

PHASE IDENTIFICATION AND AES DEPTH PROFILE ANALYSIS OF AgInSe₂ THIN FILMS FOR SOLAR CELLS

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

^aDepartamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

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

^cIngeniería en Energía, Universidad de Medellín, Colombia.

*Corresponding author, E-mail: clcalderont@unal.edu.co, phone: 571 3165000 ext 13050, Fax: 571 3165135.

Recibido: Septiembre 2013. Aprobado: Marzo 2014.

Publicado: Marzo 2014.

ABSTRACT

In this work are presented results related with phase identification and study of the homogeneity in the chemical composition of AgInSe₂ thin films grown using a procedure based on the sequential evaporation of metallic precursors in presence of elemental selenium, in a two stage process. Effects of 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 X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electron spectroscopy (AES) measurements. The results showed that the deposition conditions affect the homogeneity of the chemical composition of the AgInSe₂ films, as well as the phase in which these films grow. Moreover, conditions were found to prepare thin films containing only the AgInSe₂ phase, grown with tetragonal chalcopyrite type structure and good homogeneity of chemical composition in the whole volume. The deposited AgInSe₂ films have demonstrated good properties for its use as absorber layers in thin film solar cells.

Keywords: XPS, XRD, AES, thin films, solar cells.

IDENTIFICACIÓN DE FASES Y ANÁLISIS DE PERFILES DE PROFUNDIDAD AES DE PELÍCULAS DELGADAS DE AgInSe₂ PARA CELDAS SOLARES

RESUMEN

En este trabajo se presentan resultados relacionados con la identificación de fases y el estudio de la homogeneidad en la composición química de películas delgadas de AgInSe₂ crecidas usando un procedimiento basado en la evaporación secuencial de precursores metálicos en presencia de selenio elemental, en un proceso en dos etapas. Se estudió el efecto 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 difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y espectroscopía de electrones Auger (AES). Los resultados mostraron que las condiciones de deposición afectan la homogeneidad de la composición química de las películas de AgInSe₂, como también la fase en la cual crecen las películas. Sin embargo, se encontraron las condiciones para preparar películas delgadas que contengan únicamente la fase AgInSe₂ crecida con estructura tipo calcopirita tetragonal y buena homogeneidad de la composición química en todo el volumen. Las películas depositadas presentan propiedades adecuadas para ser usadas como capa absorbente en celdas solares de película delgada.

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

INTRODUCCIÓN

Los compuestos de la familia AgIn(S_xSe_{1-x}) son considerados como atractivos para la fabricación de celdas solares de una sola juntura, debido a su alto coeficiente de absorción α ($> 10^4$ cm⁻¹) y además porque es posible encontrar una relación de S/Se, para lo cual su brecha de energía prohibida (E_g) sea de 1.45 eV, que

teóricamente es considerado como óptimo para este tipo de celdas solares. Sin embargo, en la actualidad la principal ventaja de este material se presenta para aplicaciones en celdas solares tándem de dos junturas, teniendo en cuenta que cálculos teóricos muestran que la eficiencia máxima que se puede obtener con celdas tándem de dos junturas es del 39%, la cual se consigue

usando un material absorbente con un E_g de 1.87 eV para la celda superior, y un material absorbente con un E_g de 1.24 eV para la celda inferior. Como el AgInSe_2 tiene una brecha de energía prohibida de 1.93 eV y la del AgInSe_2 es de 1.37 eV, estos dos materiales se pueden usar con buenos resultados en la fabricación de celdas solares tándem de dos junturas, y con ellos teóricamente es posible obtener una eficiencia del 36% aproximadamente [1].

Los reportes sobre estudios relacionados con síntesis y caracterización del compuesto AgInSe_2 son muy pocos en comparación con otros materiales tipo calcopirita tales como el CuInGaSe_2 , por consiguiente, las propiedades de este material no han sido bien entendidas aún. Hasta ahora se han reportado eficiencias de conversión del 9% obtenidas con celdas solares de una sola juntura fabricadas con AgInSe_2 como capa absorbente [2].

