

SOLICITUD DE

PATENTE DE INVENCION

Fecha de presentación

1. Solicitante

Acta №

1) Nombre

. COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

2) Documento de Identidad:

3) Caja Jubilación:

Afiliado Nº

317283

4) Inscripto en el Registro Industrial de la Nación (Decreto-Ley 19.971/72) N°
5) Domicilio: Real: Avda. del Libertador N°
Afiliado N°

5) Domicilio: Real: Avda. del Libertador 8250 (1429) Buenos Aires

Legal: Avda. del Libertador 8250 (1429) Buenos Aires

II. Objeto

6) Título de la Invención:

PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CELDAS SOLARES
EN EL CUAL LA DEPOSICION DE TELURURO DE CADMIO SE
REALIZA POR SUBLIMACION A TEMPERATURAS IGUALES DE
FUENTE Y SUSTRATO.

7) Carácter de la Patente:

a) Definitiva, por el término de 15 años

b) Adición II a la Patente Nº

c) Reválida de la Patente No

d) Precautional.

8) Ley 17.011. Fecha prioridad:

Pais

№

III. Documentación acompañada

9) Se acompaña:

- a) Comprobante pago servicio requerido
- b) Impuesto de Ley por la
- c) Formulario anexo en duplicado
- d) Carátula en duplicado

☒ ☒ ☒ ☒

- e) Memoria descriptiva en duplicado
- f) Reivindicaciones en duplicado firmadas.
- g) 2 copias de la 1ª reivindicación
- h) Dibujos en triplicado
- i) Numero de planchas
- j) Clise y reproducciones
- k) Copia certificada de la patente que se revalida
- l) Copia certificada (Ley 17.011)
- m) Documento de cesión
- n) Dibujos informales

☒
☒
☒
☐
☐
☐
☐
☐
☐
☐

I. Mandato

10) Sociedad, representada por: Presidente de C.N.E.A.

quien declara bajo juramento que inviste el carácter de

que su mandato se encuentra vigente y que la Sociedad se halla inscrita en el Registro Público de

Comercio. Fecha:

Nº

Fº

Lib.

Tº

11) Inscripto en el Registro de Poderes de la DNPI. Nº

12) Se acompaña poder ☐

13) En este acto, autoriza a Dr. Alberto H. Lammirato

para tramitar este asunto hasta su terminación con facultades para firmar documentos, desistir si fuere menester y solicitar testimonios.

14) Caja Jubilación:

Afiliado Nº

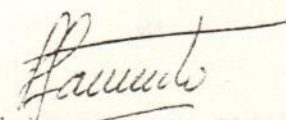
15) Agente Nº

V. Declaración

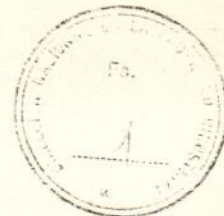
16) A los efectos del Decreto del 7 de Junio de 1901 manifiesta que el presente invento NO ha sido patentado en el extranjero.

VI. Observaciones

(Firma del autorizado),


(Firma del solicitante)
Alberto H. LAMMIRATO
P/a. CNEA

F. 5237/D



PATENTE DE INVENCION

Título:

PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CELDAS SOLARES EN EL
CUAL LA DEPOSICION DE TELURURO DE CADMIO SE REALIZA POR
SUBLIMACION A TEMPERATURAS IGUALES DE FUENTE Y SUSTRATO.

Titular:

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
de la República Argentina.

Autores:

José SAURA

Pablo O. VACCARO

del Centro Atómico Bariloche.

Término:

QUINCE (15) AÑOS



La presente patente de invención se refiere a un novedoso procedimiento para la fabricación de celdas solares, siendo la etapa de deposición de telururo de cadmio (Cd Te) la que se diferencia de los procedimientos conocidos por realizarse por sublimación desde una fuente hasta el sustrato de la celda, estando la fuente y el sustrato a la misma temperatura.

