

Propiedades físicas de películas delgadas de CuInS_2 obtenidas mediante la técnica de rocío químico

M. de la L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza

*Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N.
Av. I.P.N. 2508, Apdo. Postal 14-740, 07000, México, D.F. FAX: (525) 747-71-14
E-mail: molvera @mail.cinvestav.mx*

M. Asomoza

UAM-I, Depto. de Química. Apdo. Postal 55-534, 09340, México D.F.

ABSTRACT. The electrical, optical and structural properties of thin films of copper indium sulfide (CuInS_2) prepared by chemical spray technique on glass substrates are reported. The films were prepared using an aqueous solution of copper chloride, indium chloride and thiourea. The films were grown keeping a constant temperature in the range 350-500°C. The films obtained are p-type conductivity and the electrical resistivity reaches minimum values of 0.15 Ω -cm. The bandgap is 1.4 eV and the structure present a high degree of orientation along the (112) direction.

Keywords: thin films, chemical spray, semiconductor compounds.

RESUMEN. Las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de películas de CuInS_2 preparadas por rocío químico sobre substratos de vidrio son reportadas. Las películas se prepararon a partir de una solución acuosa conteniendo cloruro de cobre, cloruro de indio y tiourea. Esta solución se roció sobre substratos de vidrio a temperatura controlada, en un intervalo de 350-500°C. Las películas obtenidas son de conductividad tipo p y su resistividad eléctrica alcanza valores mínimos de 0.15 Ω -cm. El ancho de la banda de energía prohibida es del orden de 1.4 eV y su estructura presenta alta orientación en la dirección cristalográfica (112).

Palabras clave: películas delgadas, rocío químico, compuestos semiconductores.

INTRODUCCION

Los compuestos ternarios I-III-VI₂ son materiales semiconductores de gran interés por su potencial en el campo de las celdas solares. Su aplicación en forma de película en estructuras fotovoltaicas constituye la parte activa. Entre los compuestos semiconductores ternarios más estudiados se encuentran el CuInSe_2 , CuInS_2 y AgInS_2 . Su estructura cristalina es calcopirita la cual puede considerarse como derivada de la estructura blanda de zinc, que presentan los compuestos II-VI, pero remplazando un par de los átomos del grupo II por uno del grupo I y otro par por átomos del grupo III (ver figura 1) [1].

El CuInS_2 es de particular interés por las siguientes características; (1) la magnitud del ancho de la banda de energía prohibida, E_g , es de aproximadamente 1.5 eV, el cual es muy cercano al óptimo para la conversión fotovoltaica, (2) es un semiconductor de banda directa, y (3) se puede obtener con conductividad tipo p ó n. Con este material es posible la fabricación de una homounión, para la cual se predice una eficiencia teórica hasta del 32%. Los parámetros de red que han sido reportados son: $a= 5.523\text{Å}$ y $c= 11.12\text{Å}$ [2]. La obtención del material con la estequiometría correcta es complicada, debido a la

sensibilidad de sus propiedades físicas con la variación de los parámetros de depósito. La estequiometría de las películas influye principalmente sobre las propiedades eléctricas, ya que ligeras variaciones de las razones de cobre/indio y cobre/azufre dan lugar a cambios de la resistividad y el tipo de conductividad [3]. Lo anterior explica porque hasta la fecha no ha sido posible superar el 4% de eficiencia de conversión fotovoltaica obtenido desde 1977 por Kazmerski [4].

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Películas de CuInS_2 fueron depositadas sobre substratos de vidrio sodocálcico a diferentes temperaturas. La solución de trabajo se obtuvo a partir de los compuestos: cloruro de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cloruro de indio ($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), y como fuente del azufre se utilizó la tiourea (H_2NCSNH_2), todos ellos disueltos en H_2O D.I. Las películas se fabricaron mediante la técnica de rocío químico, la cual consiste en rociar la solución, que contiene en disolución a los elementos de interés sobre el substrato caliente, lugar donde reaccionan para formar un compuesto químico sólido [5].

