

Caracterización fisicoquímica del sistema Mo/CuInS₂/Zn(O,OH)S/ZnO por medio de espectroscopía fotoelectrónica XPS y AES

William A. Vallejo^{1*}, Carlos E. Diaz-Uribe¹, Mikel Hurtado²

¹ Grupo de Investigación en Fotoquímica y Fotobiología. Facultad de Ciencias Básicas. Universidad del Atlántico. Kilómetro 7 Vía Puerto Colombia, Barranquilla, Colombia

² Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar. Universidad Nacional, Bogotá, Colombia.

FECHA DE ENTREGA: 10 DE ABRIL DE 2014
FECHA DE EVALUACIÓN: 25 DE ABRIL DE 2014
FECHA DE APROBACIÓN: 10 DE MAYO DE 2014

Resumen Las técnicas de espectroscopía en volumen y superficie son métodos analíticos muy confiables para realizar la caracterización de películas delgadas de diferentes materiales; en este trabajo se presentan resultados relacionados con la composición de la capa absorbente (CuInS₂) y la capa *buffer* Zn(O,OH)S en el sistema Mo/CuInS₂/Zn(O,OH)S/ZnO. Las capas de CuInS₂ y ZnS fueron sintetizadas por co-evaporación y deposición de baño químico (CBD) respectivamente, el sistema fue caracterizado por medio de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y todo el sistema fue estudiado por medio de espectroscopía electrónica Auger (AES). Los resultados de XPS indicaron que la capa *buffer* cubrió uniformemente la superficie de CuInS₂, además se verificó que la capa *buffer* esta compuesta por una mezcla de diferentes compuestos. Finalmente la caracterización por AES en profundidad permitió determinar la composición de cada una de las películas del sistema fotovoltaico.

Abstract Volume and surface spectroscopy techniques are reliable analytical methods to characterize thin films of different materials. This paper presents results related to the composition of the absorbing film (CuInS₂) and the Zn(O,OH)S buffer film within the Mo/CuInS₂/Zn(O,OH)S/ZnO system. CuInS₂ and ZnS films were synthesized per co-evaporation and chemical bath deposition (CBD) respectively. The system was characterized through an X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and studied through the Auger electron spectroscopy (AES). The results of the XPS indicated that the buffer film covered uniformly the CuInS₂ surface, and we were able to verify that this film is created by a mixture of different compounds. Finally, the AES characterization allowed us to determine the composition of each one of the films of the photovoltaic system.

Palabras Clave: espectroscopía, CuInS₂, voltaje, películas delgadas, celdas solares.

Keywords: spectroscopy, CuInS₂, voltage, thin films, solar cells.

* williamvallejo@mail.uniatlantico.edu.co

1. Introducción

Las celdas solares de película delgada que utilizan capas absorbentes tipo calcopirita (CuInS_2 , CuGaSe , Cu(InGa)(SeS)_2) actualmente tienen una eficiencia máxima de conversión de 20.1% a escala laboratorio [1]. Este tipo de celdas utilizan una película delgada de CdS (50-80 nm) en su estructura; esto con el fin de mejorar el acople mecánico entre la capa absorbente y el contacto eléctrico superior; sin embargo este material presenta dos inconvenientes importantes: (a) la elevada toxicidad del CdS presenta riesgos ambientales durante la fabricación de los recubrimientos; (b) este material presenta una brecha de energía prohibida pequeña ($E_g = 2.4$ eV); esto ocasiona que se presenten pérdidas de fotocorriente en longitudes de onda cercanas a la región ultravioleta [2,3,4]. En la actualidad fabricar capas *buffer* libres de Cd que permitan obtener eficiencias elevadas y que no deterioren la estabilidad de la celda solar es uno de los principales temas de investigación en el área [5]. El Zn(O,OH)S es uno de los principales candidatos para obtener capas *buffer* libres de Cd con eficiencias comparables; esta capa tiene una E_g de 3.8 eV y no presenta ningún riesgo ambiental. El método *Chemical Bath Deposition* (CBD) ó deposición de baño químico (en español) ha sido ampliamente utilizado para la síntesis de las películas *buffer* debido a su bajo costo de implementación, las temperaturas de síntesis son bajas, y este método permite recubrir con facilidad grandes superficies sin deteriorar la capa absorbente [6], actualmente las celdas solares que utilizan capas *buffer* de Zn(O,OH)S sintetizadas por CBD han presentado eficiencias 18.8% [7] muy cercanas a las máximas reportadas cuando se utiliza el CdS, la incorporación de este tipo de capas *buffer* en remplazo de las capas de CdS sin disminuir significativamente la eficiencia del sistema fotovoltaico representa un avance significativo en el área. En este trabajo se sintetizaron capas de Zn(O,OH)S sobre capas absorbentes de CuInS_2 , como remplazo de la tóxica y ambientalmente peligrosa capa *buffer* de CdS.