Los procedimientos para la fabricación de celdas solares de capas delgadas en base a los semiconductores sulfuro de cadmio/telururo de cadmio siguen todos, a grandes rasgos, la siguiente secuencia:

a) Etapa de preparación de un sustrato. Este sustrato puede ser: vidrio, cuarzo, grafito, alúmina, etc. A su vez puede tener una capa de óxido de estaño u otro material transparente y de alta conductividad eléctrica, y en este caso las capas siguientes se depositan sobre este material.

b) Etapas (Generalmente 2) de deposición de las capas semiconductoras sobre el sustrato preparado en la etapa a). En los procedimientos más utilizados, se deposita primero una capa de sulfuro de cadmio y luego otra capa de telururo de cadmio. A veces se puede utilizar la capa de óxido de estaño en reemplazo del sulfuro de cadmio. Sin embargo, es posible cambiar el orden de las capas semiconductoras, por ejemplo, sobre un sustrato de grafito, se deposita una capa de telururo de cadmio y sobre ella otra capa de sulfuro de cadmio y/u óxido de estaño.



c) Etapa de formación de contactos eléctricos adecuados sobre el telururo de cadmio y la otra capa semiconductor. Para el telururo se usa Grafito coloidal, oro, etc., aunque un buen contacto para este material no es conocido en la actualidad. Para la otra capa, cuando se trata de sulfuro de cadmio, se utiliza el indio.

Una de las etapas de b) es, en todas las variantes, la deposición de telururo de cadmio (que tiene que ser tipo sp^2). Es decir, un material semiconductor en el que la conducción eléctrica se produce mayoritariamente por huecos o lagunas) sobre un sustrato, y es realizada en la actualidad de alguna de las siguientes maneras:

1.- Por sinterizado de polvo del compuesto telururo de cadmio o de sus elementos. Se muele el material y se mezcla con cloruro de cadmio y propilenglicol para preparar una pasta. Se deposita una capa con esta pasta usando, por ejemplo, serigrafía, y se la somete a temperatura hasta unir los granos del material por difusión.

El inconveniente de este método es que las capas delgadas depositadas no son físicamente continuas, obligando a un mayor espesor que el necesario. El espesor necesario es del orden de 2 micrones, suficiente para absorber casi toda la luz solar posible con este material; el mayor espesor no sólo significa desperdicio de material, sino también aumenta la resistencia serie.



2.- Por electrodeposición. Se deben Preparar electrolitos especiales con control de concentraciones, PH y tensiones eléctricas adecuadas. Si bien el Producto obtenido es bueno, la Gran cantidad de variables que se debe mantener bajo control Provoca un costo elevado.

3.- Por reacción directa de los elementos en fase gaseosa. Se deposita el compuesto sobre el sustrato haciendo reaccionar el cadmio con el telurio en un horno que debe tener varias zonas con temperaturas controladas y atmósfera de hidrógeno. El costo resulta elevado.

4.- Por sublimación o transporte de vapor desde una fuente con el compuesto hacia un sustrato colocado a corta distancia. Estos métodos son conocidos por sus denominaciones en ingles 'close-spaced vapor transport' o 'close-spaced sublimation'. Se utiliza una fuente que esta realizada con el mismo tipo de materiales utilizados como sustratos (vidrio, cuarzo, grafito, etc.) y de las mismas dimensiones. Sobre la fuente se coloca el compuesto telururo de cadmio en forma de cristal único o policristal. Por medio de separadores se monta, a una distancia del orden del milímetro, el sustrato. En una atmósfera inerte se Provoca el transporte sometiendo a temperatura tanto a la fuente como al sustrato. pero manteniendo la temperatura del sustrato menor que la de la fuente, lo cual complica el equipamiento a utilizar. Por otro lado, debe tenerse Presente que el telururo de cadmio debe

haberse fabricado previamente.

El caracter 'p' o 'n' del material depositado depende si tiene exceso de telurio o de cadmio respectivamente. Sin embargo, otros autores, en relacion con el metodo 3.-, han encontrado que si la temperatura del sustrato es mayor que 550 °C, el telururo de cadmio depositado es de tipo 'p'. Esta relacion, no establecible 'a priori', se mantiene aún dentro de grandes variaciones de la relacion telurio/cadmio en los vapores sublimados.

