

Evaporación de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ en lámina delgada para aplicaciones fotovoltaicas

R. CABALLERO, C. GUILLÉN

Departamento de Energías Renovables, CIEMAT, Avd. Complutense 22, 28040 Madrid, España

El objetivo de este trabajo es estudiar las propiedades estructurales y ópticas del $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) en lámina delgada tras diferentes tratamientos térmicos y químicos. El $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ se ha obtenido mediante la selenización en vacío o Ar de los precursores metálicos evaporados secuencialmente. La secuencia de evaporación seguida fue In/Ga/Cu/In. Se obtuvieron láminas policristalinas de CIGS con estructura calcopirita fuertemente orientada en la dirección (112). Se observó una mejora de la naturaleza cristalina y de las propiedades ópticas tras la selenización en Ar. Se obtuvieron energías de banda prohibida, E_g , entre 0.98 y 1.10 eV para las diferentes relaciones atómicas, estando dominadas por el contenido de Ga. Se consiguió reducir la alta absorción por colas de banda de las láminas delgadas, especialmente cuando aumentaba el contenido de Cu, tras un tratamiento químico en KCN.

Palabras claves: láminas delgadas de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$; propiedades estructurales; propiedades ópticas

$\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ thin films evaporation for photovoltaic applications

The aim of this work is to study the structural and optical properties of $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) thin films after thermal and chemical treatments. $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ thin films have been obtained by means of the selenization in vacuum or Ar of the metallic precursors evaporated sequentially. The sequence of evaporation was In/Ga/Cu/In. Single-phase chalcopyrite and polycrystalline CIGS films with (112) preferred orientation were obtained. An improvement in the crystallite feature and optical properties is observed after Ar selenization. Band gap energies, E_g , between 0.98 and 1.10 were obtained for different atomic ratios, being dominated by the Ga content. Thin films high absorption coefficient was reduced in band tails, specially when Cu content increases after chemical treatment in KCN.

Keywords: $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ thin films; structural properties; optical properties

1. INTRODUCCIÓN

El $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) ha mostrado ser un excelente candidato como material absorbente en células solares en lámina delgada para aplicaciones fotovoltaicas. Se han obtenido eficiencias cercanas al 19% en células de laboratorio (1). Las mejores eficiencias para las células solares terrestres se alcanzan con un absorbente de gap próximo a 1.4 eV. Una vez establecido el gap de 1.05 eV para CuInSe_2 y de 1.7 eV para CuGaSe_2 (2), se ha procedido al crecimiento del cuaternario $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ con un gap comprendido entre los valores anteriores que se ajusta según la relación $x = \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$. Para mejorar la conversión fotovoltaica es necesario encontrar la composición óptima y controlar las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas del material absorbente. En este trabajo se obtuvo CIGS mediante la selenización de precursores metálicos evaporados sucesivamente. A continuación se presentan algunos resultados sobre la posible mejora de las propiedades estructurales y ópticas obtenidas tras diferentes tratamientos de las láminas delgadas. Se prueban distintos tratamientos térmicos, selenización en vacío y en atmósfera de Ar a 500° C. Algunas muestras se atacan químicamente en KCN 0.5 M, disolución capaz de eliminar el exceso de selenio elemental y los seleniuros de cobre presentes en las láminas, dejando intactos al CIGS y a los seleniuros de indio (3).

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se obtuvieron láminas delgadas de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ utilizando un método de dos etapas. En la primera etapa, se depositaron los precursores metálicos, Cu, In y Ga, sobre vidrio mediante evaporaciones sucesivas

utilizando un cañón de electrones para el Cu e In (4), y por evaporación térmica para el Ga. Se calculó previamente el espesor de las láminas individuales de los elementos a depositar sobre el sustrato con el objeto de obtener diferentes estequiometrías del compuesto. Así, para obtener 0.65 μm de CIGS con diferentes composiciones se varió el espesor de In entre 897 y 1296 Å, el de Ga entre 225-324 Å y el de Cu se mantuvo constante en 600 Å. Para las muestras de CIGS de 1.1 μm de este estudio, los espesores de las láminas individuales fueron: 960 Å de Cu, 1595 Å de In y 532 Å de Ga. La secuencia de evaporación seguida fue In/Ga/Cu/In. La selenización de las láminas delgadas, conocida como la segunda etapa, se llevó a cabo en una caja de grafito parcialmente cerrada que se cargaba en un horno tubular de cuarzo. La selenización fue realizada en vacío y en atmósfera de Ar con selenio vapor elemental a 500° C durante 30 minutos (5). Algunas muestras fueron sometidas a tratamiento químico en KCN 0.5 M a 40° C durante 2 minutos, con el objetivo de mejorar las propiedades ópticas de dichas láminas.

