

Caracterización de películas delgadas de CuIn_3Se_5

Mery Durán, María I. Contreras, Elvis Hernández y Carlos A. Durante Rincón*

*Laboratorio de Ciencia de Materiales. Departamento de Física.
Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Apdo Postal 526.
Maracaibo 4011. Venezuela.*

Recibido: 25-04-06 Aceptado: 19-06-06

Resumen

Se han crecido películas delgadas de CuIn_3Se_5 utilizando la técnica de evaporación Flash con temperaturas de sustrato de 200, 300 y 400°C. Los estudios de perfilometría mostraron espesores uniformes cuyos valores se encuentran alrededor de 1000 Å. A través de los estudios de Espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X se determinó la estequiometría de las películas. El análisis de los resultados de los patrones de difracción de rayos X, de los espectros de absorción óptica y de las medidas de resistividad eléctrica muestran la presencia del compuesto CuIn_3Se_5 y de otras fases secundarias. Los candidatos más probables para las fases secundarias son compuestos binarios de In-Se.

Palabras clave: CuIn_3Se_5 ; compuesto de vacantes ordenadas; evaporación flash; películas delgadas.

CuIn_3Se_5 thin films characterization

Abstract

Thin films of CuIn_3Se_5 have been grown using the Flash evaporation technique with substrate temperatures of 200, 300 and 400°C. The profilometry studies showed uniform thicknesses around 1000 Å. The stoichiometries of the films were determined by means of the X-ray energy dispersive spectroscopy. The analyses of the experimental results of the X-ray diffraction patterns, absorption spectra and the electrical resistivity measurements show the presence of CuIn_3Se_5 compound and other secondary phases. The most probable candidates for the secondary phases are binary compounds of In-Se.

Key words: CuIn_3Se_5 ; flash evaporation; ordered vacancy defect compound; thin films.

Introducción

Las grandes expectativas creadas alrededor del sistema de semiconductores Cu-(Ga,In)-(Se,S) y en especial del CuInSe_2 para su uso en aplicaciones fotovoltaicas han impulsado enormemente el estudio de las películas delgadas de estas calcopiritas. Se ha observado que las desviaciones en la estequiometría del

CuInSe_2 pueden conducir a la aparición de fases secundarias susceptibles de ser segregadas a las superficies de las películas delgadas de este material (1). Estos compuestos segregados ricos en indio y en particular el $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ y el CuIn_3Se_5 , parecen mejorar las características de las celdas solares con la formación de una unión p-n que tiene una excelente epitaxia (2).

*

El CuIn_3Se_5 se ha reportado como un material de brecha directa cuyo valor estimado por fotoluminiscencia (3), por reflectancia (4), elipsometría (4) y absorción óptica (5, 6) es de alrededor 1.23 eV. Se han reportado materiales con conductividad eléctrica tipo n y p (7) con resistividades eléctricas que van desde 10^2 a $10^6 \Omega\cdot\text{cm}$. La movilidad reportada a temperatura ambiente es del orden de 5 a $35 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, la constante dieléctrica (ϵ) del material (8) es igual a 12 y la concentración de portadores de carga (9) oscila entre 10^{12} y 10^{14} cm^{-3} .

El modelo más exitoso que explica la existencia y estabilidad de los compuestos de vacantes ordenadas ha sido propuesto por Zhang et al. (9). De acuerdo con este estudio los compuestos CuIn_3Se_5 , CuIn_5Se_8 , $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ se forman por la repetición de pares de defectos del tipo $(2V_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+})$ por cada 5, 6 o 7 unidades moleculares del CuInSe_2 , respectivamente. En forma general, la estequiometría vendrá dada por la relación $\text{Cu}_{n-3}\text{In}_{n+1}\text{Se}_{2n}$ donde n representa el número de unidades moleculares de CuInSe_2 .