Los reactivos químicos deben ser seleccionados de manera que los elementos no deseados sean volátiles a la temperatura de depósito. Para la generación del rocío se requiere de un gas portador de la solución, y en nuestro caso utilizamos nitrógeno, N_2 . El principal inconveniente de la técnica de rocío químico en la preparación de este tipo de materiales, es la dificultad para obtener soluciones estables que contengan a los iones de interés para formar el compuesto. Esto lo hemos resuelto con el empleo de la tiourea, ya que este compuesto además de proveer el S necesario, propicia la formación de complejos de In e inhibe la formación de hidróxidos, lo que da lugar a la formación de soluciones estables por períodos largos. Los sustratos utilizados fueron preparados previamente mediante una limpieza MOS [6] y secados con N_2 . Las condiciones de depósito fueron: intervalo de la temperatura del sustrato: 400 a 500°C; flujo de solución: 4 y 6 ml/min, flujo de gas portador: 5 l/min y concentraciones molares: 6 y 10 mM. Se crecieron películas a diferentes combinaciones de las condiciones mencionadas con tiempos de depósito de 15, 30, 45 y 60 minutos. Las mediciones del espesor se realizaron mediante un perfilómetro de superficies Dektak II con una resolución de 5 nm.

La caracterización óptica realizada consiste en la obtención de los espectros de transmitancia para longitudes de onda de 600 a 1000 nm, obtenidos mediante un espectrometro CARY 17D. Estos espectros fueron utilizados para realizar una estimación del valor del ancho de la banda de energía prohibida.

La estructura de las películas fue analizada mediante los espectros de difracción de rayos X, para lo cual se empleó un difractor Siemens Kristalloflex.

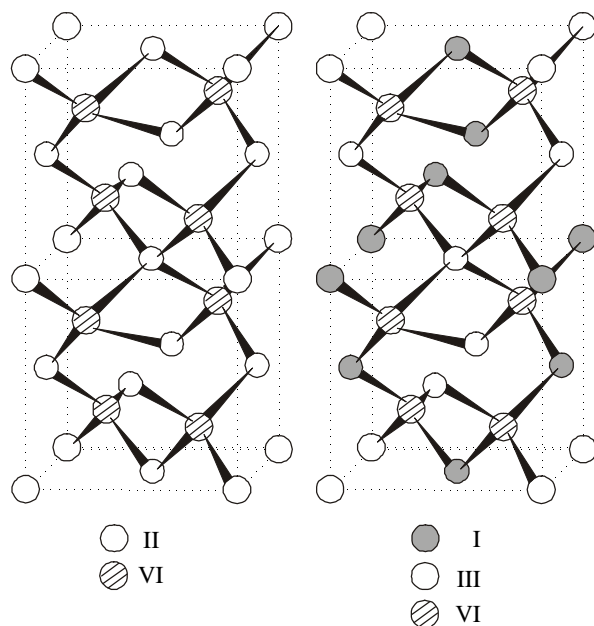


Figura 1. Arreglo atómico de las estructuras, (a) mezcla de zinc: compuesto II-VI y (b) calcopirita: compuesto I-III-VI₂.

La resistividad eléctrica fue medida indirectamente a través de mediciones de la resistencia de hoja y del espesor de las películas. La resistencia de hoja fue obtenida con un medidor de cuatro puntas marca Veeco FPP-100.

RESULTADOS Y DISCUSION

Crecimiento

La figura 2 muestra las razones de crecimiento a 450 y 475°C. En estas se comprueba la posibilidad de obtener películas gruesas, con espesores del orden de algunos micrómetros, espesor requerido para la fabricación de estructuras fotovoltaicas. En estas se puede observar que la concentración y flujos de solución favorecen el crecimiento, sin embargo, a temperaturas mayores a 450°C el crecimiento de las películas es menor. La figura 3 muestra los valores de espesor como función de la temperatura de sustrato para depósitos realizados a partir de una solución 6 mM, flujo de solución de 6 ml/min, durante 30 minutos.

Caracterización eléctrica

Las mejores propiedades eléctricas las presentaron las películas depositadas a 500°C a partir de una solución 6 mM, utilizando un flujo de solución de 6 ml/min. El valor de resistividad más bajo obtenido fue de 0.15 Ω -cm.

La resistividad (ρ) se calculó a través de la siguiente relación:

$$\rho = R \cdot \delta$$

donde R es la resistencia de hoja, obtenida por el método de cuatro puntas y δ es el espesor de la película.