Las propiedades estructurales de las láminas delgadas fueron estudiadas mediante difracción de rayos X (XRD) utilizando un difractor PHILLIPS X'PERT con radiación CuK_α ($\lambda=1.54056$ Å). La composición de las láminas fue analizada por fluorescencia de rayos X (XRF), variando desde $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})=0.99-1.26$, $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})=0.31-0.40$ y $\text{Se}/(\text{Cu}+\text{In}+\text{Ga})=0.81-0.93$. La transmisión (T) y reflectancia (R) óptica se midió con un espectrofotómetro de doble haz Perkin-Elmer LAM-DA 9 en el rango de longitud de onda de 350-2000 nm. El coeficiente de absorción α se obtuvo a partir de los valores experimentales de T y R y del espesor de la lámina d (6). El espesor de las láminas delgadas fue determinado por medio del perfilómetro DEKTAK 3030.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Propiedades estructurales

Las propiedades estructurales de las láminas delgadas selenizadas en vacío y atmósfera de Ar fueron analizadas por XRD. En todos los casos se obtuvo la formación de la calcopirita Cu(In,Ga)Se₂ fuertemente orientada en el plano (112), requisito para tener un buen ajuste de red con CdS en las células solares (7). En la Fig.1 se presenta el espectro de difracción de rayos X correspondiente a una muestra de Cu(In,Ga)Se₂ selenizada en vacío y en Ar. Se observa una mejora de la cristalinidad de las muestras selenizadas en Ar frente a las selenizadas en vacío, observándose un aumento de la intensidad y una disminución de la anchura a mitad de altura (B) correspondientes al plano (112), llevando por tanto a un aumento en el tamaño de grano.

3.2. Propiedades ópticas

Como se sabe el CIGS es un semiconductor de gap directo en el cual la dependencia del coeficiente de absorción con la energía de la radiación viene dado por la siguiente relación (8):

$$\alpha = A_a \cdot (h\nu - E_g)^{1/2} \tag{1}$$

donde h es la constante de Plank, ν es la frecuencia de la radiación, E_g es la energía de la banda prohibida y A_a es una constante. El ajuste lineal de α^2 vs. hν nos permite obtener los valores de A_a y E_g.

En la Fig.2 se representa α vs. hν para dos muestras representativas selenizadas en vacío y preparadas con distinta relación atómica y un espesor de 0.65 μm. En la región de fuerte absorción, hν > 1 eV, se alcanzan valores de α cercanos a 10⁵ cm⁻¹. Se observa un aumento del coeficiente de absorción con el contenido de Cu, también observado en (9). Esto se ha atribuido a un aumento en el número de defectos de la red cristalina y/o a la presencia de fases secundarias semimetálicas del tipo Cu_{2-x}Se cuando la composición de la lámina se aleja de la ideal. En la Tabla I se presenta la energía de la banda prohibida para varias muestras con distintas estequiometrías. De dicha tabla se puede ver cómo la anchura de la banda prohibida está dominada por el contenido de Ga, aumentando con el incremento de este elemento. También se observó cómo las láminas delgadas con una misma relación atómica x=Ga/(In+Ga) presentaron una mayor E_g cuando el contenido de Cu era menor o con una relación Cu/(In+Ga) más próxima a la unidad. Esta disminución en la energía de gap medida con el aumento del contenido de Cu está siempre conectada con un aumento de la absorción por colas de bandas, es decir, a energías inferiores a E_g. Esta alta absorción se consiguió reducir un poco tras someter a las muestras a tratamiento químico en KCN. En la Fig. 3 se representa de nuevo α vs. hν para dos muestras con diferente relación atómica Cu/(In+Ga) antes y después del tratamiento químico. Se observa cómo la muestra con una relación atómica Cu/(In+Ga)~1 no presenta una gran mejora tras el tratamiento en KCN puesto que suponemos que no presentaba seleniuros de cobre, mientras que las muestras más ricas en Cu si presentaron una mejora más que apreciable. A pesar de todo en ninguna de las muestras preparadas, ni tan siquiera en las más ricas en Cu, se pudo identificar mediante difracción de rayos X fases correspondientes a seleniuros de Cu tras la selenización a 500° C en vacío.