Se han usado diferentes métodos para preparar los compuestos basados en Ag-III-VI_2 , entre los que se encuentran: láser pulsado [2], sputtering y evaporación térmica [3], electro-deposición [4], muro caliente [5] y sol-gel [6]. En este trabajo las películas delgadas de AgInSe_2 fueron depositadas por el método de evaporación secuencial de las especies metálicas precursoras en atmósfera de Se en un proceso de dos etapas, el cual es un método novedoso; además se hacen aportes al entendimiento de las características de composición química del compuesto.

MATERIALES Y MÉTODOS

La síntesis del compuesto AgInSe_2 se realizó sobre sustratos de vidrio tipo soda-lime, por el método de evaporación secuencial de especies precursoras metálicas en atmósfera de Se en un proceso de dos etapas: en la primera etapa se formó el precursor binario In_2Se_3 mediante co-evaporación de In y Se manteniendo la temperatura del sustrato a 300°C y el flujo de In

alrededor de 2.5 \AA/s . El flujo de Se se mantuvo constante en 12 \AA/s , controlando la temperatura de evaporación del Se en aproximadamente 260°C . En la segunda etapa, Ag y Se son simultáneamente evaporados sobre la capa formada en la primera etapa, manteniendo la temperatura del sustrato a 500°C y el flujo de Ag en 3 \AA/s ; el flujo de Se se mantuvo constante en 12 \AA/s como en la primera etapa. Las especies evaporadas durante esta etapa reaccionan químicamente con el compuesto formado en la primera etapa, dando lugar a la formación del compuesto ternario AgInSe_2 . Finalmente, el compuesto ternario formado es sometido a un proceso de recocido en ambiente de Se por un tiempo aproximado de 60 minutos, con el fin de mejorar la composición química y la estabilidad del compuesto. 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 0.8 y 1.2 manteniendo los demás parámetros constantes. En la figura 1 se ilustra la rutina usada para la síntesis de películas delgadas de AgInSe_2 .

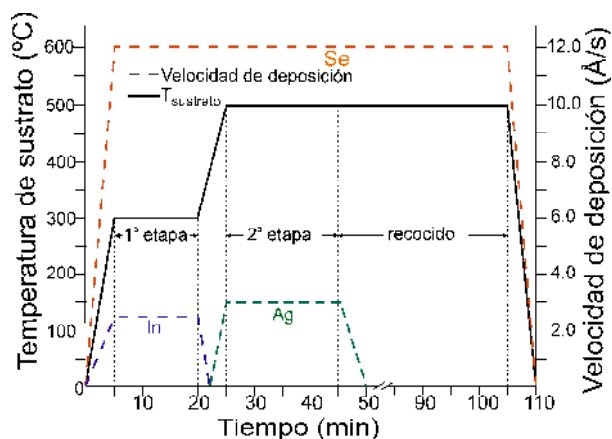


Fig. 1. Rutina de síntesis empleada para crecer el compuesto AgInSe_2 .

Las películas depositadas fueron caracterizadas mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de electrones Auger (AES), y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Las medidas de XRD se tomaron con un difractómetro Shimadzu-6000 usando la línea $\text{Cu K}\alpha$ y las medidas AES y 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 y los valores obtenidos estuvieron entre 630 y 650 nm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización estructural

Las películas delgadas de AgInSe_2 depositadas se caracterizaron a través de medidas de XRD para investigar el efecto de la relación de masas $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}$, sobre la fase y las propiedades cristalográficas. En la figura 2 se comparan difractogramas experimentales correspondientes a películas delgadas de AgInSe_2 preparadas variando la relación de la masa evaporada de Ag respecto a la masa evaporada de In ($m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}$) en 0.8, 1.0 y 1.2; estos difractogramas experimentales son comparados con uno simulado usando el programa PowderCell, para aumentar el grado de confianza en los análisis.