Como se verá más adelante, la presente invención, consistente en mejoras sobre el método 4.-, supera los inconvenientes citados en todo el arte previo.

Experiencias realizadas por otros investigadores en el tema del crecimiento de cristales de mercurio-cadmio-telurio, usados para detección infrarroja, permitió inferir los cambios necesarios para poder realizar el transporte a temperatura uniforme.

En efecto, al intentar depositar telururo de cadmio desde una fuente hasta un sustrato a la misma temperatura, una vez depositada una capa continua de telururo sobre el sustrato el crecimiento de la misma se interrumpiría, no lograndose nunca el espesor óptimo de 2 micrones, ya que ambas superficies tendrían las mismas características superficiales a los efectos del intercambio. Pero debido a la presencia de defectos cristalinos o a diferencias del tamaño del grano, el potencial químico del sustrato puede ser menor que el de la fuente aún a iguales



temperaturas, favoreciendo un crecimiento ulterior del espesor de la capa depositada.

Según la Presente invención, la deposición de telururo de cadmio se realiza como en el caso de la técnica Previa descrito en 4.-, con los siguientes cambios:

- a) Se usa la misma temperatura Para fuente y sustrato: entre 550 y 700 °C, típicamente 610 °C;
- b) Se Pone sobre la fuente Polvo de cadmio mezclado con Polvo de telurio y no el compuesto telururo de cadmio, Produciéndose la combinación durante el Proceso de deposición; esto Permite ahorrar un Paso intermedio de fabricar el telururo de cadmio Previamente, con una disminución muy importante del costo.
- c) Se encontró también que el agregado de cloruro de cadmio, no utilizado hasta ahora en el arte Previo con el método descrito en 4.- (aunque sí es conocida su utilización como fundente en el método descrito en 1.-), Produce un mayor depósito de material en el mismo tiempo. El cloruro de cadmio es mezclado en conjunto con los Polvos de cadmio y telurio, en una Proporción entre 0,2 a 3 % (en Peso), recomendada entre el 0,5 y el 1 %. Si este material se desea tenga forma de Pasta, Para distribuirlo sobre la fuente, Puede agregarse Para ello etilenglicol, Propilenglicol u otro agente similar.

Es, Por lo tanto, un objetivo de la Presente invención, un Procedimiento Para la fabricación de celdas solares, en el cual la deposición de telururo de cadmio se realiza Por sublimación a



temperaturas iguales de fuente y sustrato, con la consiguiente simplificación del equipamiento a utilizar.

Es otro objetivo de la Presente invención, un Procedimiento para la fabricación de celdas solares en el cual la deposición de telururo de cadmio se realiza por sublimación a temperaturas iguales de fuente y sustrato, que no obligue a la fabricación previa de telururo de cadmio, sino que, para la formación de la capa semiconductor tipo 'P', se parte de una mezcla de cadmio y telurio con el agregado de una pequeña cantidad de cloruro de cadmio.

Para concretar las ventajas así someramente comentadas, a las que los usuarios y los especialistas en el tema podrán agregar otras muchas más, se describe a continuación un ejemplo de realización experimental, con la expresa aclaración de que, por tratarse de un ejemplo, no corresponde asignar al mismo un carácter exclusivo o limitativo del alcance de Protección de la Presente Patente de invención, sino que le asiste una intención meramente explicativa de la concepción básica en que se funda la misma.

Se tomó un sustrato de vidrio plano de 10 mm x 12 mm x 1 mm de espesor. Por un método pirolítico se depositó una capa de óxido de estaño de 2000 Å de espesor, transparente para la luz solar y de alta conductividad eléctrica, para lo cual se utilizó la siguiente solución:



$\text{Sn Cl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100 g
H Cl (35 %)	10 ml
Alcohol etílico	25 ml
Agua	50 ml
Antimonio	0,3 g (en forma de nitrato)

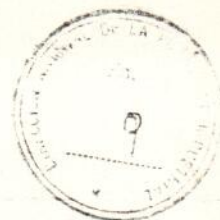
Sobre la capa de óxido de estaño se depositó una capa de sulfuro de cadmio de un espesor de 25 micrones usando una Pasta con los siguientes materiales:

- Polvo de sulfuro de cadmio con tamaño de granos comprendidos entre 1 y 5 micrones;
- 10 % de cloruro de cadmio (en peso);
- 50 % de etilenglicol (en volumen).

