

PELICULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS OBTENIDAS POR ROCIO
QUIMICO PARA SU APLICACION EN CELDAS SOLARES

J.L. de León, M. Ortega López, A. de Ita*, G. Flores* y
A. Morales Acevedo

CINVESTAV-IPN

Departamento de Ingeniería Eléctrica
Sección de Electrónica del Estado Sólido
Apartado postal 14-740 07000 México, D.F.

* Universidad Autónoma Metropolitana
Departamento Metalurgia

Se obtuvieron películas delgadas policristalinas de CuInS_2 y CdTe por Rocío Químico pirolítico. Para el CuInS_2 la estructura cristalográfica tiene una orientación preferencial en la dirección (112) de la fase tetragonal (calcopirita); la intensidad relativa del pico dominante obtenido por difracción de rayos X resultó ser función de la relación molar entre el cobre y el indio contenidos en las soluciones de partida. Películas preparadas bajo condiciones óptimas muestran tamaños de grano del orden de 50 a 80 nm, un ancho de banda óptico asociado a transiciones directas entre 1.4 y 1.5 eV y una resistividad tipo P del orden de 10^3 ohm-cm . En el caso del CdTe , tal como se obtiene al depositarlo ("as grown"), la difracción de rayos X muestra únicamente picos asociados al telurio en un estado elemental, o bien a un material amorfo. En este caso es necesario un recocido a 350°C en atmósfera inerte para obtener el material con una orientación preferencial en la dirección (111) de la fase cúbica.

1. INTRODUCCION

Una posibilidad para la producción a bajo costo de energía fotovoltaica, es la de emplear materiales policristalinos en la fabricación de celdas solares de película delgada. Los compuestos semiconductores con un ancho de banda óptico comprendido en el rango entre 1.3 eV y 1.5 eV son de particular interés para ser utilizados como materiales activos en celdas solares [1]. Entre estos se encuentran el CuInS_2 y el CdTe , ambos con un ancho de banda óptico del orden de 1.5 eV. En la actualidad celdas basadas en películas delgadas de CdTe y CuInS_2 han alcanzado eficiencias de conversión de 15% y 7%, respectivamente [2,3].

Existen diversas técnicas para la preparación del CuInS_2 [4] y del CdTe [5], pero nuestro grupo de investigación ha optado por utilizar la técnica de rocío químico. La Sulfuración de la aleación CuIn y la de Rocío Químico parecen ser las más apropiadas para preparar al CuInS_2 con la estequiometría y propiedades físicas adecuadas [3]. Mientras que el CdTe ha sido preparado con éxito mediante técnicas tales como la de electrodeposición, rocío químico y serigrafía [5].

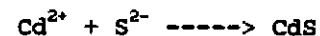
En este trabajo se presentarán los resultados obtenidos en la preparación y caracterización de películas de CuInS_2 y CdTe obtenidas por rocío químico.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 La técnica de rocío químico

La técnica de Rocío Químico (RQ) es una de las más económicas para la preparación de películas policristalinas semiconductoras [6]. La realización de la misma consiste básicamente en rociar una solución finamente atomizada, sobre un sustrato caliente. En éste se lleva a cabo una reacción química activada por temperatura entre las especies contenidas en la solución (ver fig. 1). Las propiedades físicas de los materiales obtenidos mediante esta técnica son determinadas por el tipo de sustrato y la temperatura a la cual se realiza el proceso, así como por el tipo de reactantes y sus concentraciones molares en solución, por mencionar algunos de los parámetros con mayor relevancia.

Una de las etapas críticas en la síntesis de materiales mediante RQ es la de preparar soluciones estables que contengan las especies químicas en un estado de oxidación apropiado. Así por ejemplo, en la síntesis del CdS es necesario que en solución existan las especies iónicas Cd^{2+} y S^{2-} , para que en el sustrato ocurra la reacción:



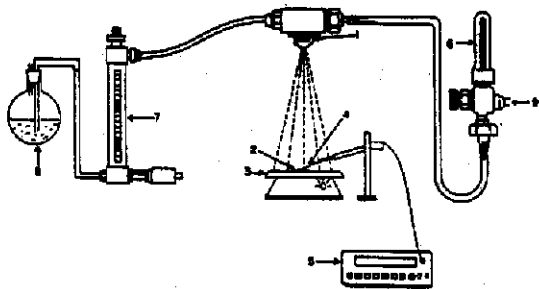


Fig. 1. Esquema en que se muestran las partes básicas de un equipo de rocío químico: 1) Boquilla de atomización, 2) Sustrato, 3) Calefactor, 4) y 5) Termopar y controlador de temperatura, 6) y 7) Medidores de flujo del gas portador y la solución, 8) Recipiente de la solución y 9) entrada del gas portador.