TABLA I. RELACIÓN ATÓMICA Y ENERGÍA DE GAP DE LÁMINAS DELGADAS DE CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ SELENIZADAS EN VACÍO.

Muestra	Cu/(In+Ga)	x=Ga/(In+Ga)	Se/(Cu+In+Ga)	E _g (eV)
1 (R60D)	1.26	0.31	0.81	0.98
2 (R61A)	1.06	0.31	0.88	1.00
3 (R68B)	1.06	0.35	0.93	1.05
4 (R58B)	0.99	0.40	0.83	1.10

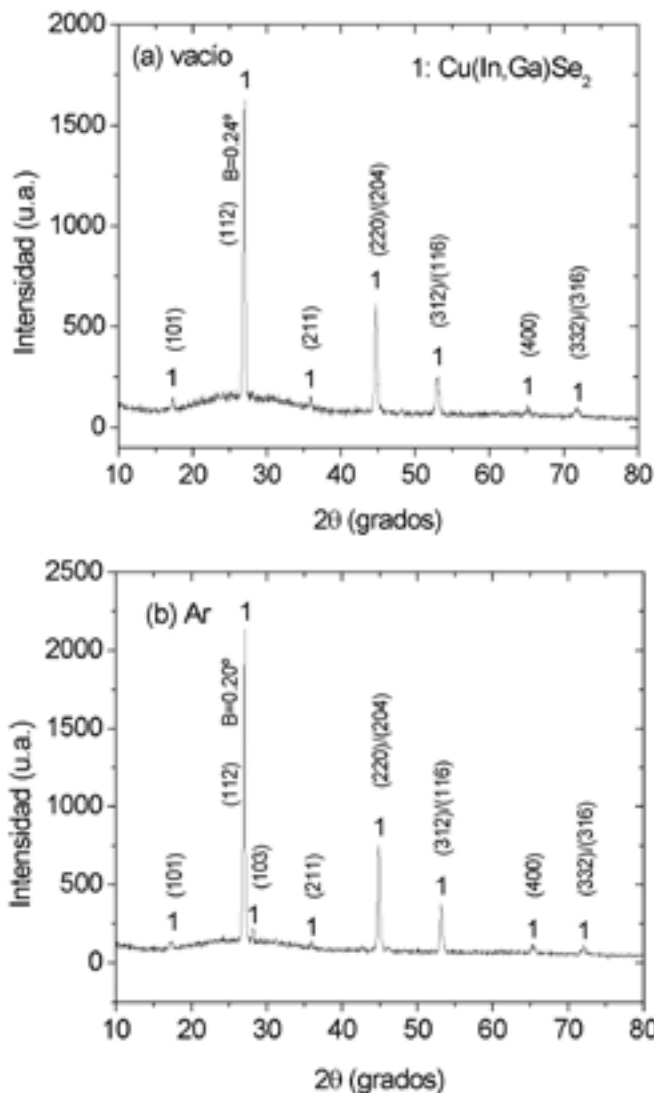


Figura 1. Espectro de difracción de rayos X de láminas delgadas de Cu(In,Ga)Se₂ selenizadas (a) en vacío y (b) en Ar. B: anchura a mitad de altura de la reflexión 112 medida en °(2θ).