Esta Pasta se distribuyó sobre el óxido usando una regla y dos cintas plásticas autoadhesivas colocadas en los bordes del sustrato que sirvieron de espaciadores. Se dejó secar un par de horas en un horno a 100 °C y se sinterizó en atmósfera de nitrógeno a 640 °C durante una hora. El tamaño de la capa obtenido fue de 8 mm x 12 mm.

Se preparó una fuente con un vidrio igual al del sustrato. Con el mismo método de las cintas y la regla se depositó una Pasta preparada con los siguientes materiales:

- Polvo de cadmio + Polvo de telurio (tamaño de los granos de 1 a 5 micrones);
- 0,5 % de cloruro de cadmio (en peso);
- 50 % de etilenglicol (en volumen).



Una vez depositada, la capa fue secada un par de horas en horno a 100°C . Se tomaron la fuente y el sustrato y se colocaron con las respectivas capas enfrentadas usando separadores de vidrio de 1 mm de espesor (se pueden utilizar separadores de espesores hasta 3 mm o bien poner la fuente en contacto con el sustrato, sin separador), dejando sobre el sulfuro una zona central expuesta de $6\text{ mm} \times 12\text{ mm}$. Este conjunto fuente-sustrato fue colocado en un horno con atmósfera de nitrógeno (para evitar oxidación, se podía haber usado otro gas inerte, como argón) y calentado a 610°C durante 60 minutos (tiempo experimentalmente hallado para obtener el espesor óptimo de 2 micrones).

Se retiró el conjunto del horno y se comprobó la presencia de una capa de 2 micrones de espesor (medida en un corte con un microscopio electrónico de barrido Philips) de telururo de cadmio (reconocido por el espectro de transmisión de la luz usando un monocromador Bausch & Lomb). La uniformidad de la capa también fue comprobada con un microscopio óptico (1000 aumentos) marca Reichert.

Posteriormente se formaron electrodos para medir otras propiedades. Para el sulfuro de cadmio se usó indio aplicado directamente con un pequeño soldador. Para el telururo se usó pintura de grafito coloidal aplicada con un pincel.

Entre las propiedades que se midieron figuran la característica tensión-corriente de la celda iluminada y el espectro de excitación luminosa. Para la primera se usó un equipo

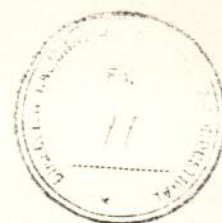


de adquisición de datos que consta de una computadora Hewlett-Packard con interfase IEEE 488 conectada a multímetros Keithley. De esta característica se obtuvo tensión de circuito abierto, la corriente de cortocircuito, la resistencia serie y paralelo, el factor de llenado y la eficiencia. Para el espectro de excitación se usó además un monocrómador Bausch & Lomb, un amplificador 'lock-in' marca PAR y una fuente de tensión regulada Sodilec. Para la eficiencia se utilizó una termopila marca Eppley.

De las mediciones realizadas la más importante es la eficiencia. La eficiencia obtenida resultó del 6 %. Si se tiene en cuenta que el Procedimiento objeto de la Presente invención no ha llegado al grado de optimización que se logra después de muchos ensayos y experiencia fabril, se puede concluir que es muy promisorio. Ya que el rendimiento de otras celdas, fabricadas según los procedimientos descritos como del arte previo, está entre el 3 y el 10 %, siendo el Procedimiento Propuesto mucho más simple.

Se ha descrito así un ejemplo de realización del Procedimiento para la fabricación de celdas solares, en el cual la deposición de telururo de cadmio se realiza por sublimación a temperaturas iguales de fuente y sustrato, objeto de la Presente invención, estando el alcance de Protección de la Presente Patente de invención definido, fundamentalmente, por las cláusulas reivindicatorias que siguen a continuación.

