

CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTUDIOS XPS DE PELÍCULAS DELGADAS DE AgInS₂ PARA APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES

C. Calderón^{a*}, G. Gordillo^a, P. Bartolo-Pérez^b, C.A. Arredondo^c

^a Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

^b Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV- IPN, Mérida, Yuc., México.

^c Ingeniería en Energía, Universidad de Medellín, Colombia.

*Autor de correspondencia, e-mail: clcalderont@unal.edu.co, phone: 571 3165000 ext 13017, Fax: 571 3165135.

Recibido: Abril 2015. Aprobado: Septiembre 2015.

Publicado: Noviembre 2015.

RESUMEN

Este trabajo presenta resultados relacionados con la caracterización morfológica, la identificación de fases y el estudio de la homogeneidad en la composición química de películas delgadas de AgInS₂ crecidas usando un procedimiento basado en la evaporación secuencial de precursores metálicos en presencia de azufre elemental, en un proceso en dos etapas. Se estudió el efecto de la temperatura de sustrato y de la proporción de la masa de Ag evaporada a la masa de In evaporada (m_{Ag}/m_{In}) sobre la fase, la estructura cristalina y la homogeneidad en la composición química a través de medidas de microscopía de fuerza atómica (AFM), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Los resultados mostraron que las condiciones de deposición afectan el tamaño de grano y la homogeneidad de la composición química de las películas de AgInS₂, como también la fase en la cual crecen las películas. Sin embargo, se encontraron las condiciones para preparar películas delgadas que contienen únicamente la fase AgInS₂ crecida con estructura tipo calcopirita tetragonal y buena homogeneidad de la composición química en todo el volumen. Las películas de AgInS₂ depositadas demostraron tener propiedades adecuadas para ser usadas como capa absorbente en celdas solares de película delgada.

Palabras claves: AFM, XPS, XRD, películas delgadas, celdas solares.

MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION AND XPS STUDIES OF AgInS₂ THIN FILMS FOR SOLAR CELLS APPLICATIONS

ABSTRACT

This work presents results related to the morphological characterization, the phase identification and study of the oxidation states of AgInS₂ thin films grown using a procedure based on the sequential evaporation of metallic precursors in presence of elemental sulphur, in a two stage process. Effects of the substrate temperature and evaporated mass of Ag to evaporated mass of In (m_{Ag}/m_{In}) ratio on the phase, crystalline structure and homogeneity in the chemical composition were studied through Atomic Force Microscope (AFM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements. It was found that the deposition conditions affect the morphology and the homogeneity of the chemical composition of the AgInS₂ films, as well as the phase in which these films grow. Moreover, conditions were found to prepare thin films containing only the AgInS₂ phase, grown with tetragonal chalcopyrite type structure and good homogeneity of chemical composition in the whole volume. The deposited AgInS₂ films demonstrated to have good properties for its use as absorber layers in thin film solar cells.

Keywords: AFM; XPS; XRD; thin films; solar cells.

INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades del compuesto AgInS₂ es de gran interés en la actualidad debido a sus aplicaciones potenciales en dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos y a que es un material que no contamina el ambiente. El AgInS₂ es un semiconductor que tiene una brecha de energía prohibida (E_g) directa y un alto

coeficiente de absorción, por lo cual se puede usar como capa absorbente en celdas solares. La principal ventaja de este material se presenta para aplicaciones en celdas solares tandem de dos junturas; en particular, el AgInS₂ tipo calcopirita se puede usar en la celda superior y el AgInSe₂ en la celda inferior, debido a que el AgInS₂ tiene

un E_g de 1.93 eV y el AgInSe_2 de 1.37 eV, y con esta celda tándem resultante es posible obtener teóricamente una eficiencia del 36% [1].

El AgInS_2 es el único, entre los compuestos I-III-VI₂ que puede cristalizar en dos fases estables: tetragonal (calcopirita) y ortorrómbica. La fase ortorrómbica es estable a altas temperaturas ($T > 620^\circ\text{C}$), y la fase calcopirita es estable a más bajas temperaturas ($T < 620^\circ\text{C}$) [2].

Las películas de AgInS_2 se han preparado por diferentes métodos, tales como: spray pyrolysis [3], evaporación térmica [4], electro-deposición [5], chemical bath deposition (CBD) [6] y microwave heating [7]. En este trabajo las películas delgadas de AgInS_2 fueron depositadas por un nuevo método de evaporación secuencial de las especies metálicas precursoras en atmósfera de S en un proceso de dos etapas; además se estudia la morfológica y la composición química del compuesto.