2. Experimental

El sistema con la estructura Mo/CIS/ Zn(O,OH)S / ZnO fue construido utilizando el siguiente procedimiento: como contacto eléctrico inferior de la celda se utilizó una película de Mo con un espesor de 1.1 μm ; esta capa fue sintetizada utilizando un sistema de sputtering magnetrón DC con una configuración de electrodo tipo S-gun [8]. La capa absorbente CIS con 1 μm de espesor fue sintetizada por medio de coevaporación de In y Cu en una atmósfera de S utilizando un proceso de tres etapas [9]. Como capa *buffer* se utilizó una película de Zn(O,OH)S de 80 nm de espesor; esta fue sintetizada por el método CBD, para tal efecto se utilizaron tiourea y acetato de zinc como precursores; también se utilizó citrato de sodio y amoníaco como complejantes y soluciones tampón; el proceso fue realizado a pH 10.5 y 80 °C; el tiempo de síntesis fue evaluado entre 15-60 minutos [10]. Finalmente como contacto eléctrico superior se utilizó una película de ZnO con 1 μm de espesor; esta capa fue sintetizada por medio de evaporación reactiva [11].

Con el fin de caracterizar la capa absorbente y la capa *buffer* diferentes muestras fueron estudiadas por medio de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopía electrónica Auger (AES) en superficie y en profundidad utilizando un espectroscopio Perkin-Elmer ESCA/SAM modelo 560. La espectroscopía Auger fue utilizada para caracterizar toda la celda solar en un perfil de profundidad; la erosión de las muestras se hizo con un cañón de iones Ar^+ , irradiando la muestra con un haz de electrones (2 KeV) y una densidad de corriente de $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La estructura de toda la celda solar fue analizada por medio de microscopía de barrido electrónico (SEM) en sección transversal con un área de barrido de ($2.5 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$), utilizando un microscopio Cambridge S360 operado con un voltaje de aceleración de 20 KV.

3. Resultados

3.1. Espectroscopía XPS

La figura 1 muestra el perfil de XPS típico de una muestra de CIS. El perfil muestra las señales características de energía de enlace para los átomos de Cu, In y S presentes en esta capa absorbente. Las dos primeras señales ubicadas en 952.0 eV y en 932.0 eV corresponden a las transiciones electrónicas del Cu $2p_{1/2}$ y el Cu $2p_{3/2}$ respectivamente; estas energías de enlace corroboran la presencia del ión Cu^+ . Las señales características del ión In^{3+} aparecen a menores valores de energía de enlace en 665.5 eV, 452 eV, 444 eV y 17.9 eV; estas señales corresponden a transiciones electrónicas del In $3p_{3/2}$, In $3d_{3/2}$, In $3d_{5/2}$ y In $4d_{3/2}$ respectivamente.

