Publ. V. Reunió Espanyola del Buit i les seves Aplicacions (Barcelona 1979)

CAPES PRIMES DE CdTe OBTINGUDES PER EVAPORACIO EN ALT BUIT

J. Aranda, E. Bertran, J.M. Codina, J.Esteve i J.L. Morenza
Departament d'Electricitat i Electrònica
Universitat de Barcelona

Resum

El CdTe és un material semiconductor interessant per a les aplicacions fotovoltaiques. N'hem preparat capes primes per evaporació en alt buit sobre vidre i hem estudiat els efectes dels tractaments tèrmics. Les capes han estat caracteritzades mitjançant la microscopia electrònica d'escombrada, la difracció de raigs X, la transmissió òptica i les mesures de conductivitat elèctrica. Les capes presenten bones característiques estructurals , però llur conductivitat és molt feble.

1. Introducció

El tel.lurur de cadmi, CdTe , és un material semiconductor que té una amplitud de la banda prohibida de 1.5 eV, valor òptim per a la realització de fotopiles solars.

Per tal de reduir-ne el cost, les fotopiles han d'ésser realitzades en forma de capes primes, cosa a la que es presten bé els semiconductors II-VI de la família del CdTe. Com que aquest és de banda prohibida directa, n'és suficient un gruix de 1 µm per tal d'absorbir la radiació solar.

Les capes primes de CdTe han estat realitzades mitjançant diverses tècniques: evaporació sota buit, polvorització catòdica, esprai, dipòsit electroquímic, sense assolir , però, resultats prou satisfactoris (1 - 5).

En aquesta comunicació presenterem les propietats de les capes primes de CdTe obtingudes al nostre laboratori per evaporació sota alt buit i la influència dels tractaments tèrmics de recuit.

2. Preparació de les capes

El sistema utilitzat per a realitzar les capes primes de CdTe consta , essencialment, d'un equip d'alt buit VEECO-400 . Sota una pressió de 10^{-6} - 10^{-7} Torr s'evaporen , o més ben dit , es sublimen, els grans policristal.lins de CdTe dopat amb Al continguts dins d'un gresol, que s'escalfa per efecte Joule i es manté a una temperatura prefixada, típicament entre 600 i 700 °C. Hem utilitzat gresols de tàntal d'escalfament directe i cèl.lules de Knudsen de quars amb filament de tungstè.

Les capes de CdTe es dipositen sobre una làmina de vidre que està col.locada

sobre un portasubstracte a temperatura controlada, típicament entre 25 i 300 °C.

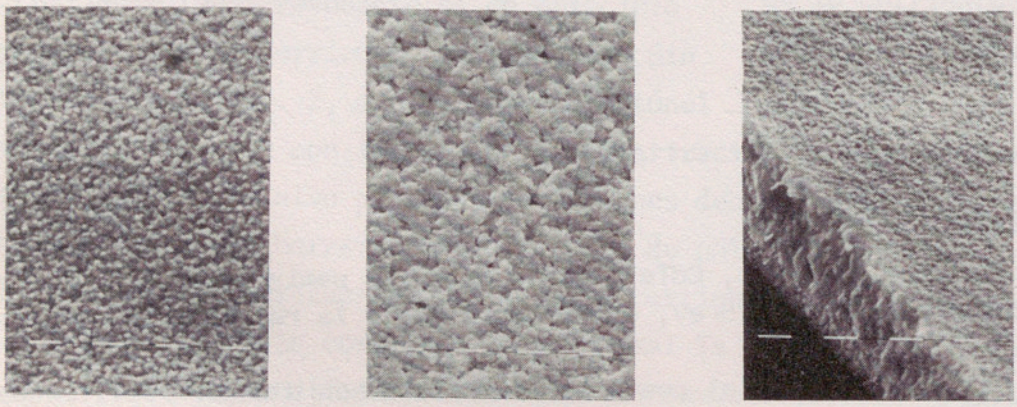
Sobre la làmina de vidre es realitza previament una metal.lització de Ni o Au per tal d'obtenir contactes òhmics. Després del creixement de la capa de CdTe, una altra metal.lització anàloga a l'anterior , permetrà de determinar la resistivitat de la capa tant en la direcció longitudinal com en la direcció transversal.

La temperatura del gresol determina el flux de partícules i també en bona part la velocitat de creixement de les capes. Variant aquesta temperatura hem obtingut velocitats compreses entre 20 i 200 Å/s, i capes de l'ordre de 1 µm de gruix.

3. Propietats físiques

a) Capes sense recuit

Les capes de CdTe realitzades tenen una estructura policristal.lina que ha estat observada al microscopi electrònic d'escombrada. Els grans més grossos (fig. 1a), d'uns 0.2 µm, han aparegut a les capes crescudes a 300 °C i lentament (20 Å/s). Per velocitats més grans (50 a 200 Å/s), els grans són molt més petits o, fins i tot, inobservables.