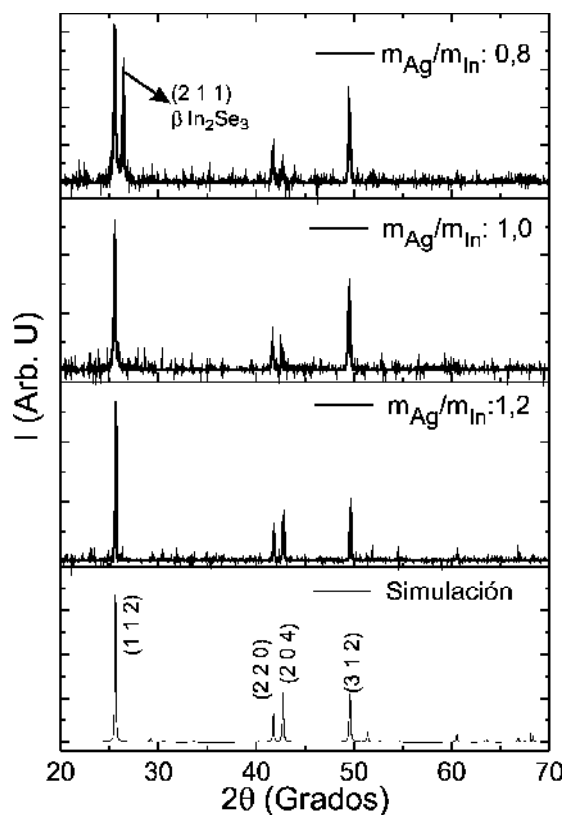


Fig. 2. Difractogramas típicos de películas delgadas de AgInSe_2 depositadas con relación $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}} = 0.8, 1.0$ y 1.2 . Se incluye un difractograma simulado teóricamente para una muestra de AgInSe_2 con estructura tetragonal tipo calcopirita.

Los resultados revelan que las películas de AgInSe_2 preparadas con $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}} = 1.0$ y 1.2 crecen en la fase $\gamma\text{-AgInSe}_2$ (JCPDS # 00-038-0952) con estructura tetragonal tipo calcopirita, este resultado concuerda con el obtenido a través de la simulación teórica. Por otro lado, cuando la relación $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}$ es 0.8, las películas tienden a crecer con una mezcla de fases $\gamma\text{-AgInSe}_2$ y $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ (JCPDS # 00-035-1056). Los cálculos de las constantes de red empleando el refinamiento de Rietveld, indicaron que las películas de AgInSe_2 depositadas con relaciones $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}$ iguales a 1.0 y 1.2, crecen en la fase $\gamma\text{-AgInSe}_2$ con valores promedio de constante de red: $a=6.204 \text{ \AA}$ y $c=11.699 \text{ \AA}$.

Análisis de perfiles de profundidad AES

En la figura 3 se comparan perfiles AES en profundidad realizados a películas delgadas típicas de AgInSe_2 usando tres relaciones de masa $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}$ diferentes. Se observa que la muestra preparada usando una relación $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}=1.0$ crece con una composición química cercana a la relación estequiométrica, la cual se mantiene aproximadamente constante en todo el volumen. La muestra preparada usando una relación $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}=0.8$ es homogénea en composición química en la mayor parte del volumen; sin embargo en la región cercana a la superficie (primeros 2 minutos de erosión) se aprecia una mayor concentración de Se y una menor concentración de Ag, al parecer debido a que en esta región se puede estar propiciando la formación de la fase In_2Se_3 . La muestra crecida usando una relación $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}=1.2$ es inhomogénea en composición química en todo el volumen, principalmente como consecuencia de variación en la concentración de Se y de Ag (en la región cercana a la superficie es rica en Se y deficiente en Ag). Este comportamiento parece ser causado por la formación de In_2Se_3 superficial y por la migración de Ag hacia el fondo de la muestra.