MATERIALES Y MÉTODOS

La síntesis del compuesto AgInS_2 se realizó sobre sustratos de vidrio tipo soda-lime, por el método de evaporación secuencial de especies precursoras metálicas en atmósfera de S en un proceso de dos etapas: en la primera etapa se forma el precursor binario In_2S_3 por co-evaporación de In y S, manteniendo la temperatura de sustrato (o temperatura de crecimiento) alrededor de 300°C y el flujo de In alrededor de 2.5 \AA/s ; el flujo de S se mantuvo constante en 12 \AA/s . En la segunda etapa, la temperatura de sustrato se eleva a alrededor de 500°C y se co-evaporan Ag y S, el flujo de Ag fue de 3 \AA/s y el flujo de S se mantuvo constante en 12 \AA/s como en la primera etapa. Finalmente, el compuesto ternario formado es sometido a un proceso de recocido en ambiente de S durante un tiempo aproximado de 60 minutos a 500°C , con el fin de mejorar la composición química y la estabilidad del compuesto. Para evaporar Ag e In se usaron dos crisoles separados de tungsteno y se

usó una celda de efusión de tantalio para evaporar azufre. La temperatura de sustrato se varió entre 400 y 600°C y la relación de la masa evaporada de Ag con respecto a la masa evaporada de In ($m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}$) se varió entre 0.77 y 1.13 manteniendo los demás parámetros constantes. En la figura 1 se ilustra la rutina usada para la síntesis de películas delgadas de AgInS_2 .

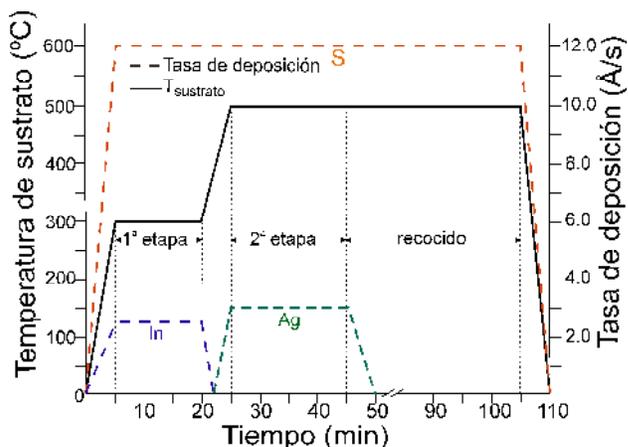


Fig. 1. Rutina de síntesis con la cual se depositó el compuesto AgInS_2 .

Las películas depositadas fueron caracterizadas mediante las técnicas de microscopía de fuerza atómica (AFM), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Las medidas de AFM se hicieron con un microscopio PSI Auto-probe CP en modo contacto, las medidas de XRD se tomaron con un difractómetro Shimadzu-6000 usando la línea $\text{Cu K}\alpha$ y las medidas XPS se realizaron usando un sistema Perkin-Elmer ESCA/SAM modelo 560. El espesor de las películas depositadas se midió con un perfilómetro Veeco Dektak 150.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización Morfológica

El efecto de parámetros de síntesis sobre la morfología de películas de AgInS_2 fue estudiado a través de medidas de AFM. La figura 2 muestra imágenes AFM correspondientes a películas delgadas de AgInS_2 depositadas a diferentes temperaturas de sustrato (2ª etapa

de la rutina de síntesis) y bajo diferentes relaciones de masas m_{Ag}/m_{In} .

