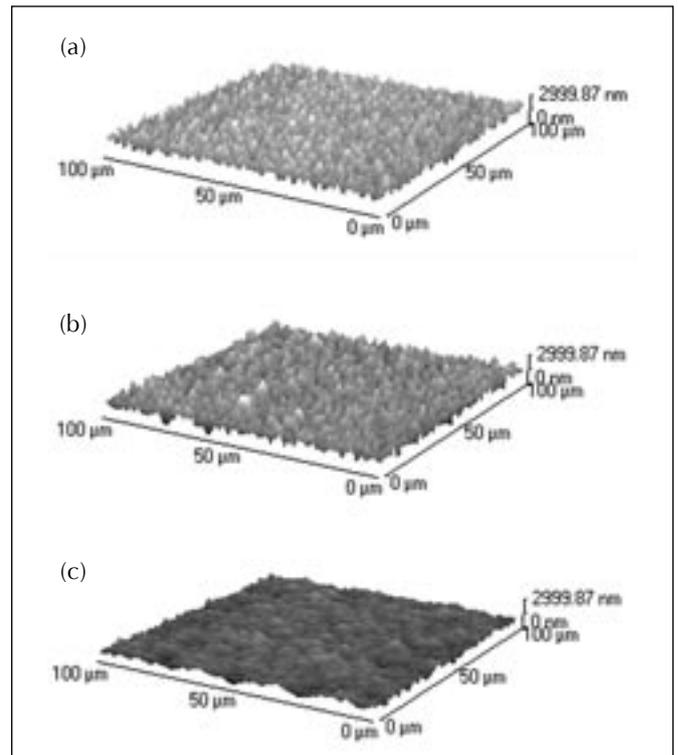


Fig.3 Imágenes tridimensionales de AFM, correspondientes a la superficie de CuInS₂ recién crecido (a), tras inmersión en disolución de KCN (b), y tras depósito por baño químico de ZnSe (c).

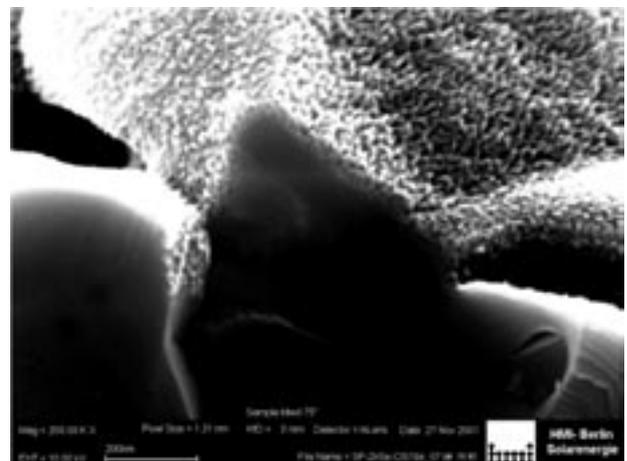
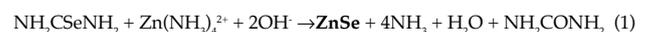


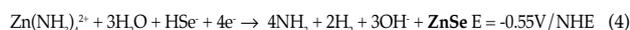
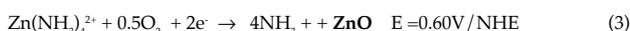
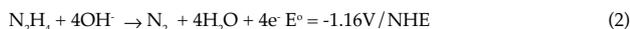
Fig.4 Imagen de SEM correspondiente a un corte transversal de una interfase CuInS₂ / ZnSe.

muestra curvas de velocidad de crecimiento ($v = d(\Delta d)/dt$) de la película a 50 °C sobre un sustrato de Au. Se observa que el depósito de ZnSe comienza tras un tiempo de inducción, seguido de un máximo inicial de crecimiento rápido y de otro máximo de crecimiento más lento. El tiempo de inducción y los máximos dependen de las condiciones del baño, e indican diferentes etapas por las que transcurre el crecimiento de la película. Medidas bajo diferentes composiciones del baño han permitido identificar los procesos, determinándose que durante el tiempo de inducción ocurre la descomposición de la selenourea y precipitación de primeras partículas de ZnSe.