La síntesis química de los compuestos ternarios I-III₂S₂ mediante técnica de Rocío Químico, plantea como problema principal la preparación de soluciones químicamente estables. El hecho de que las constantes de producto de solubilidad de los sulfuros e hidróxidos que pueden formarse son muy pequeñas [7], implica que generalmente sólo pueden prepararse soluciones con muy bajas concentraciones molares de los reactantes (normalmente del orden de centésimas de milimoles por litro), sin causar la precipitación de dichos compuestos. Una forma de resolver tal problema es la de emplear sustancias complejantes para reducir la concentración de iones metálicos libres que puedan exceder la constante del producto de solubilidad de los posibles compuestos resultantes en solución. En el presente trabajo se ha utilizado la tiourea, la cual además de proporcionar los iones azufre, actúa como ligante (acomplejante) de los iones de cobre o indio y permite variar sus concentraciones molares en un rango bastante amplio.

Por otro lado, la preparación del CdTe plantea un problema diferente, ya que es conocido que no existen compuestos estables en los cuales el telurio posea un estado de oxidación 2⁻. En este trabajo la alternativa fué emplear reactivos químicamente estables en los cuales se tenga al telurio en un estado de oxidación positiva, i.e. Teⁿ⁺ con n = 2, 4, 6, y luego reducirlo en solución.

2.2. Condiciones Experimentales

En la preparación del CuInS₂ se emplearon soluciones acuosas de CuCl₂, InCl₃ y (NH₂)₂CS (tiourea) con diferentes concentraciones molares de los compuestos antes mencionados. Las películas se depositaron sobre sustratos de vidrio

(portaobjetos) mantenidos a temperaturas entre 350° C y 450° C, con un flujo de solución de 1.5 ml/min a una presión de 2 Kg/cm² de Nitrógeno portador.

El CdTe se deposita sobre sustratos similares a partir de soluciones acuosas de CdCl₂, TeO₂, NaH₂-OH (reductor), HCl y NH₄-OH. Estos últimos permiten la mejor disolución del TeO₂, el cual es bastante insoluble. El rango de temperaturas de sustrato estuvo entre 350 y 425° C, con un flujo entre 2 y 2.5 ml/min con una presión de Nitrógeno igual a la mencionada anteriormente.

En ambos casos se obtuvieron espectros de difracción de rayos X, y en base a estos se determinó el tamaño de grano por medio de la técnica de Scherrer. Para el CuInS₂ también se hicieron análisis de composición química mediante una microsonda instalada en un microscopio de barrido [8]. Por otro lado, se determinó la transmitancia de las películas obtenidas, de la cual se calculó el ancho de banda para transiciones ópticas directas. Con este fin se construyeron gráficos (ALFA)² o (ALFA*E)² vs. E, donde ALFA se ha definido como el logaritmo natural del recíproco de la transmitancia y E es la energía de los fotones. Luego, para medir la magnitud de la resistividad de las muestras en función de la temperatura, se les evaporó un par de contactos óhmicos y se colocaron en un criostato. El tipo de conductividad del CuInS₂ se determinó mediante el método de la punta caliente, mientras que para el CdTe se empleó un medidor de cuatro puntas en el modo de medición de espesor (four point probe FPP-100, Veeco Instruments).

3. RESULTADOS

3.1 El CuInS₂

3.1.1 Estructura y Composición Química

Las propiedades físicas de los materiales poli-cristalinos dependen generalmente de la técnica utilizada en su preparación. En el caso del CuInS₂, la estructura cristalina depende del procedimiento seguido en la preparación de la solución de partida, así como de las relaciones molares de los reactantes en la misma.