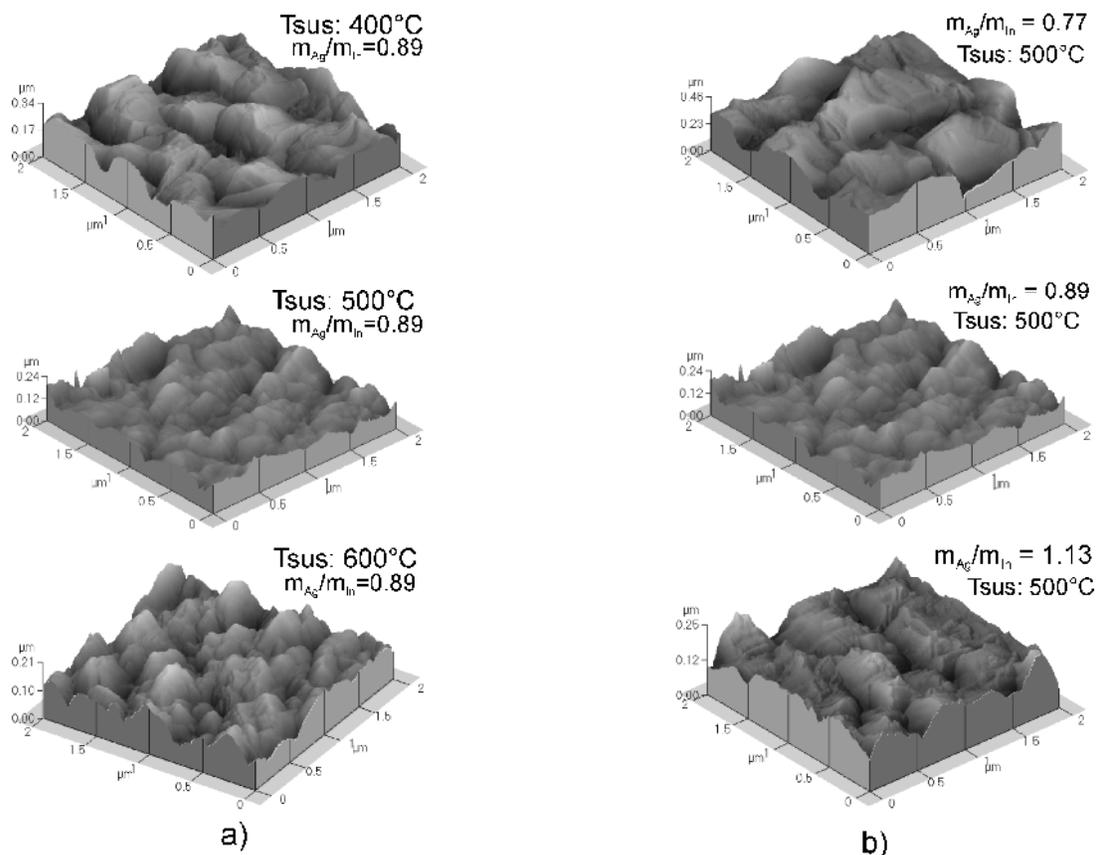


Fig. 2. Imágenes de AFM correspondientes a películas de $AgInS_2$ mostrando el efecto de a) la temperatura de sustrato (2^a etapa) y b) la relación de masas m_{Ag}/m_{In} .

Las imágenes AFM muestran que las películas de $AgInS_2$ crecen principalmente en clusters y sin poros. También se observa que tanto la relación de masas m_{Ag}/m_{In} como la temperatura de crecimiento afectan significativamente las morfología del compuesto. Las películas de $AgInS_2$ crecidas a temperaturas bajas ($<500^{\circ}C$) tienen tendencia a crecer en clusters grandes conformados por agrupación de granos pequeños y cuando la temperatura de sustrato es mayor que $500^{\circ}C$, estas presentan una estructura granular compacta con presencia de algunos clusters pequeños. Estos resultados indican que el incremento de la temperatura de sustrato crea condiciones termodinámicas que favorecen el crecimiento granular y

evita la formación de cluster. También se observa que las películas de $AgInS_2$ preparadas con exceso de In (relación $m_{Ag}/m_{In}<0.8$) o exceso de Ag (relación $m_{Ag}/m_{In}>1.0$) favorece la formación de clusters grandes, mientras que muestras depositadas usando relaciones de m_{Ag}/m_{In} entre 0.8 y 1.0 tienen tendencia a crecer con estructura granular. Las imágenes fueron analizadas con ayuda del software PSI ProScan Image Processing, con el propósito de obtener información acerca del tamaño de los clusters formados y la rugosidad. En la Tabla 1 se presentan los valores promedio del tamaño de clusters y de la rugosidad, obtenidos para las muestras cuyas imágenes AFM se muestran en la figura 2.

Tabla 1. Valores promedio de tamaños de clusters y rugosidad, obtenidos de imágenes de AFM realizadas a películas de AgInS₂, depositadas a diferentes temperaturas de sustrato y relaciones m_{Ag}/m_{In} .