(a) (b) (c)

Fig. 1 . Fotografia al microscopi electrònic d'escombrada, (a) d'una capa crescuda a 300 °C i a 20 Å/s ; (b) de la mateixa capa després d'un recuit de 30 min a 400 °C; (c) d'una capa , sense grans apreciables, crescuda a 170 Å/s, després del mateix recuit. (Cada guionet representa 1 um).

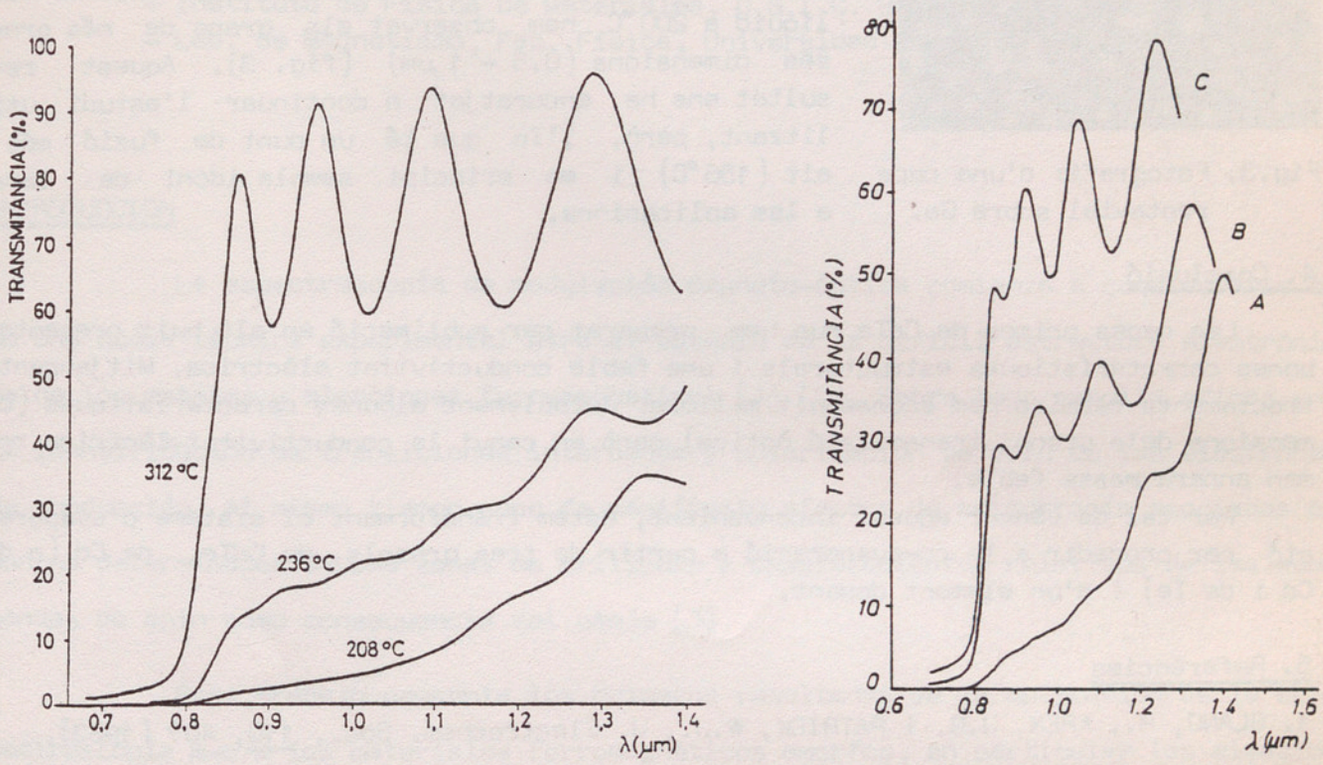
Quant a l'estructura cristal.lina, els espectres de difracció de raigs X han revelat, com ja vàrem indicar en un altre treball (6), que les capes estàn formades per microcristalls de CdTe cúbic amb una petita proporció de CdTe hexagonal i de tel.lur. Aquests minven notablement quan augmenta la temperatura de creixement, i les capes crescudes prop de 300 °C tenen una estequiometria quasi perfecta.

L'estudi de la transmissió òptica a l'infraroig de les capes obtingudes mostra la important influència de la temperatura de creixement (fig. 2a). Quan aquesta és propera a 300 °C, apareix netament definit un front d'absorció a 0.8 µm, valor al que correspon l'energia de la banda prohibida del CdTe. L'absorció es deu, doncs, fonamen-

talment a l'excitació dels electrons de la banda de València a la banda de conducció i la seva sobtada aparició és una prova de la bona qualitat estructural de les capes.

La resistivitat elèctrica de les capes és elevada. De l'ordre de $10^7 \Omega \cdot cm$ quan es mesura en la direcció longitudinal i un ordre més petita quan es mesura transversalment.

