

# Estudio de temperatura de síntesis sobre las propiedades estructurales de $\text{AgInS}_2$ y $\text{AgInSe}_2$ para ser empleados como capa absorbente en celdas solares tipo tándem

Carlos Andrés Arredondo Orozco<sup>1\*</sup>, Gerardo Gordillo<sup>2\*\*</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería Electrónica y Biomédica, Grupo REM, Universidad Antonio Nariño.

<sup>2</sup> Departamento de Física, Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia

FECHA DE ENTREGA: ABRIL 12 DE 2012

FECHA DE EVALUACIÓN: ABRIL 3 DE 2012

FECHA DE APROBACIÓN: MAYO 3 DE 2012

**Resumen** En este artículo se presentan los resultados obtenidos del estudio de la síntesis sobre propiedades estructurales de los compuestos  $\text{AgInS}_2$  y  $\text{AgInSe}_2$  para encontrar las condiciones óptimas bajo las cuales estos compuestos crecen con estructura tipo calcopirita. Se empleó el método de co-evaporación de las especies precursoras en un proceso de dos etapas para fabricar las películas delgadas de  $\text{AgInS}_2$  y  $\text{AgInSe}_2$ .

Las propiedades estructurales fueron encontradas a partir de medidas experimentales difracción de rayos X (DRX) y de simulación teórica de los espectros de difracción de rayos X.

Ambos compuestos presentan conductividad tipo p, poseen un *gap* de 1,95 eV para  $\text{AgInS}_2$  y de 1,37 eV para  $\text{AgInSe}_2$ . Estas características los convierten en compuestos apropiados para ser empleados en la fabricación de celdas solares tipo tándem.

**Palabras Clave:** tecnología de película delgada, estructura tipo calcopirita, celdas solares tipo tándem,  $\text{AgInS}_2$ ,  $\text{AgInSe}_2$ , XRD.

**Abstract** This article presents the results obtained in the study of structural properties synthesis of the compounds  $\text{AgInS}_2$  and  $\text{AgInSe}_2$  to find optimal conditions for these compounds to grow with chalcopyrite structure. We used the method of co-evaporation of precursor species in a two-stage process to produce thin layers of  $\text{AgInS}_2$  and  $\text{AgInSe}_2$ .

---

\* Ingeniero electricista de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales Doctor en Ciencias – Física de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. Áreas de interés: celdas solares (materiales, tecnología de película delgada, estudio de propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y eléctricas), energía solar fotovoltaica (sistemas autónomos e interconectados a la red eléctrica de distribución), energías renovables. [carredondo@uan.edu.co](mailto:carredondo@uan.edu.co)

\*\* Profesor Emérito, Universidad Nacional de Colombia. [ggrordillo@unal.edu.co](mailto:ggrordillo@unal.edu.co)

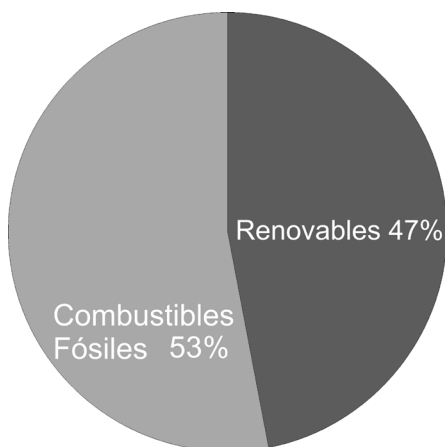
The structural properties were found from X-ray diffraction (DRX) and theoretical simulation of X-ray diffraction spectrum.

Both compounds show conductivity of p Type, have a 1.95 eV gap for  $\text{AgInS}_2$  and 1.37 eV for  $\text{AgInSe}_2$ , which is suitable for using them when producing tandem solar cells.

**Keywords:** thin film solar cells, chalcopyrite type structure, tandem solar cells,  $\text{AgInS}_2$ ,  $\text{AgInSe}_2$ , XRD.

## 1. Introducción

La producción de energía a partir de fuentes renovables y la inversión mundial ha venido creciendo en los últimos años como se muestra en la figura 1, una muestra de ello, se observa en una mayor producción de energía solar fotovoltaica y el aporte que ésta ha brindado a la alta demanda que creció en un 70 % aproximadamente para el año 2010 [1].