RELACIÓN m_{Ag}/m_{In} , TEMPERATURA DE SUSTRATO	TAMAÑO DE CLUSTER (nm)	RUGOSIDAD (nm)
$m_{Ag}/m_{In}=0.89$, $T_s=400^\circ\text{C}$	432	152
$m_{Ag}/m_{In}=0.89$, $T_s=500^\circ\text{C}$	287	95
$m_{Ag}/m_{In}=0.89$, $T_s=600^\circ\text{C}$	243	103
$m_{Ag}/m_{In}=0.77$, $T_s=500^\circ\text{C}$	439	210
$m_{Ag}/m_{In}=1.13$, $T_s=500^\circ\text{C}$	387	112

Los resultados de la tabla 1 muestran que las muestras depositadas a temperaturas de sustrato diferentes a 500°C y relaciones de masas diferentes a $m_{Ag}/m_{In}=0.89$ presentan alta rugosidad que podría estar asociada a la formación de fases secundarias indeseables en este tipo de muestras, las cuales se pudieron identificar con estudios de XRD y XPS. La presencia de fases secundarias también causa detrimento de la cristalinidad de las películas de AgInS₂; en particular se ha encontrado que la fase secundaria ortorrómbica del AgInS₂ induce a una pobre cristalinidad del compuesto [8]. La menor rugosidad promedio observada en las películas depositadas a temperatura de sustrato 500°C y $m_{Ag}/m_{In}=0.89$, con respecto a las películas depositadas con parámetros diferentes, es probablemente debida a que estas películas crecen únicamente en la fase tetragonal tipo calcopirita del AgInS₂.

Caracterización estructural

Las películas delgadas de AgInS₂ depositadas también se caracterizaron a través de medidas de XRD para estudiar el efecto de la temperatura de sustrato y la relación de masas m_{Ag}/m_{In} , sobre la fase y estructura cristalina. En la figura 3 se muestran difractogramas experimentales correspondientes a películas preparadas con temperatura de sustrato de 500 y 550°C y con relación de la masa evaporada de Ag respecto a la masa evaporada de In (m_{Ag}/m_{In}) de 0.89 y 1.0; con el propósito de mejorar la

confiabilidad del análisis de los difractogramas experimentales estos son comparados con uno simulado teóricamente usando el programa PowderCell.

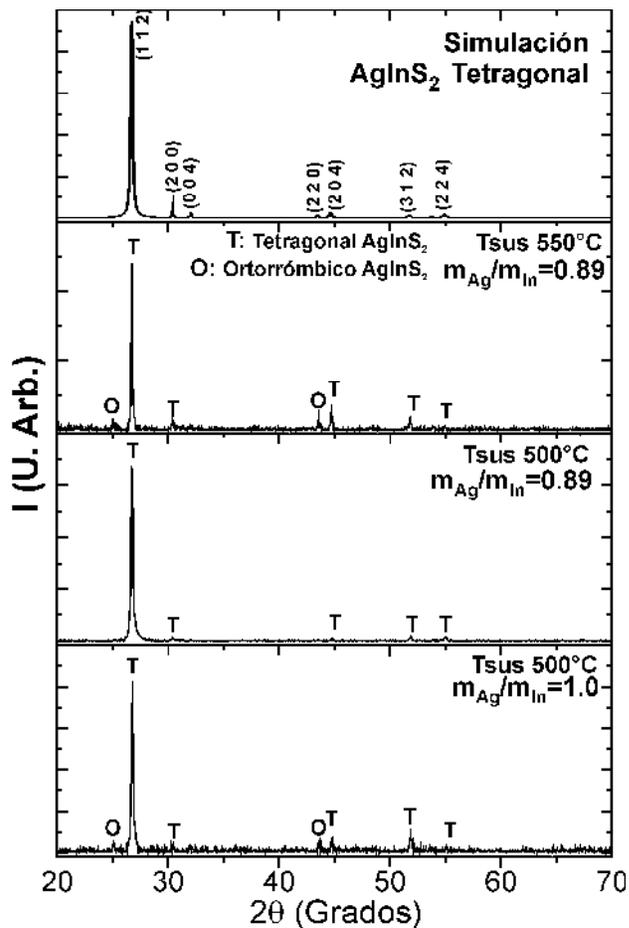


Fig. 3. Difractogramas típicos de películas delgadas de AgInS₂ depositadas variando la temperatura de sustrato y la relación m_{Ag}/m_{In} . Se incluye un difractograma simulado teóricamente para una muestra de AgInS₂ con estructura calcopirita.

Los resultados revelaron que las películas de AgInS₂ crecen en una mezcla de fases tetragonal y ortorrómbica con orientación preferencial de los cristalitas en la dirección (112); sin embargo, a través de un exhaustivo estudio se encontraron los parámetros para crecer las películas sólo en la fase tetragonal (JCPDS #00 025 1330). Los parámetros que dan lugar al crecimiento de películas de AgInS₂ sólo en la fase tetragonal son: temperatura de sustrato 500°C y $m_{Ag}/m_{In}=0.89$. Las constantes de red de

las películas de AgInS_2 crecidas con estructura tetragonal tipo calcopirita son $a=5.8980 \text{ \AA}$ and $c=11.1935 \text{ \AA}$.