El espectro de XPS también muestra señales correspondientes al ión S^{2-} ; en 226.0 eV y 162.0 eV; estas señales corresponden a las transiciones S $2s$ y S $2p_{3/2}$. Todas las señales corroboran las valencias de los átomos constituyentes de las películas de CIS. En el espectrograma de XPS se pueden observar algunas transiciones Auger, en este caso se encuentran señales en 569.3 eV y 534.12 eV correspondientes a la transición Auger del Cu $\text{L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ típicas de compuestos tipo calcopirita; estos resultados concuerdan otros reportes [12]. La figura 1 también muestra el perfil de profundidad de la misma capa; el proceso de erosión de la superficie fue realizado hasta alcanzar 400 nm de profundidad. El perfil obtenido después de ocho minutos de *sputtering* muestra que la intensidad de las señales correspondientes a las foto-transiciones del ión Cu^+ aumentan su intensidad, este incremento indica que la superficie del CIS presenta deficiencia de Cu; esto es resultado del proceso de obtención de la capa CIS ya que en el último paso de síntesis se obtiene la calcopirita en una atmósfera rica en In; esto se hace con el fin de evitar la formación de Cu_2S en la superficie del recubrimiento. Por otra parte, la señal ubicada en 286 eV corresponde a la transición electrónica del C $1s$; es común encontrar esta señal debido a contaminación con CO_2 atmosférico adsorbido en la muestra analizada [13].

La figura 2 muestra el perfil típico de una película de $\text{Zn}(\text{O},\text{OH})\text{S}$ obtenida por CBD después de 45 minutos de síntesis por CBD y el perfil de la capa

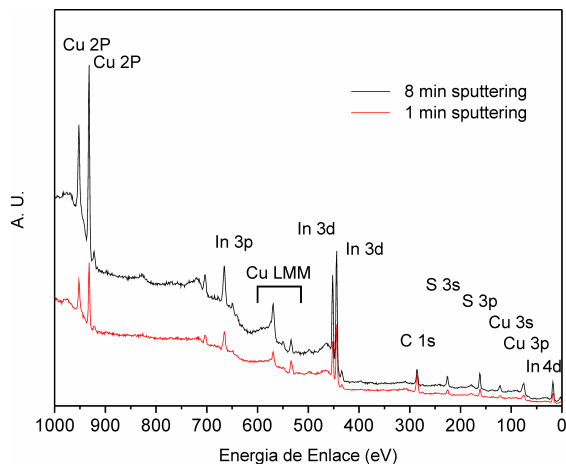


Figura 1. Perfiles de XPS correspondientes a estudio en superficie y en profundidad de la película de CIS.

de CIS utilizada como sustrato. Se pueden observar las señales características para átomos de Zn S y O. El espectro muestra cuatro señales características del ión de Zn^{2+} ubicadas en 10.8 eV, 89.5 eV, 139.8 eV, 1021.8 eV y 1196.5 eV, estas corresponden a las transiciones electrónicas del Zn $3d$, $3p_{3/2}$, $3s$, $2p_{3/2}$ y $2s$ respectivamente; la presencia de estas señales, corroboran la presencia del ión Zn^{2+} . El espectro XPS muestra algunas transiciones Auger en el rango de 480 eV y 690 eV correspondientes a las transiciones Zn $L_3M_{45}M_{45}$.

La figura 2 también muestra dos señales en 162.2 eV y 226.2 eV propias de las transiciones electrónicas de S $2p$ y S $2s$ del ión S^{2-} . El espectro de XPS también muestra dos señales importantes ubicadas en 530.2 eV correspondientes a la fototransición de O $1s$, la presencia de esta señal sugiere la formación de $Zn(OH)_2$ y/o ZnO dentro de la capa *buffer*. El posible mecanismo de generación y crecimiento de la película sugiere la formación de $Zn(OH)_2$ [14], sin embargo debido a que la espectroscopía de XPS no permite identificar iones H^+ no es posible comprobar la presencia de este ión en la capa *buffer*; pero la formación de $Zn(OH)_2$ y/o ZnO no es eliminada completamente del medio de reacción a pesar de que las condiciones de síntesis (baja concentración del ión metálico y la adición del acomplejante) favorecen la formación de ZnS [15]. Todo lo anterior sugiere que la capa *buffer* sintetizada es una mezcla de ZnS, $Zn(OH)_2$ y ZnO; comúnmente referenciado como $(Zn(O,OH)S)$ esto concuerda con lo reportado por otros autores [16].