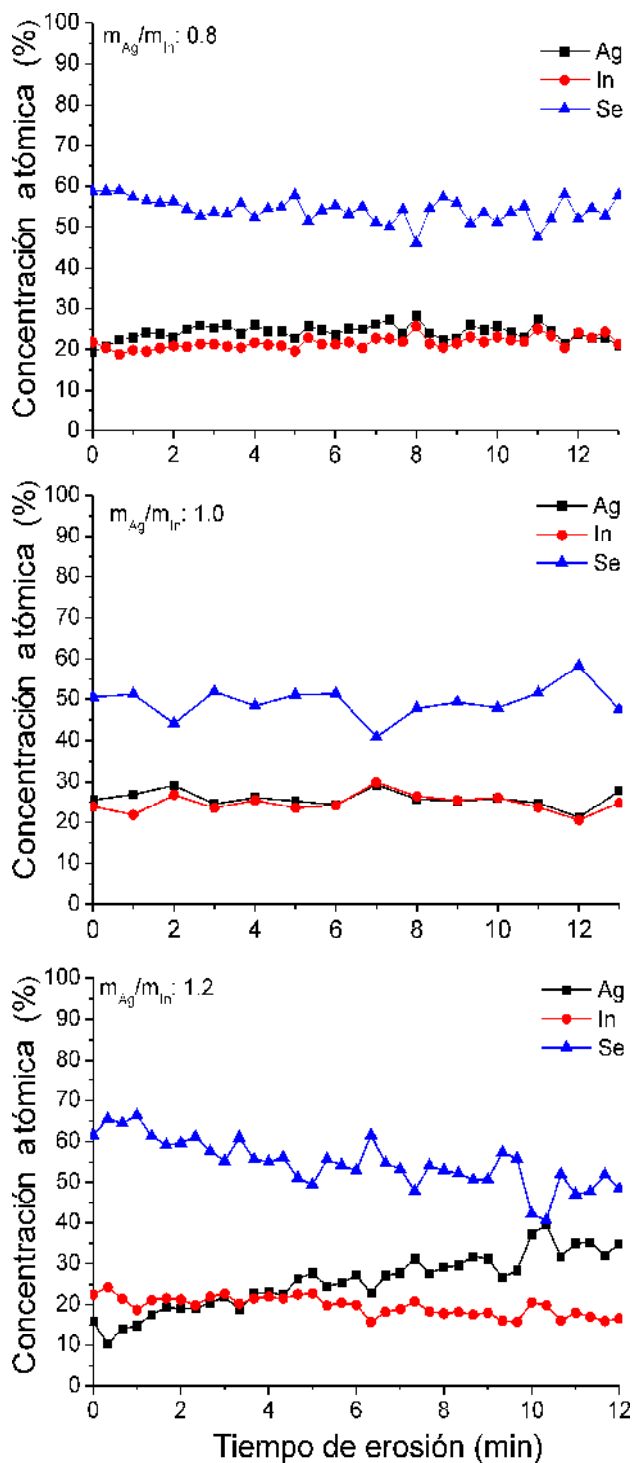


Fig. 3. Perfiles de profundidad AES de películas delgadas de AgInSe_2 depositadas usando relaciones $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}=0.8$, 1.0 y 1.2.

Análisis XPS

Las medidas XPS fueron hechas a profundidades alrededor de 150 nm, 300 nm y 450 nm, después de remover el material a ratas del orden de 50 Å/min mediante erosión con un cañón de iones de Ar durante 30, 60 y 90 minutos, respectivamente, para obtener información acerca de la composición química al variar la profundidad. Las energías de enlace fueron calibradas usando la línea de C 1s a 284.6 eV. La figura 4 muestra un espectro XPS típico de una película delgada de AgInSe_2 depositada con una relación $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}=1.0$ tomado después de erosionar durante 60 min. Adicionalmente a los picos pequeños de C 1s y O 1s, los picos correspondientes al In, Ag y Se son identificados en el espectro.

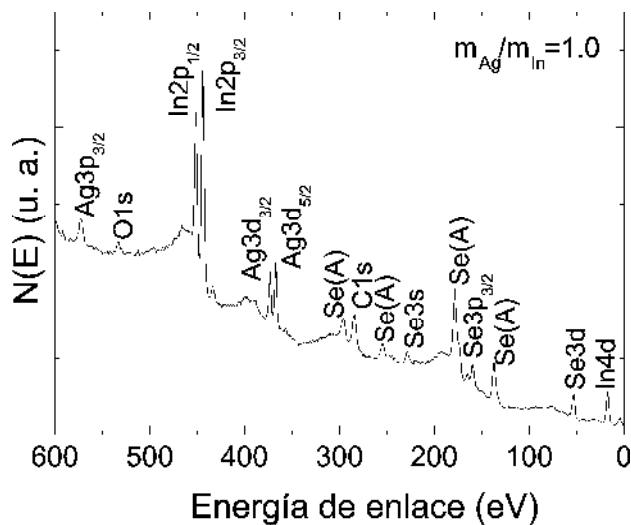


Fig. 4. Espectro XPS típico de una película delgada de AgInSe_2 .

La figura 5 muestra barridos de alta resolución de los picos correspondientes a las señales Ag 3d, In 3d y Se 3p de películas delgadas de AgInSe_2 depositadas usando relaciones de masa $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}$ de 0.8, 1.0 y 1.2. Los barridos fueron hechos a las tres profundidades mencionadas anteriormente.