Análisis XPS

La influencia de la temperatura de sustrato y de la relación $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}$ sobre los estados de oxidación de las películas de AgInS_2 fueron estudiados a través de medidas de XPS. La figura 4 muestra un espectro XPS típico de una película delgada de AgInS_2 depositada a 500°C con una relación $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}=0.89$. Adicionalmente a los picos de C 1s y O 1s, los picos correspondientes al In, Ag y S son identificados en el espectro. Las energías de enlace fueron calibradas usando la línea de C 1s a 284.6 eV .

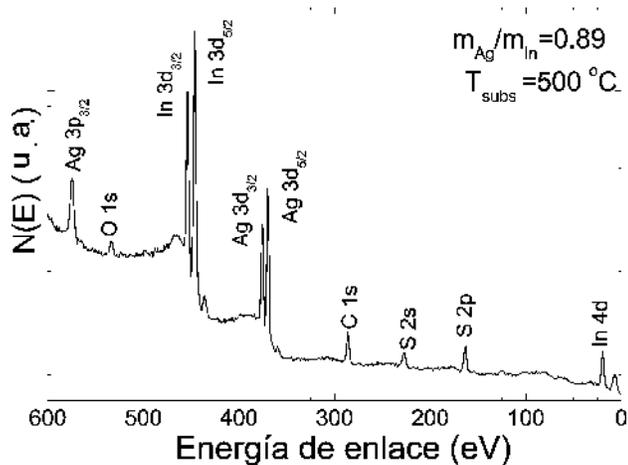


Fig. 4. Espectro XPS típico de una película delgada de AgInS_2 .

La figura 5 muestra barridos de alta resolución de los picos correspondientes a las señales Ag 3d, In 3d y S 2p medidos a dos profundidades diferentes de películas delgadas de AgInS_2 con espesores de alrededor de $0.70 \mu\text{m}$; dos de las muestras se prepararon a 500°C usando una relación $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}$ igual a 0.89 y 1.00, y la tercera muestra se preparó a 550°C , y $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}$ igual a 0.89.

Las medidas XPS fueron hechas a profundidades alrededor de 150 nm y 300 nm , después de remover el material a una tasa del orden de $50 \text{ \AA}/\text{min}$ mediante erosión con un cañón de iones de Ar durante 30 y 60

minutos, respectivamente, para obtener información acerca de la composición química al variar la profundidad.