En la Fig. 2 se muestran los espectros de difracción de Rayos X de las películas de CuInS₂ obtenidas a las temperaturas de sustrato (T_s) indicadas. El tiempo de crecimiento fué de 10 minutos en todos los casos, y las concentraciones molares se mantuvieron en la relación [Cu]:[In]:[S] = 1:1.1:3.9, es decir [Cu]/[In] = 0.9. Nótese que en todo el rango de temperaturas mostrado, el material cristaliza en la fase

calcopirita, con una orientación preferencial en la dirección (112). Esto se observó también en películas preparadas a temperaturas tan bajas como 350°C.

Nótese además que la intensidad relativa del pico decrece al aumentar T_s , debido en parte a la diferencia de espesores entre las películas, puesto que la razón de depósito suele disminuir al incrementarse la temperatura del sustrato. Sin embargo, la reducción en la intensidad del pico (112) puede deberse también a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del material y del sustrato, que a temperatura altas cobra una mayor importancia.

Por otro lado, la cristalinidad del material es también afectada por las cantidades de Azufre, Cobre e Indio contenidas en la solución de partida. Para confirmar esto, en la Fig. 3 se presentan los espectros de rayos X de películas obtenidas a 420°C, teniendo diferentes relaciones [Cu]/[In] para una relación de [S]/[Cu] constante.

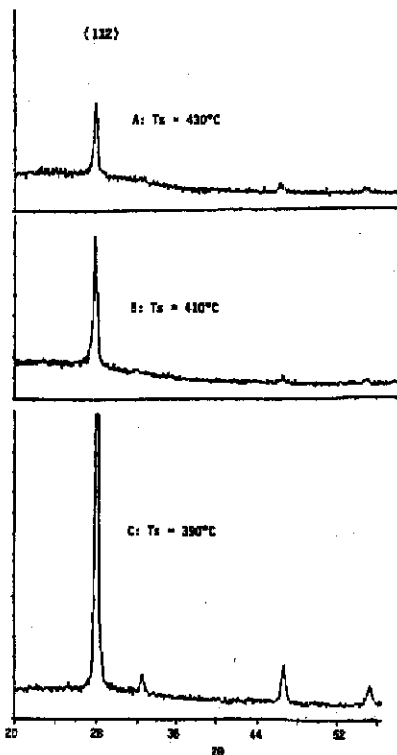


Fig. 2. Espectros de difracción de rayos X de películas de CuInS_2 crecidas a diferentes temperaturas de sustrato (T_s). La solución tenía una razón de $[\text{Cu}]:[\text{In}]:[\text{S}] = 1:1.1:3.9$. A) $T_s = 430^\circ\text{C}$, B) $T_s = 410^\circ\text{C}$, C) $T_s = 390^\circ\text{C}$. El pico dominante corresponde a la orientación (112), los picos adicionales que aparecen en C) corresponden también a la fase calcopirita.

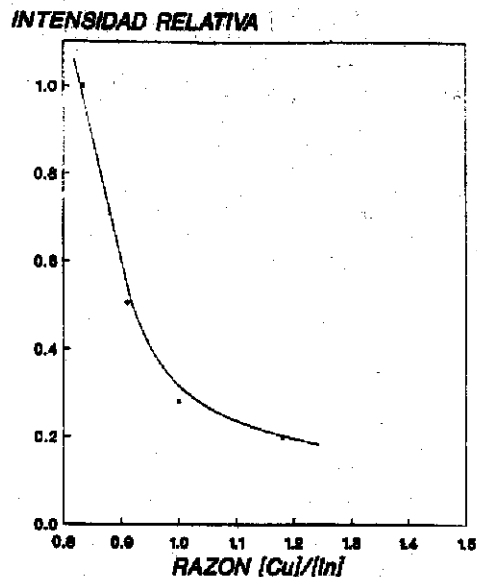


Fig. 3. Intensidades relativas del pico (112) de películas de CuInS_2 preparadas a $T_s = 420^\circ\text{C}$ empleando soluciones con diferentes razones $[\text{Cu}]:[\text{In}]$, manteniendo la razón $[\text{Cu}]:[\text{S}]$ constante.

De los análisis de la composición química realizados hasta el momento [8], las condiciones experimentales que permitieron producir películas con la estequiometría requerida $\text{Cu}:\text{In}:\text{S} = 1:1:2$ han sido $T_s = 390^\circ\text{C}$, empleando soluciones cuyas concentraciones molares fueron $[\text{Cu}]:[\text{In}]:[\text{S}] = 1:1.1:3.9$. En la Fig. 4 se muestra el espectro de composiciones para una de tales películas. Ha sido observado que para temperaturas de sustrato mayores a 390°C soluciones con la composición molar indicada dan lugar a materiales con deficiencia de azufre.