3.2. Espectroscopía AES

La figura 3 muestra el perfil de composición atómica en profundidad de la celda solar con estructura Mo/CIS/Zn(O,OH)S/ZnO; obtenido por AES. El

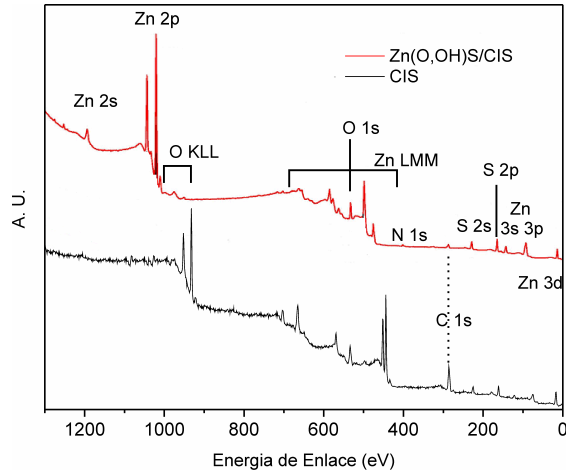


Figura 2. Perfiles de XPS de una capa de ZnS y la capa de CIS.

perfil permitió determinar la composición atómica de las diferentes capas que constituyen la celda solar. Durante los primeros ocho minutos de *sputtering* se mantiene constante la composición de Zn (49%) y O (42%) correspondiente a la película de ZnO. La composición de esta capa no es exactamente 50%-50% porque durante la síntesis del ZnO se generan vacancias de oxígeno (inducidas) dentro del material para favorecer la conductividad del material. Para un tiempo de *sputtering* entre 8-10 minutos se observa la transición a través de la capa *buffer*; esta transición es bastante uniforme y no se evidencian señales correspondientes a cambios considerables en la composición de S, O y Zn durante el *sputtering* de la capa *buffer*; este resultado es muy significativo ya que muestra que en la interfase entre la capa absorbente y el ZnO no hay gradientes de concentración de materiales que puedan deteriorar el funcionamiento de todo el sistema.

La zona correspondiente a la capa CIS (tiempo de *sputtering* 10-22 min) muestra que la composición es bastante uniforme; esto corrobora los resultados obtenidos por XPS; además se pone en evidencia la posible difusión de iones a través de esta capa. La figura 3 muestra un contenido de Zn cercano al 10% en esta zona; es posible que durante el proceso de síntesis de la capa *buffer* se haya facilitado el proceso de interdifusión de iones Zn^{2+} desde la capa *buffer* hacia la capa absorbente. Este tipo de comportamientos ya ha sido reportado para recubrimientos de CdS [17] el reducido tamaño de los iones de Zn^{2+} y la presencia de vacancias en la estructura del CIS favorecen la interdifusión de los iones de Zn^{2+} durante la formación de la capa *buffer* y durante su almacenamiento. Para un tiempo de *sputtering* superior a 22 minutos se alcanza el recubrimiento de Mo; para este tiempo de *sputtering* se observa un contenido elevado de azufre (10%) y oxígeno (20%). Al respecto se conoce que debido a las condiciones de almacenamiento y tratamiento de la muestra durante la fabricación de cada

recubrimiento, es posible que oxígeno adsorbido en la superficie pueda difundir entre los límites de grano dentro de los cristales que componen la película de Mo; estos sitios presentan una elevada disposición para almacenar oxígeno y formar MoO_3 [18], además durante la síntesis de la capa CIS se favorece la formación de MoS_2 en la interfase de los dos materiales.