A diferencia de la mayoría de compuestos con estructura calcopirita, el CuInSe_2 tolera grandes desviaciones de la estequiometría permitiendo una gran estabilidad estructural y dando origen a varios compuestos. Esto se explica o tiene su origen en la inusual estabilidad que poseen los pares de defectos $(2V_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+})$. En los compuestos pobres en cobre y ricos en indio, las vacantes de cobre tienen una energía de formación relativamente baja. Esto a su vez modifica el espectro de energías dentro del semiconductor, haciendo que la energía de formación para los desórdenes sustitucionales del tipo In en sitio de cobre se haga menor, induciendo la formación de estos defectos. Es decir, a medida que aumenta el número de vacantes de cobre, se minimiza más aún la energía para la formación del $\text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$ aumentando la concentración de tales defectos. Estos defectos comienzan a interactuar electrostáticamente y a organizarse en forma de pares ordenados del tipo $(2V_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+})$ que son los que le dan la estabilidad estructural a estos nuevos compuestos.

Como se mencionó anteriormente, el CuIn_3Se_5 aparece (8, 10, 11) como una fase secundaria en dispositivos de alta eficiencia que utilizan como material absorbente al CuInSe_2 , y se considera que es el responsable del mejoramiento de tales dispositivos. Por lo tanto, resulta interesante estudiar las propiedades de este material en películas delgadas con miras a entender el papel que desempeña en tales dispositivos.

Métodos Experimentales

La obtención de películas delgadas homogéneas, cristalinas y de composición cercana a la estequiometría de partida a través de la técnica de evaporación flash depende del control de muchos parámetros. Para la deposición de las películas se utilizaron sustratos de vidrio comercial tipo "soda-lime" con un espesor de 1 mm. Para la evaporación se utilizaron muestras de CuIn_3Se_5 pulverizadas en un mortero de ágata y cribadas con un tamaño de 50-100 μm . Se emplea un crisol de molibdeno que se utiliza como filamento al calentarlo por efecto Joule. El crisol tiene acoplado un termopar que mide la temperatura del mismo que fue de unos 1090°C , que es superior al punto de fusión del CuIn_3Se_5 , y fue la temperatura utilizada para todas las evaporaciones de este trabajo. La distancia crisol - sustrato para la deposición de todas las películas fue de 25 cm. La velocidad de caída del polvo es constante y fija para todas las deposiciones. El único parámetro de control que se utiliza es el de la temperatura de los sustratos para los que se utilizaron temperaturas de 200, 300 y 400°C , obteniéndose las películas L200, L300 y L400, respectivamente. Antes de proceder a la evaporación se realiza un proceso de desgasado de todos los componentes del sistema.

El espesor de las películas fue medido utilizando un perfilómetro Dektak 3030 obteniéndose espesores promedios de 1300, 850 y 2200 Å , para las películas L200, L300 y L400, respectivamente. El análisis de las estequiometrías se llevo a cabo por medio de EDAX utilizando un equipo Philips XL30 con un detector de rayos X. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 1 para cada una de las películas. Las medidas de difracción de rayos X rasantes se llevaron a cabo

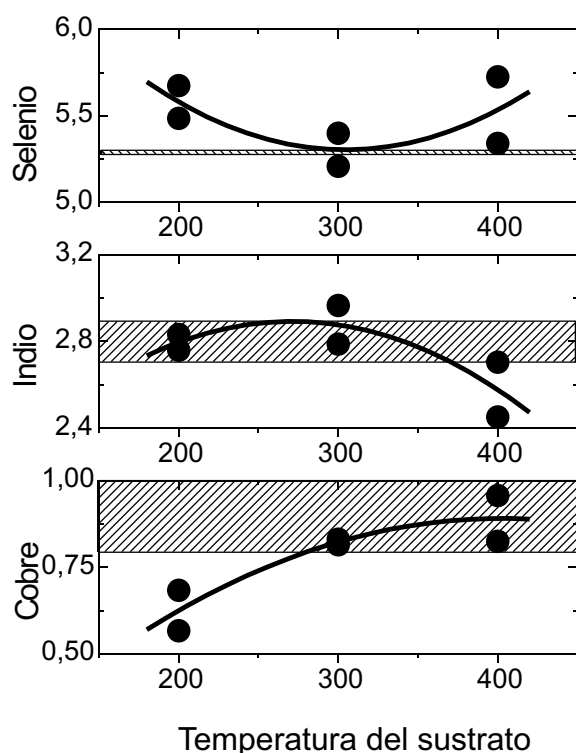


Figura 1. Resultados experimentales del número de átomos de selenio, indio y cobre presentes en las películas delgadas medidos por EDS en función de la temperatura del

con un difractor marca Siemens modelo D-5000. Los patrones de difracción obtenidos se muestran en las Figuras 2 para las muestras L200, L300 y L400, respectivamente.