3.1.2 Ancho de banda

El gráfico $(\text{ALFA})^2$ vs. E mostrado en la Fig. 5 corresponde a una película de CuInS_2 depositada a 390°C y a partir de soluciones conteniendo $[\text{In}] = 1.1$ [Cu] y $[\text{S}] = 3.9$ [Cu]. Condiciones que, según hemos comentado anteriormente, producen materiales con las mejores propiedades estructurales y estequiométricas. Nótese que los puntos experimentales se ajustan bastante bien a una línea recta cuya extrapolación al eje de las energías nos proporciona un ancho de banda óptico de 1.4 eV, asociado a transiciones electrónicas directas. Este valor yace dentro del rango de valores reportados para este material en forma de película delgada policristalina (1.3 eV - 1.45 eV), los cuales son generalmente menores a 1.53 eV, que es el valor reportado para el CuInS_2 mono-cristalino [9].

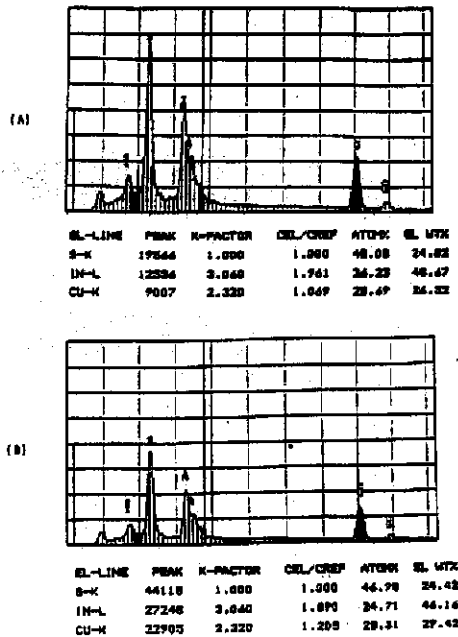


Fig. 4. Espectros del análisis de composición química de una película de CuInS_2 crecidas a una temperatura de 390 C y con una razón molar $[\text{Cu}]:[\text{In}]:[\text{S}] = 1:1.1:3.9$. A) Análisis en un grano de la película, B) Análisis global (promedio) en toda la muestra.

3.1.3 Propiedades Eléctricas

El resultado para la conductividad eléctrica en función de la temperatura de medición (T), de muestras policristalinas de CuInS_2 , se observa en la Fig. 6. De la curva $\log(\sigma)$ vs $1000/T$ se deduce que el comportamiento de la conductividad tiene la forma general:

$$\sigma(T) = \sum_i [\sigma_{0i} \exp(-E_{ai}/kT)] \quad (1)$$

que es el esperado para un material policristalino en el cual coexisten diversos mecanismos de transporte de carga, caracterizados por las energías de activación E_{ai} . En en el caso mostrado, el cual corresponde a una película preparada a 390° C empleando soluciones con relación de partida $[\text{Cu}]:[\text{In}]:[\text{S}] = 1:1.1:3.9$, sólo se observa una energía de activación de 0.04 eV para temperaturas arriba de la ambiente, con una resistividad a ésta última del orden de 4×10^3 ohm-cm. Esto nos indica que posiblemente se tiene un nivel aceptor poco profundo, causando la casi degeneración del semiconductor, además de bajas movilidades de los huecos tanto en los granos como en las fronteras de grano de nuestras películas. Esto lo confirmaremos posteriormente mediante mediciones de efecto Hall.