Sin embargo, el primer máximo de crecimiento no se debe a la precipitación de ZnSe según la eq.1, sino a un proceso inducido por

la oxidación de la hidracina (eq.2). La película resultante tiene una alta proporción de ZnO como consecuencia de su depósito a partir del oxígeno disuelto en el medio acuoso (eq.3):



El mecanismo representado por las reacciones 2-4 puede considerarse del tipo *electroless-químico* por intervenir en él reacciones *electroless* y química. Da lugar a láminas con alta proporción de óxidos, más transparentes por tener un borde de absorción intermedio entre ZnSe y ZnO. El segundo máximo en las curvas de crecimiento (Fig.5) corresponde al depósito de ZnSe mediante reacción química sobre la superficie del sustrato:



Donde la especie SeSO₃²⁻ resulta de la descomposición de la selenourea y reacción con el anión sulfito. Este mecanismo es puramente químico. Las láminas resultantes tienen mayor proporción de ZnSe. Son más porosas y menos adherentes.

Este esquema de crecimiento de la lámina *buffer*, obtenido sobre el sustrato de Au de la balanza de cuarzo, se mantiene básicamente para el crecimiento sobre un sustrato de CuInS₂, y explica los resultados obtenidos en célula del tipo CuInS₂ / ZnSe / ZnO .

3.2 Resultados en células CuInS₂ / ZnSe / ZnO

Teniendo en cuenta las posibles rutas de crecimiento de ZnSe descritas en la sección anterior, se depositaron láminas *buffer* de ZnSe bajo condiciones predominantemente *electroless-químicas* (eqs.2-4) y condiciones predominantemente químicas (eq.5). Dichas condiciones pueden fijarse a partir de las variables de depósito, principalmente composición de la disolución, temperatura y tiempo [7]. Tras el depósito de la lámina *buffer*, las células solares fueron completadas con una lámina de ZnO de unas 2µm de espesor depositada por pulverización catódica, y contactos de Al por evaporación.

La caracterización de las células mediante curvas intensidad-voltaje (I-V) (Fig.6) muestra diferentes resultados según el tipo de lámina *buffer*. En la tabla de la Fig.6 se muestran resultados típicos. La lámina *electroless-química* da lugar a características I-V con mayor factor de forma (FF), lo que permite eficiencias de conversión (η) más altas. La lámina química mejora el voltaje en circuito abierto (V_{oc}). También se dan en la tabla los valores de los parámetros tras 4 horas de iluminación (entre paréntesis). Se observa una mejora muy sustancial en el FF de la lámina química dando lugar a un incremento de la eficiencia cercano al 11%. Ello refleja que esta interfase sufre cambios bajo iluminación cuya naturaleza está posiblemente relacionada con aniones lábiles de seleniuro [7]. En la lámina *electroless-química* el efecto de iluminación es menor, consecuencia de una constitución química más estable.

4. CONCLUSIONES

Se ha caracterizado la interfase CuInS₂ / ZnSe desde el punto de vista del crecimiento de la lámina de ZnSe (*buffer*). Éste tiene lugar en un baño químico bajo dos tipos de reacciones: *electroless-químico* y químico. El primero da lugar a láminas con alto contenido en ZnO, más transparentes y compactas; el segundo da lugar a láminas con mayor proporción de ZnSe más porosas. Las células solares tipo CuInS₂ / ZnSe / ZnO en las que ZnSe se deposita mediante reacción *electroless-química* presentan mejores eficiencias de conversión y estabilidad, mientras que aquéllas en las que el ZnSe es químico son más inestables.