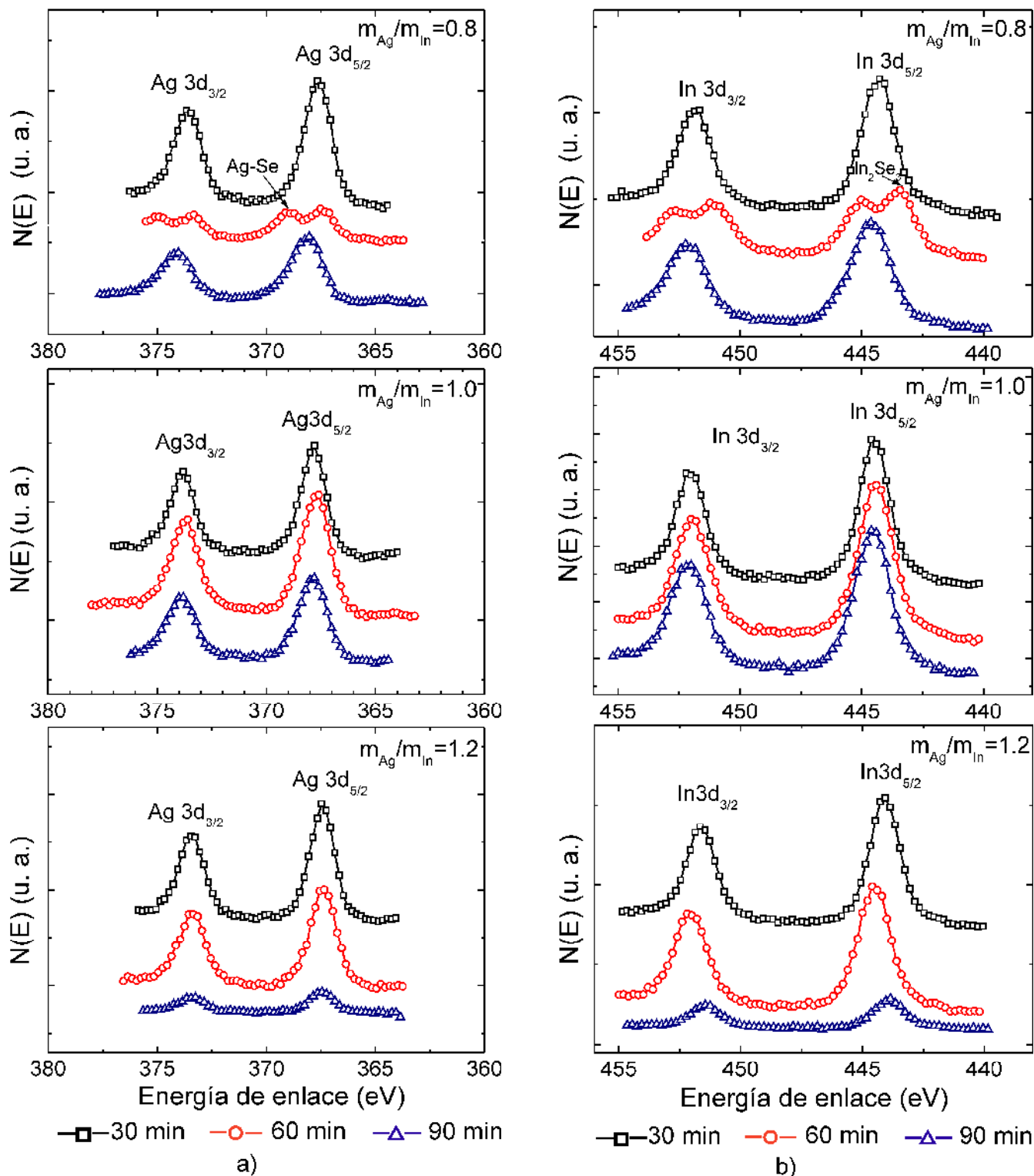


Fig. 5. Barridos de alta resolución de los picos correspondientes a las señales: a) Ag 3d y b) In 3d, medidos a tres profundidades diferentes de muestras de AgInSe_2 depositadas usando relaciones $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}} = 0.8, 1.0$ y 1.2 .