Los espectros de transmisión óptica se tomaron utilizando un espectrómetro de fibra óptica marca Ocean Optics en el rango de 1 a 2 eV. A partir de la transmisión se calcularon los coeficientes de absorción óptica (12) los cuales se muestran en la Figura 3.

Para la medida de las propiedades eléctricas de las películas delgadas de CuIn_3Se_5 se empleó la configuración de los seis contactos. Los resultados se muestran en la Figura 4. Para ello se utiliza una fuente programable de corriente modelo 224 y un picoamperímetro modelo 485 marca Keithley. Los voltajes se miden utilizando

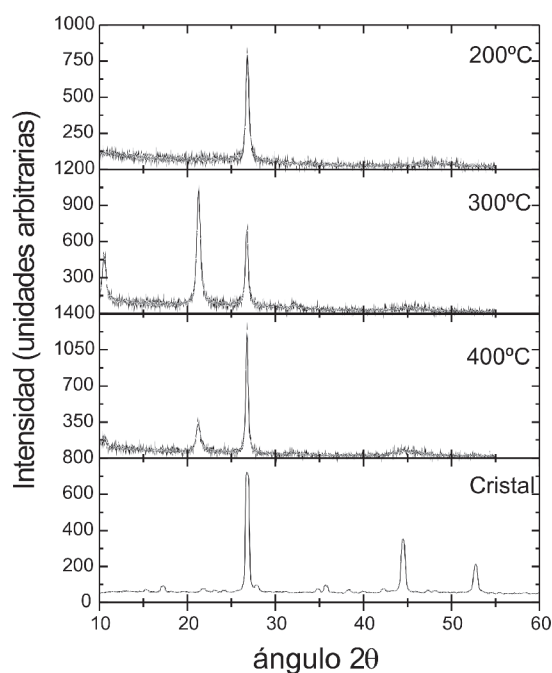


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de películas de CuIn_3Se_5 depositadas a 200, 300 y 400°C comparados con el patrón de difracción de rayos X en polvo de

un nanovoltímetro marca Keithley modelo 182. Las medidas se llevan a cabo en el rango de temperatura de 10 a 300 K utilizando un crióstato de ciclo cerrado de helio (He), marca Janis model CCS-350-S, con un controlador marca LakeShore modelo 330 y un diodo de GaAlAs.

Resultados y Discusión

Los resultados de la estequiometría muestran claramente que existe una deficiencia del elemento cobre en las películas fabricadas a 200°C, y un exceso de selenio e indio en valores absolutos con respecto a la estequiometría ideal 1:3:5. Los resultados de rayos X de esta película no permiten concluir si se forma o no el compuesto CuIn_3Se_5 . Sin embargo, en los resultados de la absorción óptica, según el método de análisis utilizado en el que se consideró la presencia de varias fases, se puede identificar una brecha que podría corresponder al del compuesto