Alfredo H. Larramendi
Alfredo H. LARRAMENDI
P./a. CATA



REIVINDICACIONES

Habiéndose descrito y ejemplificado la naturaleza y el objeto principal de la presente invención, así como la manera en que la misma puede ser llevada a la práctica, se declara reivindicar como de propiedad y de derecho exclusivos:

1.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CELDAS SOLARES EN EL CUAL LA DEPOSICION DE TELURURO DE CADMIO SE REALIZA POR SUBLIMACION A TEMPERATURAS IGUALES DE FUENTE Y SUSTRATO.

Procedimiento del tipo que presenta una primera etapa de preparación del sustrato, dos etapas de deposición de las capas semiconductoras, una de las cuales es la deposición de telururo de cadmio tipo "P" sobre el sustrato, y una última etapa de formación de los electrodos, caracterizado por que dicha etapa de deposición de telururo de cadmio sobre el sustrato comprende:

- un primer Paso de Preparación de una fuente sobre la que se distribuye una mezcla de polvo de cadmio y polvo de telurio con un 0.2 a un 3 % en peso de cloruro de cadmio;
- un segundo Paso de Posicionamiento de dicha fuente enfrentando su cara superior a la cara del sustrato sobre la que se formará la capa de telururo de cadmio, separados la fuente y el sustrato por separadores mecánicos una distancia hasta de 3 mm;
- un tercer Paso de transporte por sublimación y composición de la capa de telururo de cadmio, realizada en atmósfera inerte y a una temperatura uniforme comprendida entre 550 °C y 700 °C, hasta que la capa de telururo de cadmio alcance un espesor del orden de

12

los dos micrones.

2.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CELDAS SOLARES, tal como reivindicado en 1, caracterizado por que la citada mezcla que se distribuye en el primer Paso de Preparación de la fuente está realizada en forma de Pasta formada por Polvos de cadmio, de telurio y de cloruro de cadmio con tamaños de granos comprendidos entre 1 y 5 micrones, y mezclados con el agregado de 50 % en volumen de etilenglicol.

3.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CELDAS SOLARES, tal como reivindicado en 2, caracterizado por que el etilenglicol es reemplazado por propilenglicol.

4.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CELDAS SOLARES, tal como reivindicado en 1, caracterizado por que la citada temperatura uniforme utilizada en el tercer Paso es de 610 °C, y la duración del tercer Paso es del orden de 60 minutos (hasta que la capa de telururo de cadmio alcanza los dos micrones).

Alfredo H. Laviniato
Alfredo H. LAVINIATO
P/P. C.N.E.A.

BUENOS AIRES, 31 DE AGOSTO DE 1992

VISTO EL EXPEDIENTE NRO.: 317283 LAS CONSTANCIAS QUE ANTECEDEN Y LO DISPUESTO POR LAS NORMAS LEGALES Y REGLAMENTARIAS CORRESPONDIENTES.

EL JEFE DEL DEPARTAMENTO DE PATENTES DE INVENCION RESUELVE:

1.- CONCEDER A COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA.-----

PAIS: AR UNA PATENTE DE INVENCION SOBRE: -----
PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CELDAS SOLARES
EN EL CUAL LA DEPOSICION DE TELURURO DE CADMIO SE REALIZA
POR SUBLIMACION A TEMPERATURAS IGUALES DE FUENTE Y SUSTRATO

LA CUAL EXPIRARA EL DIA 31 DE AGOSTO DE 2007

2.- ARCHIVASE ESTE EXPEDIENTE BAJO EL NRO.: 241556

CLASIF: 5 - HOLL 31/18-----

3.- NOTIFIQUESE


ING. JUAN M. GIACONE
A/C PATENTES DE INVENCION
RES. S.I.C. NRO. 233/92

BUENOS AIRES 31-8- DE 1992

FOJAS 1 a FOJAS 12

AGREGADAS AL TÍTULO RESPECTIVO. M.N.C.

6 de enero de 1993
En la fecha, retorno el
título respectivo -



Dr. Alberto H. LAMMI RATO
RESPONSABLE PATENTES
C. N. E. A -