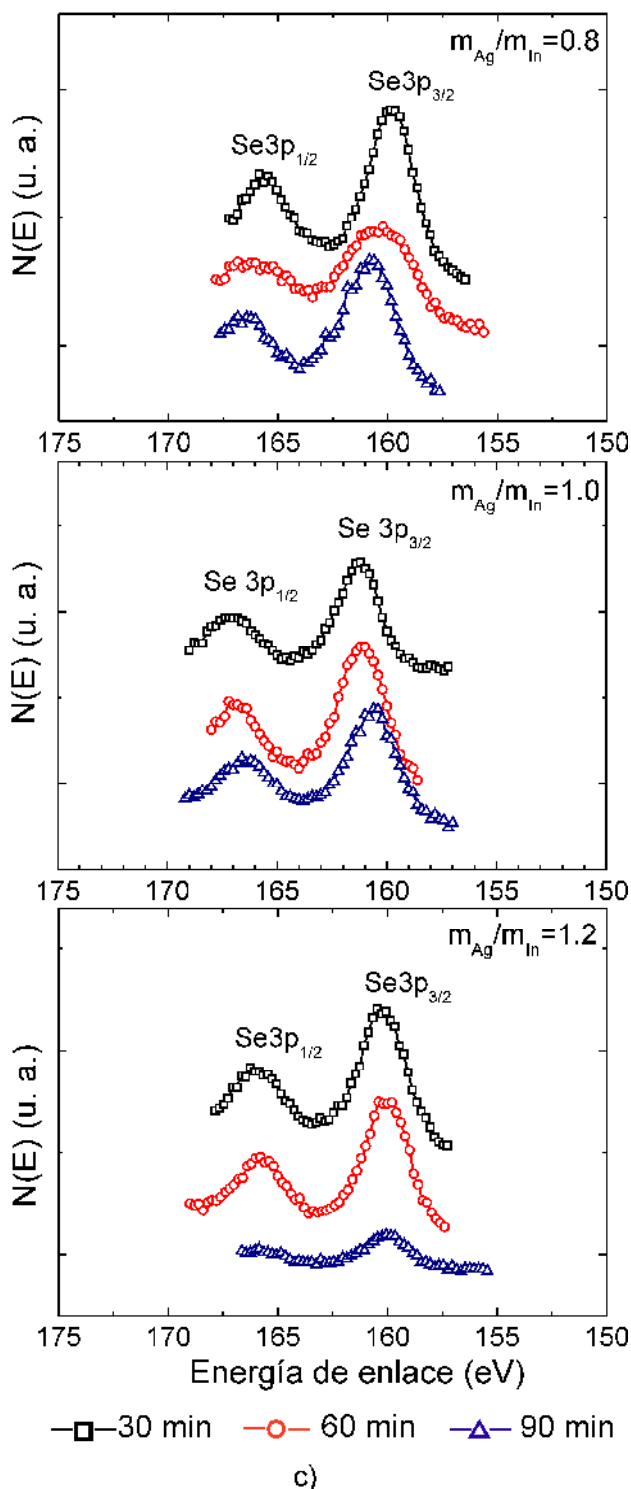


Fig. 5. (cont.) Barridos de alta resolución de los picos correspondientes a las señales: c) Se 3p, medidos a tres profundidades diferentes de muestras de AgInSe_2 depositadas usando relaciones $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}} = 0.8, 1.0$ y 1.2 .

Los resultados presentan picos correspondientes a las transiciones $\text{Ag } 3d_{3/2}$ y $\text{Ag } 3d_{5/2}$ con energías de enlace de 373.8 eV y 367.8, $\text{In } 3d_{3/2}$ e $\text{In } 3d_{5/2}$ con energías de enlace de 452 y 444.5 eV y $\text{Se } 3p_{1/2}$ y $\text{Se } 3p_{3/2}$ con energías de enlace de 167.2 y 161.2 eV, respectivamente, las cuales concuerdan con los reportados en la literatura [7, 8].