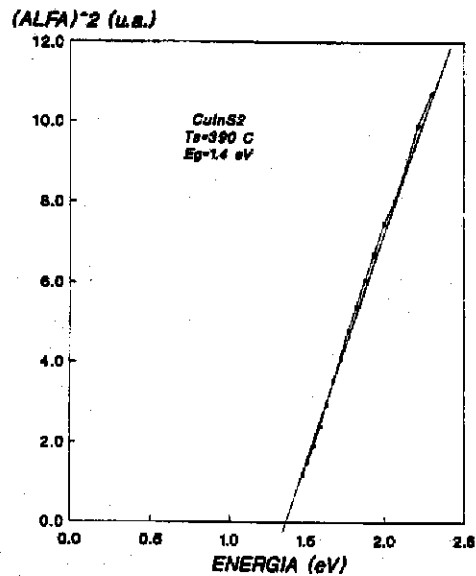


Fig. 5. Variación de $(\text{ALFA})^2$ vs energía fotónica para una película de CuInS_2 preparada en las mismas condiciones de la Fig. 4. El ancho de banda directa es de 1.4 eV.

3.2 El CdTe

3.2.1 Estructura

Los espectros de difracción de rayos X mostrados en la Fig. 7 tipifican lo observado en el rango de temperaturas de sustrato que fué explorado. Estos corresponden a películas de CdTe preparadas bajo las condiciones siguientes: fig. 7 (A), la muestra fué depositada a 350° C a partir de una solución para la cual se prepararon por separado las soluciones de TeO_2 y CdCl_2 , para después mezclarlos; fig. 7 (B), la película fué depositada a la misma temperatura que la anterior, pero las sales antes mencionadas se disolvieron juntas; finalmente, en la fig. 7 (C), la película fué preparada bajo las mismas condiciones que la precedente, pero con un recocido posterior a 350° C en atmósfera de argón por un periodo de 60 min. Nótese que mediante el sólo proceso de rocío, en este caso, no es posible completar la reacción para obtener al CdTe policristalino; el espectro de la fig. 7 (A) es el de un material amorfo mientras que en la fig. 7 (B) se aprecian únicamente picos asociados a telurio libre. En apariencia el recocido posterior promueve una reacción de estado sólido, la cual dá como resultado el espectro de difracción de la fig. 7 (C)

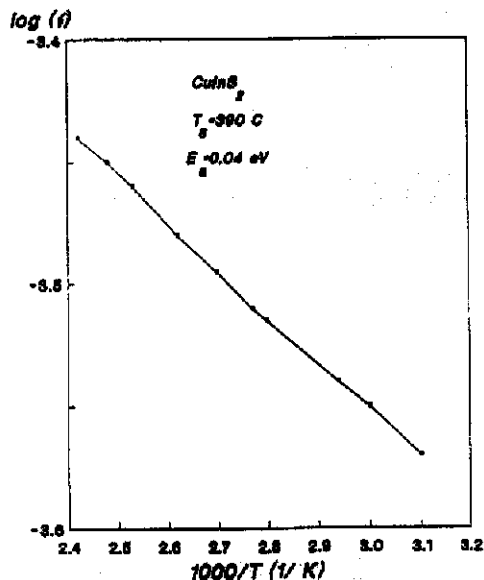


Fig. 6 Logaritmo de la conductividad vs $10000/T$ para una película de CuInS_2 preparada como en la figs. 4 y 5.

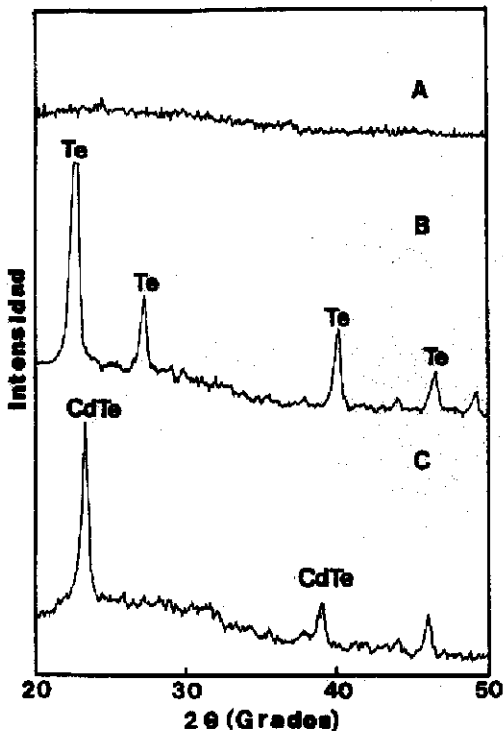


Fig. 7. Espectros de difracción de rayos X de películas de CdTe . A) Amorfa, B) policristalina sin recocido, C) Policristalina después de un recocido en Argón (ver texto).

que coincide con el reportado para el CdTe ; el pico dominante corresponde a la fase cúbica con orientación preferencial en la dirección (111), las picos de difracción restantes corresponden también a CdTe cúbico.