Caracterización óptica

La caracterización óptica y estructural se realizó en películas depositadas a 500°C con un espesor de 750 y 1200 nm, por presentar la resistividad más baja, condición favorable para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos. La figura 4 muestra los dos espectros de transmitancia correspondientes.

El E_g fue calculado a partir de los espectros de transmitancia, y como el $CuInS_2$ es un semiconductor de bandas directas, es válida la siguiente relación [7],

$$\alpha^2 \sim k(h\nu - E_g) \quad (k = \text{constante})$$

el cálculo de coeficiente de absorción se supone que no existe reflexión [$\alpha = 1/\delta \cdot \ln(1/T)$].

En la figura 5 se grafica α^2 vs. $h\nu$, por lo tanto, y de acuerdo a la relación anterior, la intersección de la recta que une a los puntos calculados con el eje $h\nu$ da el valor correspondiente a E_g . Los valores obtenidos son de 1.4 y 1.45 eV, para las películas con espesores de 1200 y 750 nm, respectivamente.

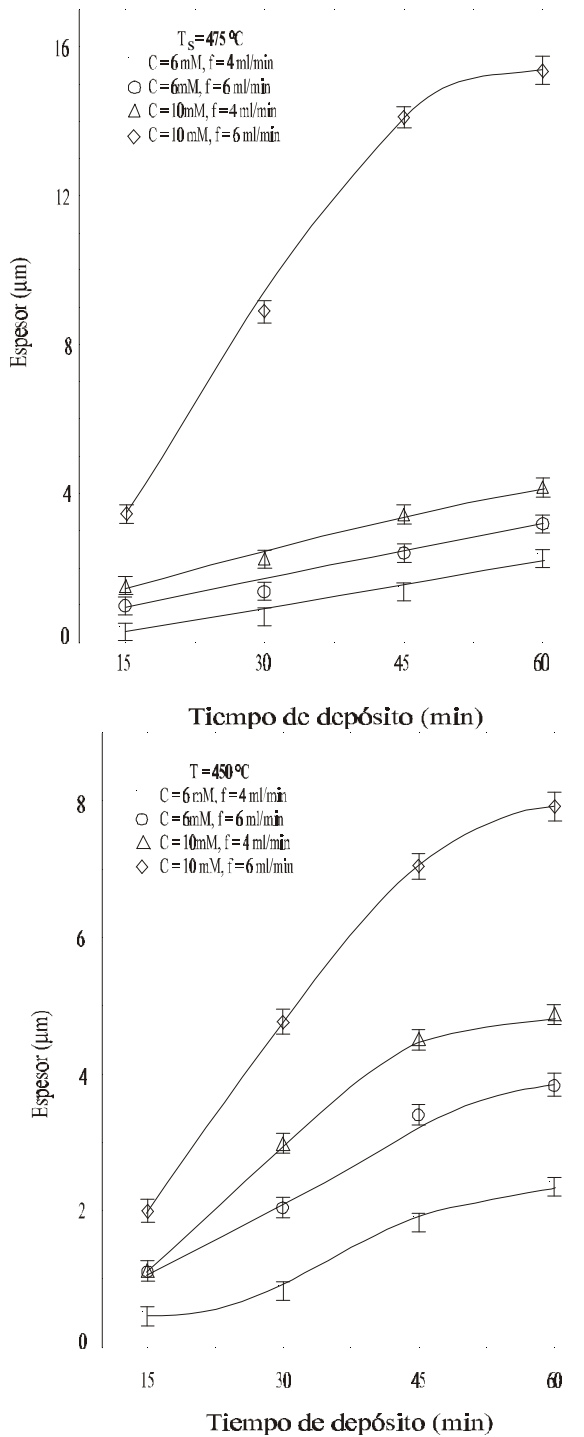


Figura 2. Espesor en función del tiempo de depósito en películas de CuInS_2 depositadas a 450°C y 475°C con diferentes valores de concentración molar y flujo de solución.