**Figura 1.** Crecimiento de potencia mundial nueva instalada. 2008 – 2009.

La tecnología que actualmente domina el mercado de paneles solares es la tecnología de Silicio mono y policristalino, y aunque sus costos de fabricación son altos, las eficiencias de conversión son cercanas al 25 %. Otro tipo de tecnología que también ha hecho tránsito a la producción industrial es la tecnología de película delgada, pues tanto los costos de producción y eficiencia de conversión obtenidas son menores (alrededor del 20 %) [2]; para la fabricación de ésta se emplean elementos de los grupos I – III – VI<sub>2</sub>, en particular el  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  (CIGS), pero tiene el inconveniente que en su proceso de fabricación se emplean materiales altamente tóxicos.

Dentro de la tecnología de película delgada también se encuentran los compuestos  $\text{AgIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ , que son materiales que tienen buenas propiedades para ser empleados como capa absorbente de celdas solares tipo tándem. Estos compuestos han sido sintetizados por diferentes métodos como sputtering RF de magnetrón [3], evaporación térmica [4], electrodeposición [5], entre otros. Las películas delgadas de  $\text{AgIn}(\text{S},\text{Se}_2)$  fueron depositadas por el método de co-evaporación de las especies precursoras en un proceso de dos etapas.

En este trabajo se hace énfasis en el estudio de la influencia de las condiciones de síntesis sobre las propiedades estructurales de los compuestos de  $\text{AgInS}_2$  y  $\text{AgInSe}_2$  a partir de medidas de difracción de rayos X, permitiendo encontrar las condiciones óptimas bajo las cuales dichos compuestos crecen con estructura tipo Calcopirita.

## 2. Experimental

Las películas delgadas de  $\text{AgInS}_2$  y  $\text{AgInSe}_2$  fueron depositadas sobre sustratos de vidrio soda lime, por el método de co-evaporación de las especies precursoras en un proceso de dos etapas. Este proceso se llevó a cabo en una cámara conectada a un sistema de vacío que permite trabajar a presiones del orden de los  $2 \times 10^{-5}$  Torr. Se emplearon dos crisoles de tungsteno para evaporar Ag e In, y celda de efusión de tántalo para evaporar S/Se. Para controlar la velocidad de deposición del In y Ag se empleó un monitor Maxtec TM-400 que tiene un cristal de cuarzo como elemento sensor, la temperatura de evaporación de S/Se y del sustrato es regulado por un controlador de temperatura PID (Eurotherm 3208). Información detallada del procedimiento empleado para sintetizar los compuestos  $\text{AgInS}_2$  y  $\text{AgInSe}_2$  son descritos en la referencia [6].

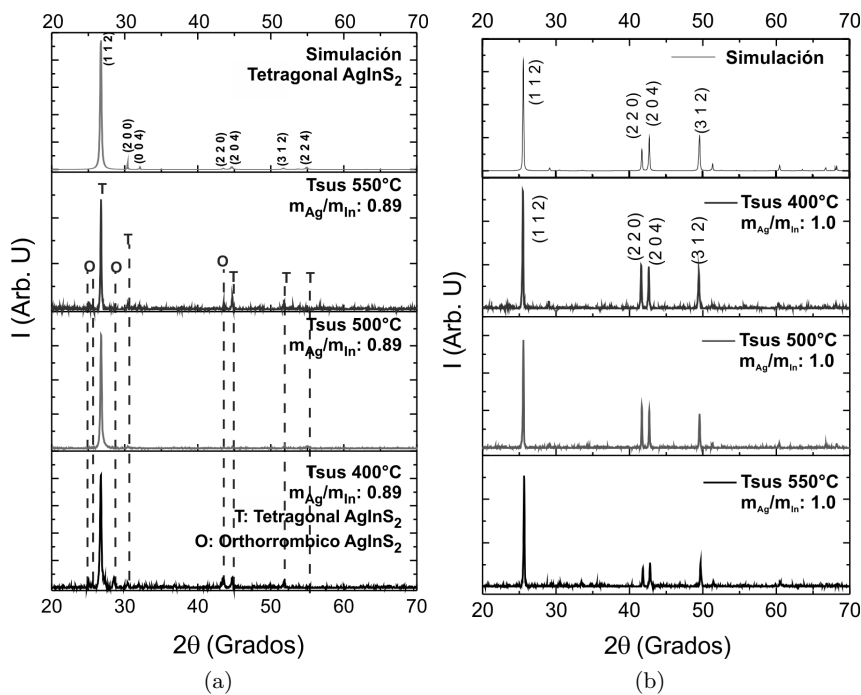
Las medidas de difracción de rayos X se realizaron empleando un difractómetro Shimadzu 6000, los difractogramas obtenidos se analizaron inicialmente usando la información reportada en la base de datos PDF y luego el análisis se complementó con simulación teórica de los difractogramas experimentales [7].