3.2.2 Ancho de banda

Los gráficos $(E \cdot \text{ALFA})^2$ y ALFA^2 vs. E , mostrados en la Figs. 8 y 9, se contruyeron a partir de los datos de transmitancia obtenidos, de películas amorfas y recocidas en atmósfera inerte respectivamente, tal como se ha indicado arriba. En el primer caso el ancho de banda óptico $E_c = 1.52 \text{ eV}$, mientras que para el material policristalino es de 1.49 eV , el cual está en buen acuerdo con el reportado para el CdTe en forma de película delgada.

3.2.3 Propiedades Eléctricas

En la Fig. 10 se muestra el gráfico $\log(\sigma)$ vs. $1000/T$ para una película policristalina de CdTe . En el intervalo de temperaturas analizado se observan dos mecanismos de transporte de carga, cuyas energías de activación son iguales a 0.3 y 0.36 eV respectivamente. El mecanismo que predomina a temperatura ambiente es caracterizado por la primera de ellas, a esta temperatura la resistividad es del orden de 10^7 ohm-cm . Con esta magnitud tan grande, no fué posible determinar el tipo de conductividad del material mediante el método de la punta caliente, pero se pudo hacer, tal como se ha mencionado anteriormente, con un medidor de cuatro puntas, resultando en todos los casos tipo P. Este era un resultado esperado, puesto que en película delgada sólo la técnica de electrodeposito ha originado CdTe del tipo N.

Los resultados mencionados implican la posibilidad de contar con un material en el que la activación térmica de la conductividad se debe en parte a la barrera de potencial a través de las fronteras de granos y otra parte a niveles profundos dentro de la banda prohibida, teniéndose una baja concentración de huecos en el material, por lo que la resistividad a temperatura ambiente es muy alta. Posteriormente realizaremos mediciones de efecto Hall, para determinar con exactitud las movilidades y concentraciones de huecos en función de la temperatura en estas películas. Aún así, estas características son adecuadas para la formación de estructuras fotovoltaicas tipo p-i-n, en la cual la capa intrínseca será la capa de CdTe .

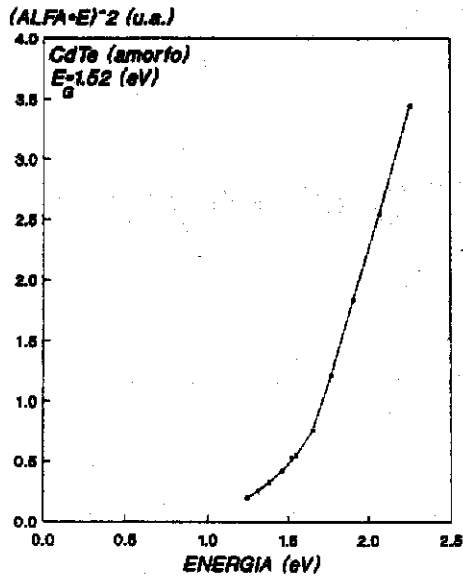


Fig. 8. Gráfico de $(ALFA \cdot E)^2$ vs E para una película amorfa de CdTe. Observe que el ancho de banda para transiciones directas es de 1.52 eV.

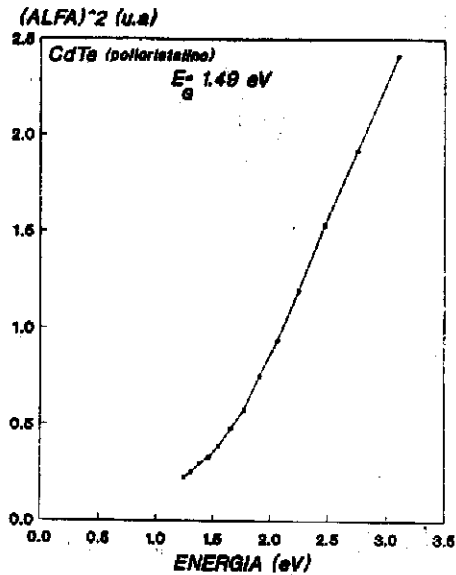


Fig. 9. Gráfico de $(ALFA \cdot E)^2$ vs E para una película policristalina de CdTe recocida en atmósfera de Argón. El ancho de banda directo es de 1.49 eV.