Las medidas de XPS muestran además que en la película preparada usando una relación $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}=0.8$ a profundidades de 150 y 450 nm (30 y 90 min de erosión) se presentan picos asociados a Ag, In y Se cuyas energías de enlace corresponden a la fase AgInSe_2 ; sin embargo, las medidas realizadas a una profundidad intermedia de 300 nm (60 min de erosión) muestran un desdoblamiento de los picos asociados a Ag e In y un ensanchamiento del pico asociado a Se, lo que indica que en la región intermedia de esta muestra se forma además de la fase AgInSe_2 otras fases secundarias. En esta película, a 300 nm de profundidad, el pico en la energía de enlace de 443.4 eV (figura 5b) fue identificado como una transición asociada a la fase In_2Se_3 mientras que el pico en la energía de enlace de 368.9 eV (figura 5a) corresponde a un seleniuro de Ag. Los resultados de los análisis XPS concuerdan con los resultados de XDR mostrados previamente, y teniéndolos en cuenta junto con los análisis de AES se puede decir que las películas de AgInSe_2 depositadas con una relación $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}=1.0$ son las más adecuadas para usar como capa absorbente en celdas solares, debido a que presentan solo la fase γ - AgInSe_2 y son las más homogéneas en composición química. Además de estas características, las películas depositadas con relación $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}=1.0$ presentan una brecha de energía prohibida de 1.37 eV, alto coeficiente de absorción ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$), conductividad eléctrica tipo *p* y altos valores de fotosensitividad [9], lo que las hacen óptimas para su aplicación en celdas solares de una sola juntura y celdas solares tándem de dos junturas.

CONCLUSIONES

Se depositaron películas delgadas de AgInSe₂ por el método de co-evaporación secuencial en dos etapas variando la relación de la masa evaporada de Ag con respecto a la masa evaporada de In (m_{Ag}/m_{In}). Mediante estudios de XRD se encontró que las películas depositadas con relación $m_{Ag}/m_{In}=0.8$ crecen con una mezcla de fases γ -AgInSe₂ y β -In₂Se₃, mientras las crecidas con $m_{Ag}/m_{In}=1.0$ y 1.2 crecen en la fase γ -AgInSe₂ con estructura tetragonal tipo calcopirita. Los análisis XPS confirmaron la presencia de estos compuestos. Los perfiles AES en profundidad mostraron que las películas de AgInSe₂ depositadas presentan mayor homogeneidad en su composición química cuando la relación $m_{Ag}/m_{In}=1.0$.

Los estudios realizados muestran que es posible crecer el compuesto en forma homogénea en profundidad y solamente en la fase γ -AgInSe₂ usando un conjunto de parámetros de síntesis y un procedimiento adecuados, lo cual unido a las características ópticas y eléctricas de las películas depositadas hacen que ellas se puedan usar adecuadamente como capa absorbente en celdas solares.

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 AES y 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] Mustafa H., Hunter D., Pradhan A.K., Roy U.N., Cui Y., Burger A. (2007) "Synthesis and characterization

of AgInSe₂ for application in thin film solar cells" *Thin Solid Films* 515:7001-7004.

- [3] Kaleli M., Golakoglu T., Parlak M. (2013) "Production and characterization of layer by layer sputtered single-phase AgInSe₂ thin film by thermal selenization" *Appl. Surf. Sci.*286:171-176.
- [4] Chen L.C, Ho Y.C., Yang R.Y., Chen J.H., Huang C.M. (2012) "Electrodeposited AgInSe₂ onto TiO₂ films for semiconductor-sensitized solar cell application: the influence of electrodeposited time" *Appl. Surf. Sci.* 258:6558-6563.
- [5] Pathak D., Bedi R.K., Kaur D., Kumar R. (2011) "200 MeV Ag⁺ ion beam induced modifications in AgInSe₂ films deposited by hot wall vacuum evaporation method" *Chalcogenide Lett.* 8 issue 3:213-222.
- [6] Al-Agel F.A., Mahmoud W.E. (2012) "Synthesis and characterization of AIS chalcopyrite thin films for solar cell applications" *Mater. Lett.* 82:82-84.
- [7] 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.
- [8] Jin Y., Tang K., An C., Huang L. (2003) "Hydrothermal synthesis and characterization of AgInSe₂ nanorods", *J. Cryst. Growth* 253:429-434.
- [9] Arredondo C.A., Gordillo G. (2010) "Photoconductive and electrical transport properties of AgInSe₂ thin films prepared by co-evaporation", *Physica B* 405:3694-3699.