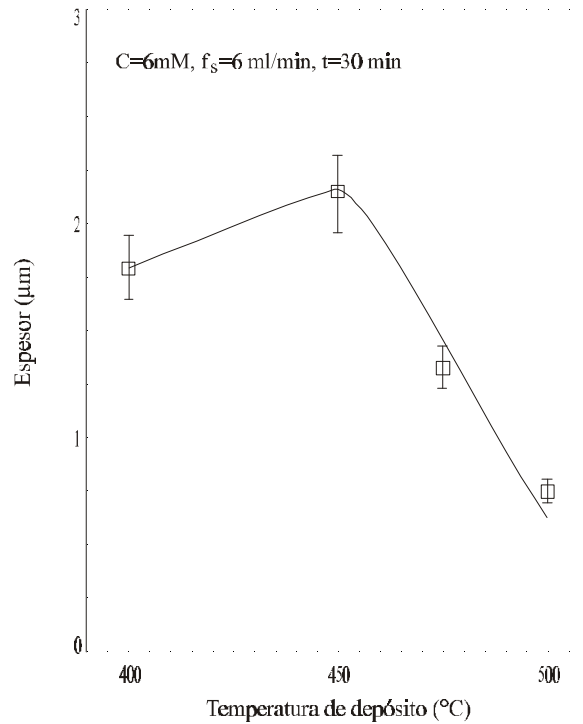


Figura 3. Espesor en función de la temperatura de depósito para películas de CuInS_2 , crecidas a partir de una solución con una concentración de 6mM y un flujo de solución de 6ml/min , durante 30 min .

En esta figura se observa un ligero corrimiento del borde de absorción con el espesor de la película, efecto que se manifiesta desde la figura 4 como un desplazamiento de los espectros de transmitancia.

Caracterización estructural

La figura 6 muestra las propiedades de estructura de películas depositadas a 500°C con un espesor de 750 nm . El espectro (a) corresponde a una película sin algún tratamiento térmico. En ésta se puede observar un crecimiento preferencial de los planos (112). Esta definición cristalográfica mejora cuando las películas son sometidas a un tratamiento térmico posterior al crecimiento, realizado a 500°C durante 4 horas en un contenedor de grafito, a fin de evitar la oxidación a temperaturas elevadas (espectro (b)). La orientación preferencial de crecimiento (112) se presenta, casi bajo todas las condiciones de depósito utilizadas, a excepción de concentraciones altas de la solución de trabajo, 10 mM , en donde la orientación preferencial de crecimiento cambia, dominando en este caso las direcciones (220, 204) (espectro (c)).

En

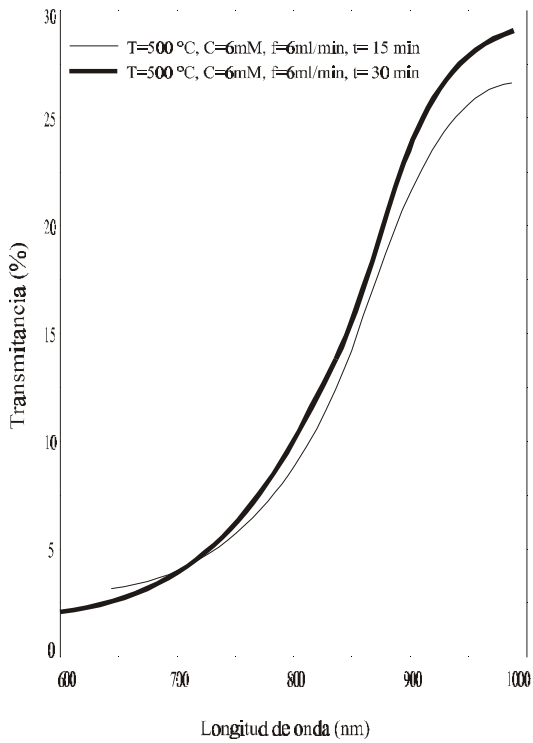


Figura 4. Transmitancia óptica en función de la longitud de onda para dos películas de CuInS₂ con espesores diferentes, depositadas a 500°C a partir de una solución 6 mM y un flujo de solución de 6ml/min.