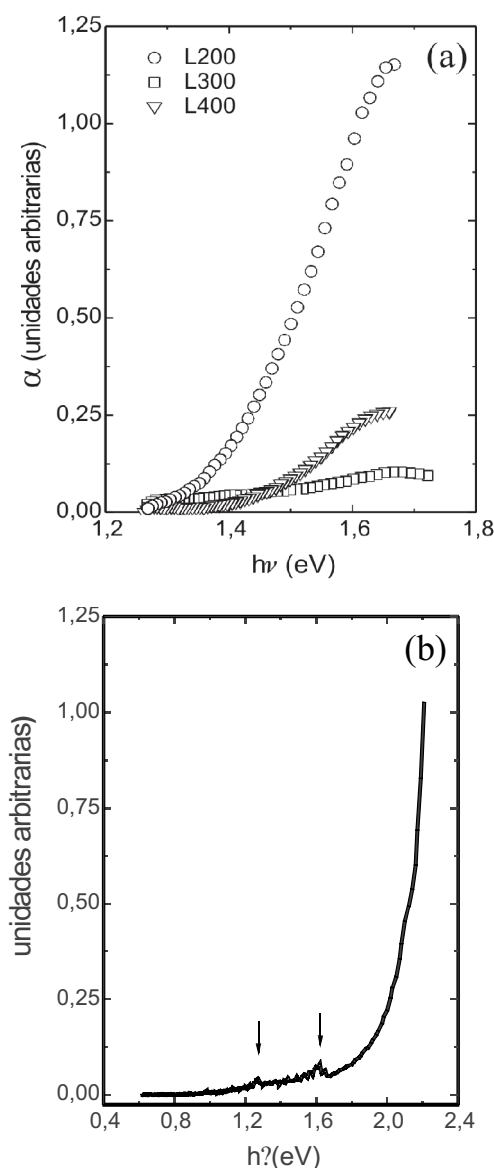


Figura 3. (a) Coeficiente de absorción de películas delgadas de CuIn_3Se_5 fabricadas a diferentes temperaturas de sustrato. (b) Coeficiente de absorción de la película L300, donde se observa la presencia de dos fases

CuIn_3Se_5 . Tomando en cuenta que existe una mayor proporción de átomos de indio y selenio, y que las brechas de energía dominantes se en-

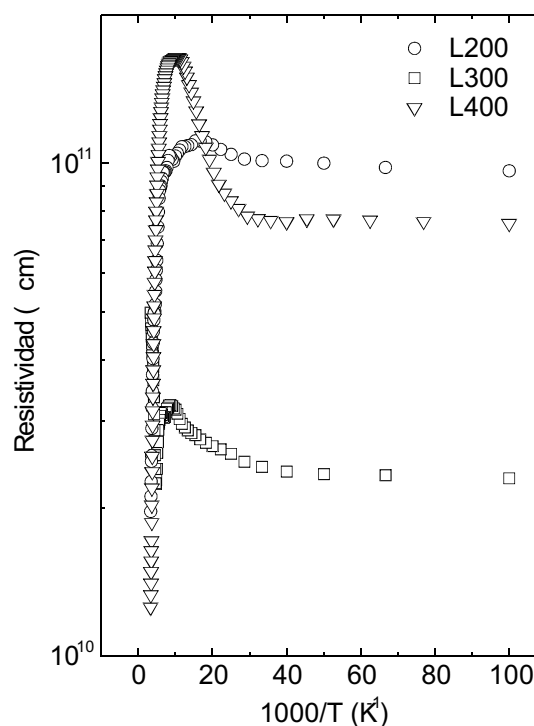


Figura 4. Resistividad eléctrica en función del inverso de la temperatura en el rango de 10 a 300 K de películas delgadas de CuIn_3Se_5 fabricadas a diferentes temperaturas de

cuentran alrededor de 1,36 y 1,44 eV, es muy probable que las fases dominantes sean compuestos binarios de In_2Se_3 , ya que las brechas de energías de la fase amorfa y cristalina reportadas (13) para este material son precisamente 1,36 y 1,43 eV, respectivamente.

En el caso de las películas fabricadas a 300 y 400°C se observa que los resultados de la estequiometría del elemento cobre están en concordancia con los valores esperados para el CuIn_3Se_5 , mientras que las proporciones del elemento indio comienzan a decrecer. Se puede inferir que la adsorción del cobre mejora con la temperatura del sustrato y aumenta las probabilidades de formación del compuesto CuIn_3Se_5 . Esto se evidencia en los resultados de rayos X de ambas películas en las que se obtiene una fase con estructura tetragonal y parámetros que se

corresponden con la estructura cristalina del CuIn_3Se_5 . Los resultados de la difracción de rayos X también evidencian la formación de otra estructura cristalina no identificada. Los resultados de la absorción óptica confirman la existencia de un compuesto con una brecha de energía prohibida alrededor de 1,25 eV que se corresponde con la brecha del compuesto CuIn_3Se_5 . También hay la presencia de las fases mencionadas anteriormente, muy probablemente In_2Se_3 en forma cristalina y amorfa. En el trabajo de El-Shair and Bekheet (14), donde se reporta el estudio de la formación de películas delgadas de In_2Se_3 en función de la temperatura de los sustratos (annealing) encontraron que las brechas ópticas de este material variaban con la temperatura, obteniéndose valores para la mismas de 1,44, 1,48 y 1,63 eV a medida que aumentaba la temperatura y el tiempo de templado.

Precisamente estos son los valores que se han obtenido en los espectros de absorción de las películas fabricada a distintas temperaturas.