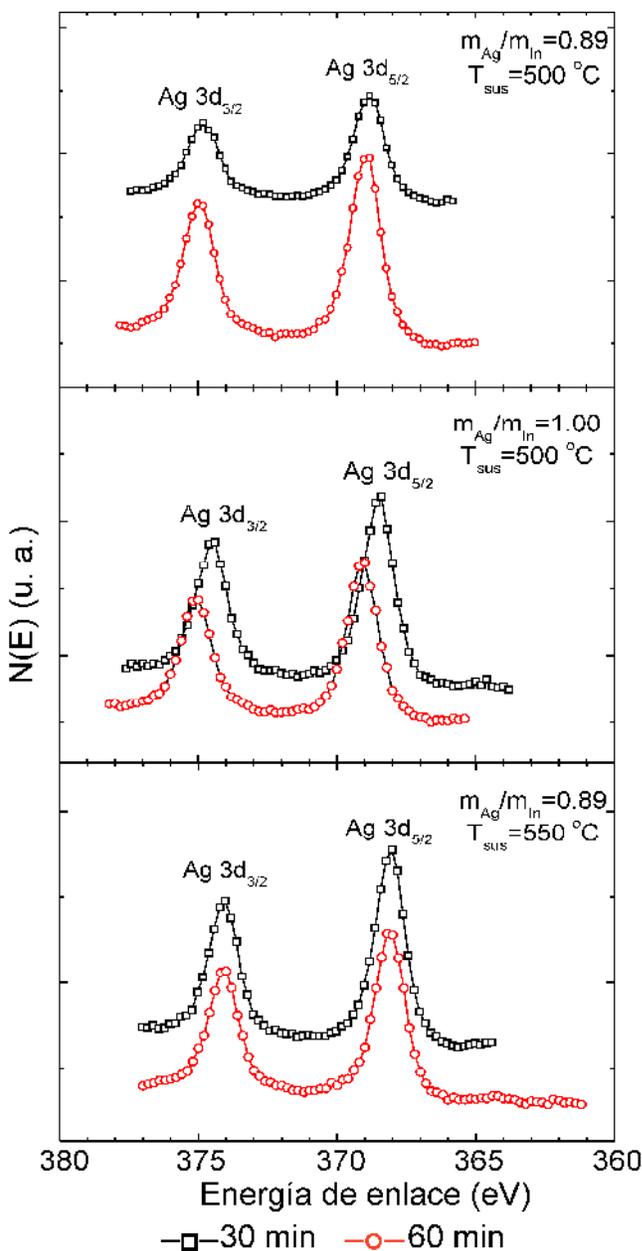


Fig. 5a. Barridos de alta resolución de los picos correspondientes a las señales Ag 3d, medidos a dos profundidades diferentes de tres muestras de AgInS_2 depositadas bajo los parámetros: i) 500°C and $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}=0.89$, ii) 500°C and $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}=1.00$, y iii) 550°C and $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}=0.89$

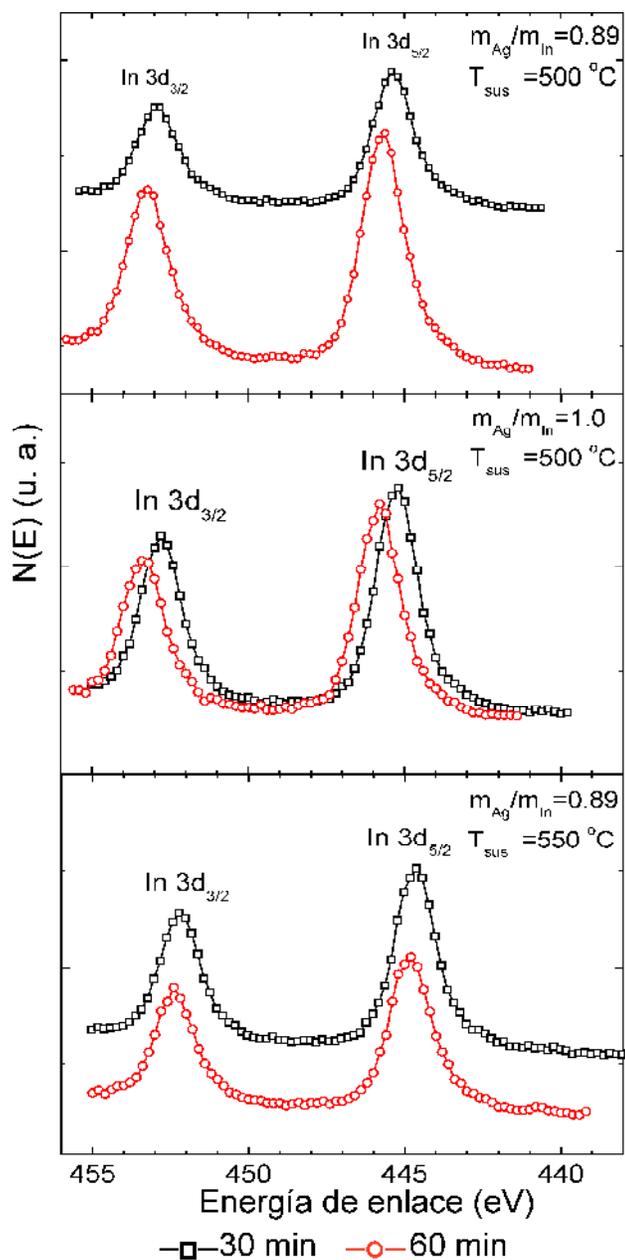


Fig. 5b. Barridos de alta resolución de los picos correspondientes a las señales In 3d, medidos a dos profundidades diferentes de tres muestras de AgInS_2 depositadas bajo los parámetros: i) 500°C and $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}=0.89$, ii) 500°C and $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}=1.00$, y iii) 550°C and $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}=0.89$