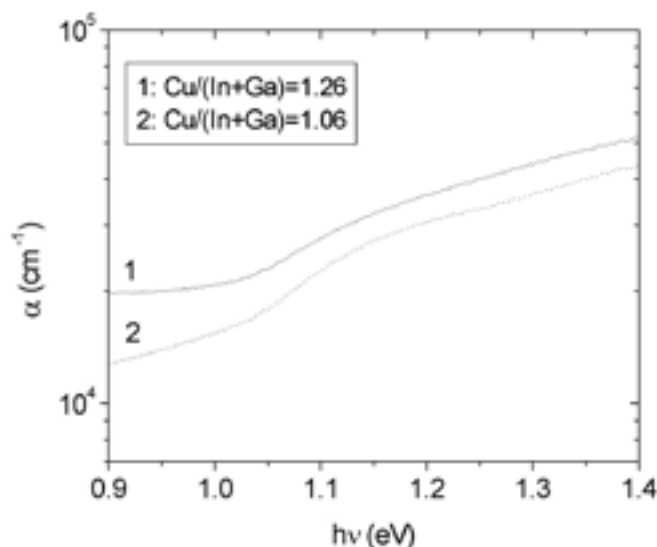


Figura 2. α vs. hν para dos láminas delgadas de CIGS de 0.65 μm de espesor con distintas relaciones atómicas.

También se llevó a cabo un estudio de las propiedades ópticas de las muestras selenizadas en atmósfera de Ar. En la Fig.4 se presenta α vs. $h\nu$ para una muestra de 1.1 μm una vez selenizada en vacío y en Ar. Comparando los dos procesos se observa una disminución de α a energías inferiores a la del gap, así como un ligero aumento de E_g (como máximo en 0.07 eV) cuando se selenizan en Ar. Esta mejora de las propiedades ópticas está relacionada con la mayor cristalinidad de las muestras selenizadas en Ar frente a las selenizadas en vacío. Esa mejora de la cristalinidad y el consiguiente aumento del tamaño de grano conduce a una reducción en el número de defectos de las láminas delgadas.

4. CONCLUSIONES

Se han obtenido láminas delgadas de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ mediante la selenización en vacío o Ar de precursores metálicos evaporados secuencialmente. Todas las láminas presentan la estructura calcopirita de la fase policristalina CIGS orientada fuertemente en el plano (112). Se obtienen energías de banda prohibida entre 0.98 y 1.10 eV, dominadas por el contenido de Ga, para diferentes relaciones atómicas. Se observa un aumento del coeficiente de absorción con el aumento del contenido de Cu, atribuyéndose a un aumento en el número de defectos de la red cristalina y/o la presencia de seleniuros de Cu cuando la composición se aleja de la ideal. Esta alta absorción a energías inferiores a la energía de la banda prohibida se consigue reducir tratando a las muestras selenizadas en vacío en KCN 0.5 M. Por otro lado, la selenización en Ar de las láminas delgadas frente a las selenizadas en vacío supuso una mejora de la naturaleza cristalina, así como un aumento del tamaño de grano. También se observa una mejora de las propiedades ópticas, disminución del coeficiente de absorción por colas de banda así como un aumento de la energía de gap. Esto está relacionado con una reducción en el número de defectos de las láminas delgadas.

5. REFERENCIAS

1. M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, R. Noufi. «Progress toward 20% efficiency in CIGS polycrystalline thin-film solar cells». Prog. Photovolt. Res. Appl. 7, 311-316 (1999).
2. S. Siebentritt. «Wide gap chalcopyrites: material properties and solar cells». Thin Solid Films 403-404, 1-8 (2002).
3. C. Guillén, J. Herrero. «Effects of thermal and chemical treatments on the composition and structure of electrodeposited CuInSe_2 thin films». J. Electrochem. Soc. Vol. 141, No. 1, 225-230 (1994).
4. R. Caballero, C. Guillén, R. Bayón. «Alloying and selenization of Cu-In stacked layers evaporated onto large areas», pp.H8.2.1-H8.2.6 en II-VI Compound Semiconductor Photovoltaic Materials, vol. 668, Materials Research Society, San Francisco (EE.UU.), Abril 2001. Ed. I.Birkmire, R. Noufi, D. Lincot, H.W. Schock, Materials Research Society (EE.UU) 2001.
5. R. Caballero, C. Guillén. «Comparative studies between Cu-Ga-Se and Cu-In-Se thin film systems». Thin Solid Films 403-404, 107-111 (2002).
6. M.S. Sadigov, M. Özkan, E. Bacaksiz, M. Altunbas, A.I. Kopya. «Production of CIS thin films by sequential processes of evaporations and selenization». J. Mater. Sci. 34, 4579-4584 (1999).
7. A. Gupta, S. Shirakata, S. Isomura, «Studies on CuIn precursor for the preparation of CuInSe_2 thin films by the selenization technique». Sol. Energy Mater. Sol. Cells 32, 137-149 (1994).
8. K.V. Shalimova. Propiedades ópticas de los semiconductores, pp.268. «Física de los semiconductores». Ed. Mir, Moscú (1975).
9. J. Tuttle, D. Albin, J. Goral, C. Kennedy, R. Noufi. «Effects of composition and substrate temperature on the electrooptical properties of thin-film CIS and CGS». Solar Cells 24, 67-79 (1988).