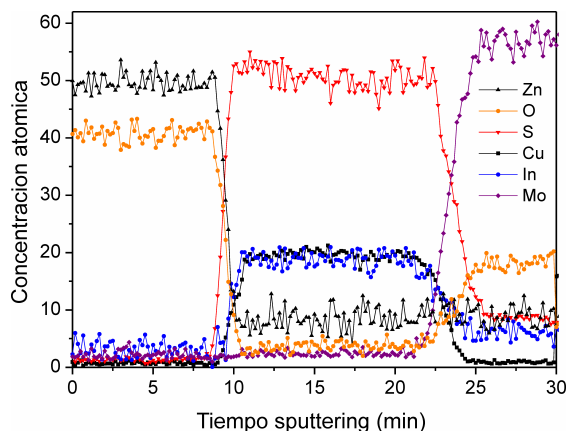


Figura 3. Perfiles de AES de la celda solar con estructura Mo/CIS/ZnS/ZnO.

4. Conclusiones

Se caracterizó fisicoquímicamente el sistema $\text{Mo/CuInS}_2/\text{Zn(O,OH)S/ZnO}$ por medio de espectroscopia XPS y AES. El análisis de XPS indicó que la capa CIS presenta deficiencia de S ocasionado por el proceso de síntesis; además el análisis de XPS indicó que la capa *buffer* sintetizada está compuesta por una mezcla de ZnS , Zn(OH)_2 y ZnO . Finalmente el análisis AES indicó que durante el almacenamiento el $\text{O}_{2(g)}$ de la atmósfera pueda difundir entre los límites de grano dentro de los cristales que componen la película de Mo generando formar MoO_3 . Finalmente por medio de espectroscopia AES fue posible determinar la composición de cada una de las películas que conforman el sistema fotovoltaico.

Referencias

1. Green M. A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E.: Progress in Photo-voltaics: Research and Applications, 21:5, 827-837. (2013)
2. Seo H., Ok E., Kim W., Park J., Seong T., Lee D., Cho H. Y., Jeong J.: Thin Solid Films 546 289-293. (2013)

3. Pérez-Hernández G., Pantoja-Enríquez J., Escobar-Morales B., Martínez-Hernández D., Díaz-Flores L.L., Ricardez-Jiménez C., Mathews N.R., Mathew X.: *Thin Solid Films* 535 154-157. (2013)
4. Gaubas E., Brytavskiy I., Ceponis T., Kusakovskij J., Tamulaitis G.: *Thin Solid Films* 531 131-136. (2013)
5. Vallejo W., Hurtado M., Gordillo G.: *Electrochimica Acta* 55 5610-5616. (2010)
6. Vallejo W., Clavijo J., Gordillo G.: *Brazilian Journal of Physics*, vol. 40, no. 1, March, 2010, 30-37. (2010)
7. Contreras M.A., Nakada T., Hongo M., Pudov O. A., Sites J. R.: 3rd World Conference on Photovoltaics Energy Conversion, Osaka. Japan, 2003, 98. (2003)
8. Gordillo G., Mesa F., Calderon C.: *Brazilian Journal of Physics*, 36, 982. (2006)
9. Calderón C., Pérez P., Clavijo J., Oyola J. S., Gordillo G.: *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, 94, 17. (2010)
10. Vallejo W., Romero E., Gordillo G.: *Proc. 33th IEEE Photovoltaic Solar Energy Conference*, San Diego, USA, 2008, 153. (2008)
11. Gordillo G., Calderon C.: *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 69, 251. (2001)
12. M.S. Park: *Current Applied Physics*, doi:10.1016/j.cap. 2010.02.17. (2010)
13. Bartolo-Perez P., Peña J. L.: *Revista Mexicana de Física*, 44, 9. (1998)
14. Hodes G.: *Chemical Solution Deposition of semiconductor films*, Marcel Dekker, Inc. New York, 120. (2002)
15. Sankapal B. R., Sartale S. D., Enaoui A.: *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 83, 447. (2004)
16. O'Brein P., McAleese J.: *Journal of Materials Chemistry*, 2309. (1998)
17. Abou-Ras D.: *Thin Solid Films*, 480, 118. (2005)
18. Al-Thani H., Young M., Asher S., Hasoon F.: 4th World Conference on Photovoltaics Energy Conversion, shanghai, China (2006).