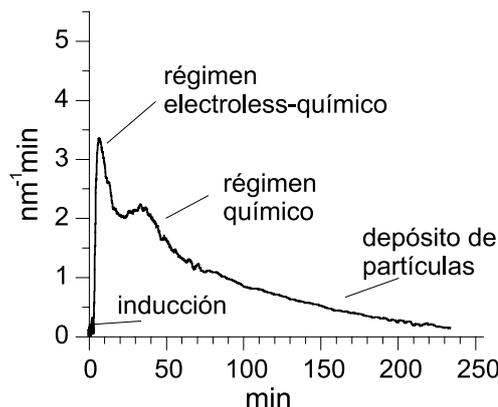


Fig.5 Curva de la velocidad de crecimiento de una lámina de ZnSe en baño químico, a 50 °C, sobre un sustrato de Au.

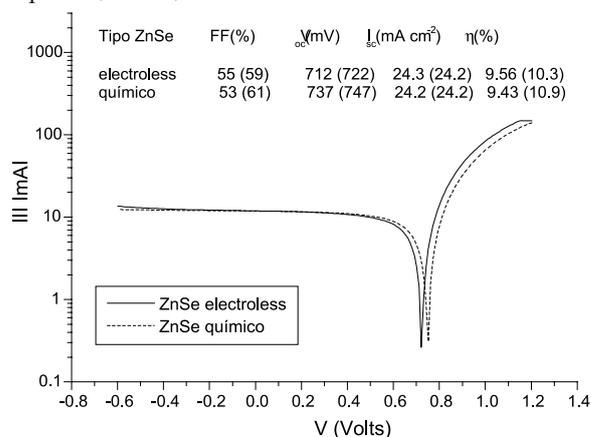


Fig.6 Curvas I-V de dos células CuInS₂ / ZnSe / ZnO, con ZnSe crecido bajo condiciones *electroless* y bajo condiciones químicas (entre paréntesis los valores medidos tras iluminación durante 4h bajo 1 sol, AM 1.5 a 25°C.

Las eficiencias obtenidas muestran que la interfase CuInS₂ / ZnSe es una alternativa a las interfases tipo CuInS₂ / CdS para células solares de lámina delgada.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece a Jo Klaer (HMI) por las láminas de CuInS₂ y toma de las curvas I-V, y a J.Gandía (CIEMAT) por las medidas de AFM. Este trabajo ha sido financiado por el proyecto "Materials Research Innovation in Solar Energy" (MARISOL) de la Comunidad de Madrid.

BIBLIOGRAFIA

1. A.L.Fahrenbruch, R.Bube "Fundamentals of solar cells", Academic Press, 1983.
2. M. A. Contreras, B.Egaas, K.Ramanathan, J. Hiltner, A.Swartzlander, F.Hasoon, R.Noufi. "Progress toward 20% efficiency in Cu(InGa)Se polycrystalline thin film solar cell" Prog. Photovolt. Res. Appl. 7 311-316 (1999).
3. J. Klaer, J.Bruns, R.Henninger, K.Siemer, R. Klenk, K.Ellmer, D.Bräunig. "Efficient CuInS₂ thin-film solar cells prepared by a sequential process". Semic.Sci.Technol. 13 1456-1458 (1998).
4. J.M.Doña, J.Herrero. "Chemical bath deposition of ZnSe thin films". J.Electrochem.Soc. 142 764 (1995).
5. A.M.Chaparro, M.T.Gutiérrez, J.Herrero. "Quartz crystal microbalance study of Zn(Se,O) thin films in a chemical bath. A sequential electroless-chemical deposition process". Electrochim. Acta 47 977-986 (2001).
6. K.K.Kanazawa, en "New characterisation techniques for thin-film polymers", H.-M. Tong and L.T.Nguyen, Ed John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1990).
7. A. M. Chaparro, M. T. Gutiérrez, J. Herrero, J. Klaer, M. J. Romero, M. M. Al-Jassim "Characterisation of CuInS₂ / Zn(Se,O) / ZnO solar cells as a function of Zn(Se,O) buffer deposition kinetics in a chemical bath" Prog. Photovolt. Res. Appl. 10 465-480 (2002).