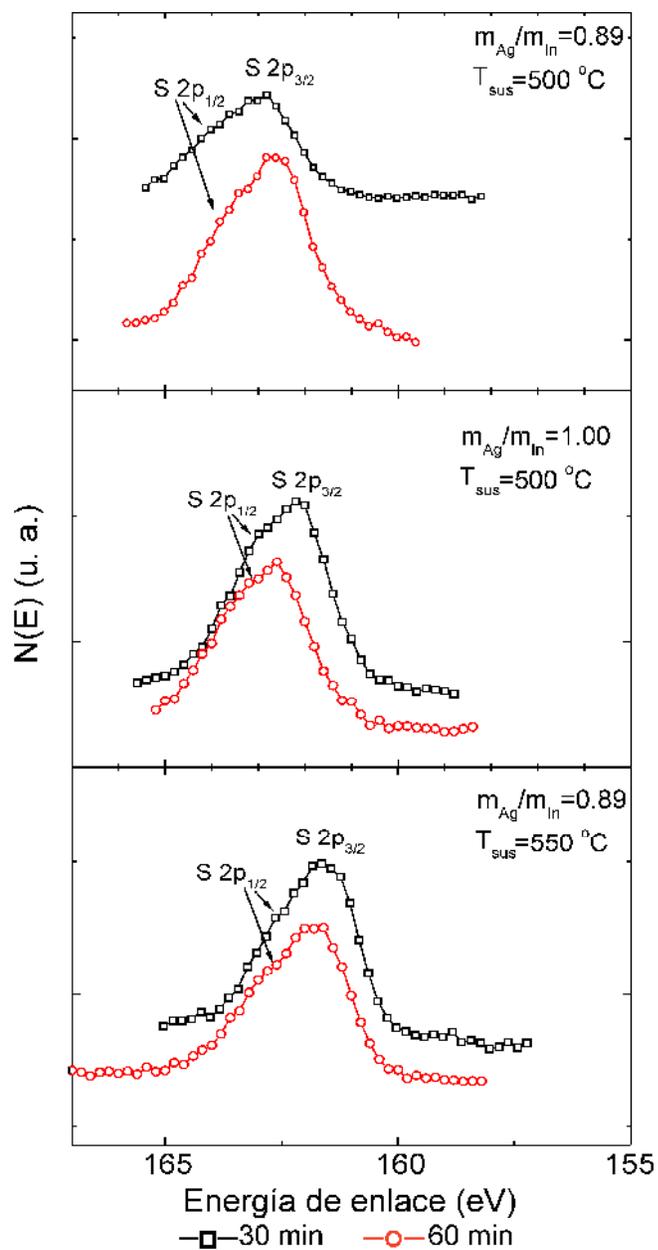


Fig. 5c. Barridos de alta resolución de los picos correspondientes a las señales S 2p, medidos a dos profundidades diferentes de tres muestras de AgInS_2 depositadas bajo los parámetros: i) 500°C and $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}=0.89$, ii) 500°C and $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}=1.00$, y iii) 550°C and $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}=0.89$.

De los resultados mostrados en la figura 5 se destacan los siguientes hechos:

- Los espectros XPS tomados a las películas depositadas con exceso de In (relación m_{Ag}/m_{In} de 0.89) y temperatura de crecimiento de 500 y 550 °C, presentan picos correspondientes a las transiciones Ag $3d_{5/2}$, In $3d_{5/2}$ and S $2p_{3/2}$ con energías de enlace de 368.8, 445.4 y 162.6 eV, respectivamente, las cuales concuerdan con los reportados en la literatura [9]. En este tipo de muestras las energías de enlace de los picos asociados a las transiciones Ag $3d_{5/2}$, Ag $3d_{3/2}$, In $3d_{5/2}$, In $3d_{3/2}$, S $2p_{3/2}$ y S $2p_{1/2}$, obtenidas de medidas a una profundidad de 150 nm son aproximadamente iguales a las obtenidas a una profundidad de 300 nm, lo cual indica que las películas depositadas bajo estas condiciones exhiben igual estado de oxidación a profundidades diferentes, indicando que estas crecen solo en la fase $AgInS_2$ en todo el volumen. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos de las medidas de XRD.
- En películas de $AgInS_2$ depositadas con relación m_{Ag}/m_{In} de 1.00, los picos de energía de enlace observados en los espectros XPS tomados a diferentes profundidades presentan un desplazamiento entre ellos para las mismas transiciones; este comportamiento podría ser explicado por la presencia de dos fases caracterizadas por estados de oxidación diferentes. Al parecer, en la región cercana a la superficie predomina la fase $AgInS_2$, mientras en la región más profunda en el volumen predomina una fase secundaria, que según estudios de XRD podría ser InS_2 .
- El pico correspondiente a la transición S 2p es bastante ancho debido a que está formado por la superposición de dos picos diferentes generados por las transiciones S $2p_{3/2}$ y S $2p_{1/2}$, lo cual ocurre a energías de enlace que difieren en cerca de 1 eV.