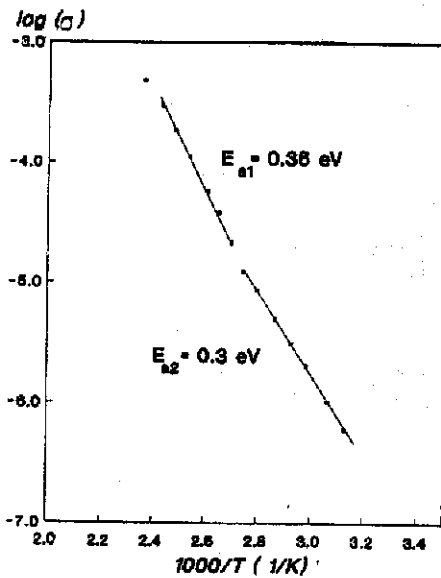


Fig. 10. $\log(\sigma)$ vs $1000/T$ en una película policristalina de CdTe recocida en atmósfera de Argón. En el rango de temperaturas medido se observan dos energías de activación, $E_{a1} = 0.3$ eV y $E_{a2} = 0.36$ eV.

4. CONCLUSIONES

Se ha mostrado que es posible obtener películas de materiales semiconductores $CuInS_2$ y CdTe por medio de la técnica de rocío químico. Cada material presenta dificultades propias, tanto en la preparación de soluciones químicas estables, como en la reacción que se lleva a cabo para la formación de los materiales requeridos. En este trabajo, hemos logrado la obtención del $CuInS_2$ con una composición química casi estequiométrica, con un ancho de banda para transiciones directas del orden de 1.4 eV, orientación preferencial en la dirección (112) de la fase calcopirita con tamaño de grano del orden de $2 \mu m$ y con resistividades a temperatura ambiente del orden de 10^3 ohm-cm. Por otro lado, no fué posible la formación de CdTe a partir del puro depósito, ya que se requirió de un tratamiento térmico posterior (recocido en Argón), para lograr el material en forma poli-cristalina. Las características medidas en este caso son: un ancho de banda para transiciones directas del orden de 1.5 eV, crecimiento preferencial en la dirección (111) de la fase cúbica, y resistividad a temperatura ambiente del orden de 10^7 ohm-cm. Todas estas características son apropiadas para la realización de estructuras fotovoltaicas como pretendemos.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Dr. Omar Solorza y al Ing. Ruben Rivera del Depto. de Química del CINVESTAV-IPN, tanto por habernos proporcionado algunos de los reactivos químicos y material bibliográfico que hemos necesitado, como por su aportación a diversas ideas para mejorar la preparación de soluciones de partida. También agradecemos al Dr. V. López Hirata del Depto. de Metalurgia de la ESIQIE-IPN por toda la ayuda que nos ofreció inicialmente para la obtención de espectros de difracción de rayos X de nuestras películas, con el equipo de su laboratorio.

REFERENCIAS

1. A. L. Fahrenbruch and R. L. Bube, Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion, Ed. Academic Press (1983), p. 14.
2. T. L. Chu, S. S. Chu, J. Britt, C. Ferakides, C. Wang, C. Q. Wu and H. S. Ullal, Electron Devices Lett. 13 (5), 303 (1992).
3. K. W. Mitchell, G. A. Pollock and A. V. Mason, Proc. of the 20th IEEE PVSC (1988), p. 1542.
4. H. Bihri, C. Messaoudi, A. Boyer, A. Mzerd, and M. Abd-Lefdil, Phys. Stat. Sol. (a) 129, 193 (1992).
5. K. Zweibel, H. S. Ullal and R. L. Mitchell, Proc. of the 20th IEEE-PVSC (1988), p. 1469.
6. S. Oktik, Progress in Crystal Growth and Characterization 17, 171 (1988).
7. J. A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry, Ed. Mc. Graw-Hill, USA, 13th edition (1985).
8. M. Ortega López, J.L. de León, A. García y A. Morales Acevedo. Trabajo en preparación para su próxima publicación.
9. B. Tell, J. L. Shay, and R. M. Kasper, J. appl. Phys. 43, 2469 (1972).