La resistivitat disminueix notablement quan augmenta la temperatura, i l'energia d'activació és tipicament 0.7 eV en el primer cas i 0.5 eV en el segon. Aquesta energia d'activació és atribuïble a les fronteres entre els grans, en les quals existeix una barrera de potencial que limita la mobilitat efectiva dels portadors (7).



(a) (b)

Fig.2. Transmitància òptica en funció de la longitud d'ona, (a) de capes amb diverses temperatures de creixement; (b) d'una capa crescuda a 200 °C, sense recuit (A), amb un recuit a 400 °C durant 1 h (B) i durant 2 h (C).

b) Capes amb recuit

Per tal de millorar les propietats de les capes de CdTe obtingudes, les hem sotmès a tractaments tèrmics de recuit. Aquests han estat realitzats en tub tancat, bé sota buit o bé sota una atmosfera de nitrògen. No hem observat diferències entre ambdòs casos.

La figura 2b mostra la variació de l'espectre de transmissió òptica d'una capa crescuda a 200 °C després d'un recuit d'una i dues hores a 400 °C sota buit. Es remarcable el notable augment de la transmitància per sobre de 0.8 μm.

D'altra banda, les observacions al microscopi electrònic d'escombrada mostren com en els processos de recuit augmenten les dimensions dels grans. Així, en un procès de recuit de 30 min a 400 °C sota una atmosfera de nitrògen, el gra passa de 0.2 μm a 0.5 μm (fig. 1b). Una altra capa d'un gra inferior a 0.05 μm passa a un gra de 0.15 - 0.2 μm (fig. 1c) quan es sotmet al mateix procès.

Malgrat l'augment important de les dimensions dels grans, els recuits han fet disminuir molt poc la resistivitat de les capes, la qual resta molt per sobre del

valor adequat per llurs aplicacions elèctriques.

c) Capes reotaxials

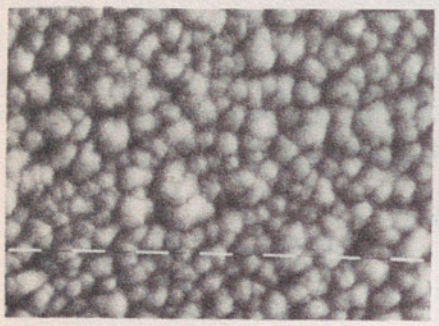


Fig.3. Fotografia d'una capa reotaxial sobre Ga.

La reotàxia consisteix a fer crèixer una capa prima cristal.lina sobre una pel.lícula líquida, per exemple un metall fos, per tal de donar més mobilitat als microcristalls durant el procès de creixement i obtenir capes amb grans més grossos (8).
En una capa de CdTe dipositada sobre una capa de Ga líquid a 200 °C hem observat els grans de més grosses dimensions (0.5 - 1 μm) (fig. 3). Aquest resultat ens ha encoratjat a continuar l'estudi utilitzant, però, l'In que té un punt de fusió més alt (156 °C) i en principi sembla idoni de cara a les aplicacions.

4. Conclusió

Les capes primes de CdTe que hem preparat per sublimació en alt buit presenten bones característiques estructurals i una feble conductivitat elèctrica. Mitjançant tractaments tèrmics hem aconseguit millorar notablement algunes característiques (dimensions dels grans, transmissió òptica) però en canvi la conductivitat elèctrica roman encara massa feble.

Per tal de vèncer aquest inconvenient, estem transformant el sistema d'evaporació per procedir a la co-evaporació a partir de tres gresols, de CdTe, de Cd (o de Cd i de Te) i d'un element dopant.

5. Referències

1. GLANG, R., KREN, J.G. i PATRICK, W.J., J. Electrochem. Soc., 110, 407 (1963).

2. YEZHOVSKY, Y.K. i KALINKIN, I.P., Thin Solid Films, 18, 127 (1973).

3. UEDA, R., J. Cryst. Growth, 31, 333 (1975).

4. BERNARD, J., REULET, R., THEREZ, F. i SUAU, J.C., Proceedings of the International Conference on Photovoltaic Solar Energy, Luxembourg, 1977, Reidel, Dordrecht (1977), p. 1293.

5. PANICKER, M.P.R., KNASTER, M. i KROGER, F.A., J. Electrochem. Soc. 125, 566 (1978)

6. MORENZA, J.L., ESTEVE, J., ARANDA, J. i CODINA, J.M., II Col.loqui Internacional d'Energia Solar, Barcelona, Març 1979.

7. PETRITZ, R.L., Phys. Rev., 104, 1508 (1956).

8. MILNES, A.G. i FEUCHT, D.L., Twelfth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Baton Rouge, 1976, IEEE, New York (1976), p. 997.

Agraïments : Els autors agraeixen la col.laboració del Laboratori de Microscopia Electrònica de la E.T.S.E.I. de la Universitat Politècnica de Barcelona i dels Departaments de Química Analítica i de Cristal.lografia de la nostra Universitat.