Teniendo en cuenta estos resultados y que estudios previos realizados a las películas delgadas de $AgInS_2$ depositadas muestran que éstas presentan conductividad

eléctrica tipo p, tienen un coeficiente de absorción del orden de 10^4 cm^{-1} y un E_g de 1.93 eV [10], se puede afirmar que estas películas presentan características que las hacen adecuadas para ser usadas como capa absorbente de la celda solar superior en celdas tipo tándem de dos junturas.

CONCLUSIONES

Películas delgadas de $AgInS_2$ fueron crecidas usando una ruta basada en evaporación secuencial de los precursores metálicos en presencia de azufre elemental. Se encontró que en general la fase, la morfología y el estado de oxidación de películas delgadas de $AgInS_2$ son significativamente afectados por la temperatura de crecimiento y la relación m_{Ag}/m_{In} ; sin embargo a través de un estudio de parámetros de síntesis se logró encontrar las condiciones para el crecimiento de películas delgadas de $AgInS_2$ con estructura tetragonal tipo calcopirita. Las películas con esta estructura se caracterizan por un crecimiento granular compacto y composición química homogénea en todo el volumen. Estos resultados fueron comprobados a través de estudios de AFM, XRD y XPS. Los parámetros de síntesis que permitieron crecer películas de $AgInS_2$ con estas características fueron: temperatura de sustrato de 500 °C y relación m_{Ag}/m_{In} igual a 0.89. Las películas delgadas de $AgInS_2$ crecidas durante este trabajo presentan propiedades adecuadas para ser usadas como capa absorbente en celdas solares tipo tándem.

RECONOCIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la DIB-Universidad Nacional de Colombia y Colciencias. También se agradece el financiamiento de FOMIX-Yucatán 2008-108160 y CONACYT LAB-2009-01 No. 123913. Los autores agradecen al Ing. Wilian Cauich por su colaboración con las medidas XPS.

REFERENCIAS

- [1] Kurtz S.R., Faine P., Olson J.M. (1990) "Modeling of two-junction, series-connected tandem solar cells using top-cell thickness as an adjustable parameter" *J. Appl. Phys* 68:1890-1895.
- [2] Lin L.H., Wu C.C., Lai C.H., Lee T.C. (2008) "Controlled deposition of silver indium sulfide ternary semiconductor thin films by chemical bath deposition" *Chem. Mater.* 20:4475-4483.
- [3] Anantha Sunil M., Deepa K.G., Nagaraju J. (2014) "Growth of AgInS₂ thin films by ultrasonic spray pyrolysis technique" *Thin Solid Films* 550:71-75.
- [4] Gantassi A., Essaidi H., Ben Hamed Z., Gherouel D., Boubaker K., Colantoni A., Monarca D., Kouki F., Amlouk M., Manoubi T. (2015) "Growth and characterization of single phase AgInS₂ crystals for energy conversion application through β -In₂S₃ by thermal evaporation" *J. of Crystal Growth* 413:51-60.
- [5] Wang C.H., Cheng K.W., Tseng C.J. (2011) "Photoelectrochemical properties of AgInS₂ thin films prepared using electrodeposition" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95:453-461.
- [6] Huang M.C., Wang T.H., Chang W.S., Wub C.C., Lin J.C., Yen T.H. (2014) "Influence of dipping cycle on structural, optical and photoelectrochemical characteristics of single phase polycrystalline AgInS₂ thin films on ITO prepared by aqueous chemical reaction" *J. Alloys Compd.* 606:189-195.
- [7] Tadjarodi A., Cheshmekhavar A.H., Imani M. (2012) "Preparation of AgInS₂ nanoparticles by a facile microwave heating technique; study of effective parameters, optical and photovoltaic characteristics" *Appl. Surf. Sci.* 263:449-456.
- [8] Gherouel D., Gaied I., Boubaker K., Yacoubi N., Amlouk M. (2012) "Some physical investigations of AgInS_{2-x}Se_x thin film compounds obtained from AgInS₂ annealed in selenide atmosphere" *J. Alloys Compd.* 545:190-199.
- [9] Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E. (1978) "*Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy*" Minnesota, USA, Perkin-Elmer Corporation.
- [10] Vallejo W., Arredondo C. A., Gordillo G., (2010) "Synthesis and characterization of Zn(O,OH)S and AgInS₂ layers to be used in thin film solar cells" *Appl. Surf. Sci.* 257: 503-507.