Recibido: 1.2.03

Aceptado: 30.11.03

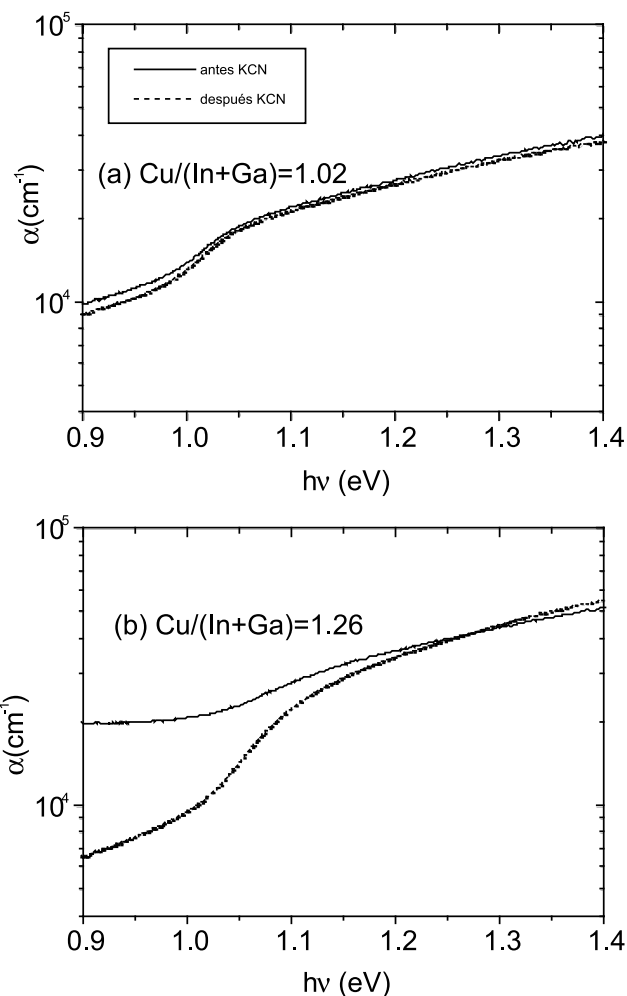


Figura 3. α vs. $h\nu$ para láminas delgadas de CIGS antes y después de atacar en KCN con una relación atómica (a) $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})=1.02$ y (b) $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})=1.26$.

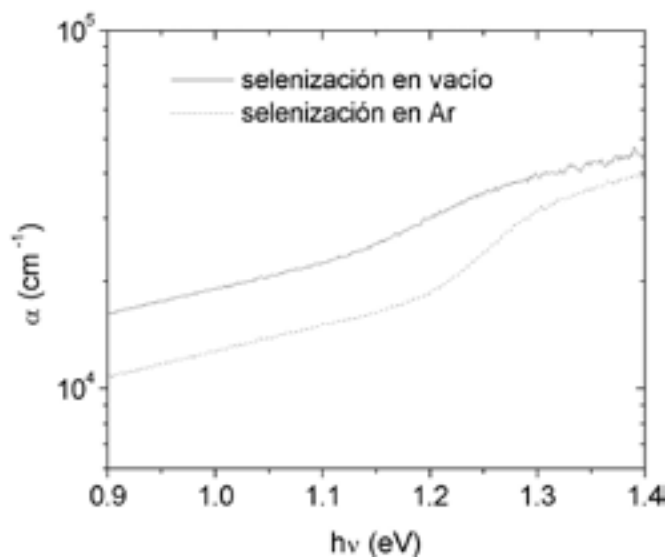


Figura 4. α vs. $h\nu$ para una lámina delgada de CIGS de 1.1 μm de espesor selenizada en vacío y en Ar.