## 3. Resultados y discusión

El efecto de la temperatura de sustrato (durante la segunda etapa), sobre la fase y propiedades estructurales de las películas de  $\text{AgInS}_2$  y  $\text{AgInSe}_2$ , fueron estudiadas con medidas de difracción de rayos X.

Los difractogramas experimentales son comparados con un difractograma simulado teóricamente con ayuda del paquete de PowderCell. Una vez empleados los datos reportados en la base de datos ICDD (International Center for Diffraction Data) y la información obtenida de la simulación teórica, se identificaron las fases presentes en las muestras estudiadas con un buen grado de confiabilidad.

Los resultados muestran que en general el compuesto  $\text{AgInS}_2$  crece con una mezcla de fases ortorrómbica y tetragonal; sin embargo se encontró que las muestras preparadas a  $500^\circ\text{C}$  y con una relación de masas  $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}$  de 0,89 crecen solo en la fase tetragonal, con estructura tipo Calcopirita (JCPDS #00



**Figura 2.** Difractogramas típicos correspondientes a muestras depositadas variando (a) la temperatura de síntesis del sustrato (en la segunda etapa) entre 400 °C y 550 °C (manteniendo constante la relación de masas  $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}} = 0,89$ ) para muestras de  $\text{AgInS}_2$  y (b) la temperatura de síntesis del sustrato (en la segunda etapa) entre 400 °C y 550 °C (manteniendo constante la relación de masas  $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}} = 1,0$ ) para muestras de  $\text{AgInSe}_2$ . Un difractograma simulado teóricamente para cada una de las muestras de  $\text{AgInS}_2$  y  $\text{AgInSe}_2$  con estructura tetragonal es incluido.

025 1330). Los parámetros de red de películas delgadas de  $\text{AgInS}_2$  crecidas en la fase tetragonal, se calculan usando un procedimiento basado en el método de refinamiento de Rietveld, son  $a = 5,8980 \text{ \AA}$  y  $b = 11,1935 \text{ \AA}$ .

Los resultados revelan que las películas de  $\text{AgInSe}_2$  preparadas a temperaturas entre 400 °C y 550 °C, usando una relación de masas  $m_{\text{Ag}}/m_{\text{In}}$  entre 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. Los cálculos de las constantes de red donde se empleó el refinamiento de Rietveld, indicaron valores promedio de constante de red:  $a = 6,119 \text{ \AA}$  y  $c = 11,713 \text{ \AA}$ .

## 4. Conclusiones

Se encontraron las condiciones óptimas para que las películas delgadas de  $\text{AgInS}_2$  y  $\text{AgInSe}_2$  sean crecidas con estructura tetragonal tipo Calcopirita que es la adecuada para ser empleadas en celdas solares de juntura simple y celdas solares tipo tándem.

Se pudo evidenciar que la variación de la temperatura de síntesis durante segunda etapa, afecta significativamente la estructura en la cual las películas de  $\text{AgInS}_2$  crecen; mientras que para las muestras de  $\text{AgInSe}_2$ , la temperatura de síntesis durante la segunda etapa no tiene efecto significativo sobre dichas propiedades, pues se observó que las muestras siempre crecieron con estructura tipo tetragonal.

## Referencias

1. Martinot, E.: Renewables 2010 Global Status Report. REN21 – Renewable Energy Network for the 21st Century. Paris, Febrero de 2010. (2010)
2. Kazmerski, L.: Data compiled by Lawrence Kazmerski. National Renewable Energy Laboratory (NREL) PD-USGov-DOE. Septiembre de 2010. (2010)
3. Weir, R.D. et al.: Can J. Phys., 65 1033 (1987)
4. Yoshinory, E., Hamakawa, N.: Jpn J. Appl. Phys., 34 3260 (1995)
5. Ueno, Y., et al.: Thin Solid Films., 91, 189 (1990)
6. Arredondo, C.A., Clavijo J.I., Gordillo, G.: Investigation Of  $\text{AgInS}_2$  Thin Films Grown By Co-Evaporation, Journal of Physics: Conference Series 167, (2009)
7. Rietveld, H.M.: A profile refinement method for nuclear and magnetic structure. Journal of Applied Crystallography. 2, 65-71. (1969)