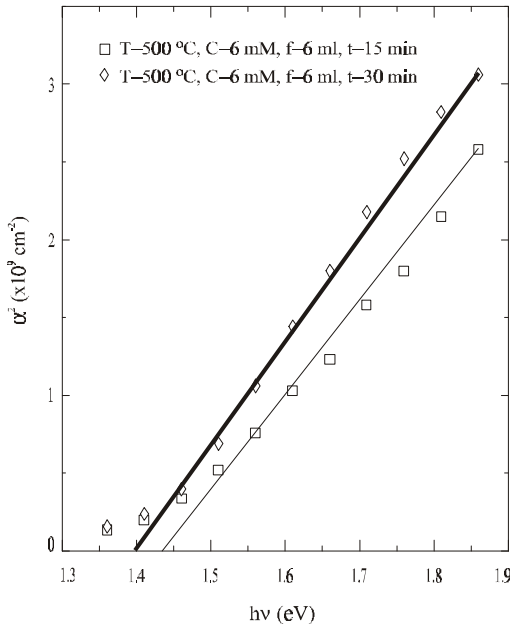


Figura 5. Coeficiente de absorción óptica en función de la energía, (b) con un tratamiento térmico durante 4 horas a 500°C y (c) sin tratamiento térmico, depositadas a partir de una solución de partida con una concentración 10 mM y un flujo de solución de 6ml/min.

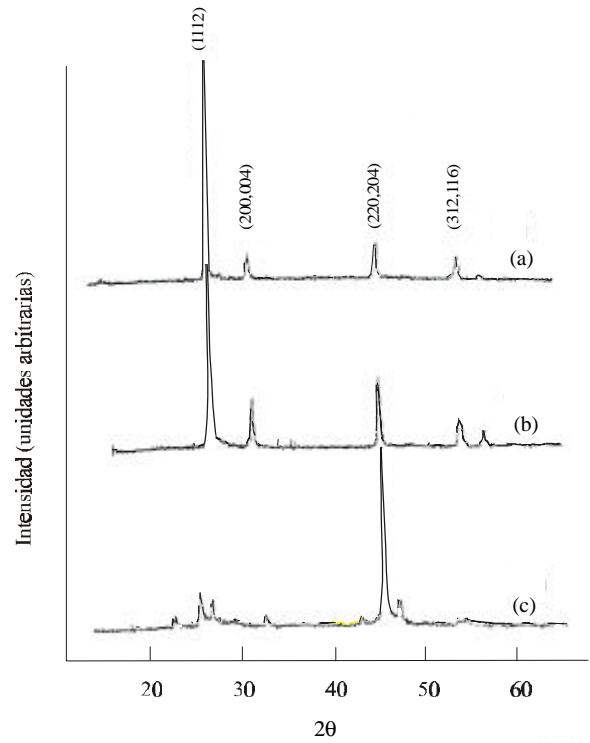


Figura 6. Espectros de rayos X de películas de CuInS₂ depositadas a 500°C a partir de una solución con una concentración de 6mM y un flujo de solución de 6 ml/min.: (a) sin tratamiento térmico, (b) con un tratamiento térmico a 500°C, durante 4 hrs. Y (c) sin tratamiento térmico, depositadas a partir de una solución con una concentración de 10mM y el mismo flujo de solución.

CONCLUSIONES

En este trabajo se muestra que es posible obtener películas con espesores controlados sobre una área de 20cm². Los valores obtenidos para E_g, 1.4-1.45 eV, son cercanos al óptimo requerido para aplicaciones fotovoltaicas. A temperaturas de sustrato de 500°C se obtienen resistividades del orden de 0.15 Ω-cm, que son valores escasamente logrados en el campo, aunque resultan ser elevados para la aplicación deseada. Las películas presentan una estructura altamente orientada en la dirección (112) y se encuentra un cambio de ésta con la concentración de la solución.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo técnico del técnico Miguel Angel Luna Arias en la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] H.L. Hwang, C.C. Tu, S. Maa, C.Y. Sun. *Solar Energy Materials* **2** (1980)433-446.
- [2] H.L.Hwang, B.H.Tseng, C.Y. Sun, J.J. Loferski. *Solar Energy Materials* **4** (1980)67-79.
- [3] A.N. Tiwari, D.K. Pandya, K.L. Chopra. *Thin Solid Films* **130** (1985)217-230.
- [4] L.L. Kazmerski, M.S. Ayyagari and G.A. Sanborn. *J.Appl.Phys.*, **46** (1975)4865.
- [5] A. Tiburcio-Silver. Tesis de Maestría. CINVESTAV I.P.N. (1985)73-86.
- [6] M. de la L. Olvera. Tesis de Maestría. CINVESTAV I.P.N. (1989)85.
- [7] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, (Prentice Hall, Inc., 1971)p. 36.