Tomando en cuenta la posibilidad de que el comportamiento de la resistividad se deba a la presencia de dos fases, se puede inferir que en el caso de la película L200 la curva es dominada prácticamente por una sola fase, mientras que a medida que aumenta la temperatura del sustrato (L300 y L400) se forma la segunda fase, y ésta comienza a dominar la curva de resistividad evidenciándose por el aumento drástico del pico en la curva. La primera fase debe ser In_2Se_3 y la segunda fase debe corresponderse con el CuIn_3Se_5 .

Conclusiones

De acuerdo con el análisis de los resultados obtenidos de la caracterización por medio de perfilometría, espectroscopia de rayos X, resistividad eléctrica en función de la temperatura y el coeficiente de transmisión de las películas fabricadas empleando la técnica de evaporación Flash a diferentes temperaturas de sustrato, se puede concluir que es posible obtener películas delgadas empleando la técnica de evaporación Flash; con una fuerte adherencia al sustrato, espesores uniformes y la ausencia de proyecciones

en la superficie de las mismas. Se determinó la existencia de al menos dos fases en cada una de las películas. Se establece la presencia de una fase de CuIn_3Se_5 en las películas crecidas a temperaturas de sustrato de 300 y 400°C. Los resultados de absorción óptica indican la presencia del CuIn_3Se_5 en todas las películas. También se encontró que las brechas de energía de las otras fases presentes se corresponden con los valores reportados para el In_2Se_3 en sus fases amorfas y cristalinas. En resumen, se logró fabricar películas delgadas de CuIn_3Se_5 con presencia de fases secundarias que de acuerdo con la literatura corresponden al In_2Se_3 en fase amorfa y cristalina.

Agradecimientos

Este Trabajo fue financiado a través de los proyectos F-9700965 y F-9700690 del FONACIT. Agradecemos la colaboración del Dr. Máximo León del Departamento de Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid en la fabricación de las películas delgadas.

Referencias Bibliográficas

- SCHMID D., RUCKH M., GRUNWALD F., SHOCK H.W. *J Appl Phys* 73: 2902, 1993.
- MENEZES S., KESSLER J., SCHMID D., SCHOCK H., MATSON R.J. *Sol Ener Mater and Solar Cells* 41/42: 325, 1996.
- RINCON C., WASIN S.M., MARIN G., RINCON A., BOCARANDA P., TORRES C., BACQUET G., SANCHEZ PEREZ G. *Materials Letters* 41: 222-228, 1991.
- MARTIN DE VIDALES J.L., CHARBONNIER H., DIAZ R., MERINO J.M., RUEDA F., LEON M. *Jpn. J Appl Phys* 39(1): 2001.
- ZHANG S.B., WEI S.H., ZUNGER A., KATAYANA-YOSHIDA H. *Phys Rev B* 57: 9642, 1998.
- NELSON A.J., HORNER G.S., SINHA K., BODE M.H. *Appl Phys Lett* 64: 3600, 1994.
- ARANGUREN G. "Estudio de las propiedades eléctricas del Semiconductor Ternario CuIn_3Se_5 " (Tesis de Licenciatura de

- Física). La Universidad del Zulia, Maracaibo (Venezuela), 2003.
8. WASIM S.M., RINCON C., MARIN G. **Phys Stat Sol** (a) 194(1): 244-252, 2002.
 9. HERNÁNDEZ E., LÓPEZ PESCADOR A., DURANTE RINCÓN C.A., LEÓN M. **Cryst Res Technol** 37(10): 1088-1093, 2002.
 10. MÁRQUEZ R., RINCÓN C. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 71: 19-26, 2002.
 11. KESSLER J., SCHIMD D., SCHÄFLER R., SHOCK H.W., MENEZES S. Proceedings of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Lousville, IEEE, New York, p. 549, 1993.
 12. DURANTE RINCÓN, C.A. Crecimiento, Caracterización y propiedades ópticas de los sistemas $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ y $\text{CuIn}_x\text{Al}_{1-x}\text{Se}_2$ (Tesis Doctoral) Universidad autónoma de Barcelona, Bellaterra (España), 1998.
 13. C. JULIAN, BENRAMDANE N., GUESDON J.P. **Semicond Sci Technol** 5: 905-910, 1990.
 14. EL-SHAIR H.T., BEKHEET A.E. **J Phys D Appl Phys** 25: 1122-1130, 1992.