

# MONOCRISTALES DE TELURURO DE CADMIO PARA BATERIAS SOLARES

ENRIQUE GRUNHUT

(INTI, CC.Nº 157, 1650 San Martín, Bs.As. ARGENTINA)

DANIEL J.AROCENA Y CLAUDIO SCHARAGER

(CNEA, Avda. del Libertador 8250, 1429 Bs.As.ARGENTINA)

## Resumen.-

Se indican las cualidades que hacen del telururo de cadmio un material ventajoso para el aprovechamiento de la energía solar. Se presentan los métodos más comunes para obtener monocristales de dicho material y se describe el método de crecimiento por fusión zonal utilizado para la obtención de monocristales aptos para la confección de baterías solares, el equipamiento construido y los resultados obtenidos.

## Abstract.-

Characteristics which make cadmium telluride an advantageous material for the utilization of solar energy are indicated. The most common techniques to obtain cadmium telluride monocrystals are reviewed and the zone melting growth method used to obtain material adequate for solar cells is described, together with the equipment built, and the results obtained.

### Introducción.-

El telururo de cadmio presenta varias características que lo hacen atractivo para su utilización en baterías solares. Tiene una banda prohibida de 1,44 eV, lo que es muy cercano a los 1,5 -1,6 eV que Loferski(1) estimó que debían tener para que semiconductores alcanzasen eficiencias de conversión máximas. Su coeficiente de absorción óptico es alto y se estima que menos de  $2\mu$  (2) absorberían toda la energía utilizable del espectro solar. Sus características electrónicas son buenas ya que no se degradan con la radiación solar así se trate de láminas monocristalinas cortadas de lingotes o depositadas en forma de films delgados.

### Preparación de los materiales.-

Se tomaron tubos de cuarzo de 10mm de diámetro interno, se lavaron con ácido fluorhídrico al 10% seguido de un enjuagado con agua de alta resistividad, ácido nítrico concentrado llevado a ebullición, dejado enfriar durante unas horas y puesto en agua ultrapura recirculante hasta obtenerse una resistividad mayor a 10 Mohm.

Se secó en una estufa durante una hora a 90°C y se conectó al sistema de grafitado (figura 2). Se introdujo en un horno a 1100°C, se mantuvo en un vacío mejor que  $10^{-4}$  durante 1 hora y se puso en contacto con vapores de acetona que pirolizan depositando grafito sobre las paredes del tubo. Se hace vacío y se repite la operación varias veces a efectos de obtener capas sucesivas hasta el espesor deseado. Se lo deja hornear por unas horas a 1100°C y luego de enfriar se rompe el vacío introduciendo Argón especial.

Todas las drogas utilizadas fueron de grado electrónico. Es importante destacar la importancia de un grafitado bien hecho porque hay que evitar que entre en contacto el cadmio con el cuarzo ya que, con el oxígeno que está siempre presente en los elementos de partida, se forma metasilicato de aluminio,  $\text{SiO}_3\text{Cd}$ , adhiriendo el cadmio al cuarzo y provocando rotura del tubo.

### Crecimiento del monocristal.-

Desde que Mead y Spitzer (3) lo crecieron por primera vez, se ha avanzado mucho en la obtención de telururo de cadmio monocristalino. Se ha estudiado el crecimiento por el método de Bridgman-Stockbarger sin control de las presiones parciales en la fase vapor (4) o controlando dichas presiones (5) en forma vertical y también por desplazamiento horizontal con control de las presiones en la fase va-

por (6,7,8). En este método el tubo se coloca en un horno de tres zonas. En un extremo se coloca el elemento, cadmio o telurio, que va a regular la presión y, consecuentemente, la composición del fundido. En la zona intermedia está el CdTe fundido y en la zona que corresponde al otro extremo recrystaliza el CdTe. La formación de un buen monocristal requiere mantener un gradiente de temperatura en la interfase sólido-líquido de modo que se limiten las sobrefusiones y se estabilice la velocidad de crecimiento y la posición de la interfase. El gradiente térmico radial debe ser débil para evitar deformaciones plásticas por curvatura del frente de crecimiento que pueden dar lugar a la aparición de nucleaciones parásitas a partir de las paredes de la ampolla.

También se han realizado algunas experiencias para obtener monocristales de telururo de cadmio a partir de la fase vapor (9-14). A pesar de que los materiales obtenidos son de alta pureza, el hecho de obtenerse hasta el momento sólo cristales pequeños ha limitado los esfuerzos en esta línea.

A partir de soluciones ricas en uno de los componentes y usando el método de Bridgman trabajaron Lorenz (7) y Morehead y Mandel (15) y Bell et al. (16) empleando el método del calefactor desplazante. Por fusión zonal utilizando un generador de radiofrecuencia, el crecimiento se realiza a una velocidad máxima de alrededor de 0,5 cm/hora, a temperaturas por encima del punto de fusión: 1092°C (figura 1), habiéndose empleado desplazamiento horizontal (17-20) y vertical (21-24).

Nosotros hemos crecido monocristales de telururo de cadmio por el método de fusión zonal vertical, adaptando un sistema utilizado para obtener monocristales de telururo de cadmio para detectores de radiación, de acuerdo al siguiente detalle experimental.

Se cargó un tubo de cuarzo con un lingote de telururo de cadmio policristalino de aproximadamente 100g, previamente sintetizado a partir de elementos con pureza mejor que 99,999% y se introdujo un trozo de varilla de cuarzo de 1 cm de largo y 9mm de diámetro, se evacuó a un vacío mejor que  $10^{-5}$  torr y se selló.

Se montó el tubo en un sistema que efectúa la rotación del tubo a la vez que se hace ascender un calefactor (figura 3) construido con alambre Kanthal A1 de 0,5 mm de diámetro y blindado, bobinado sobre un tubo de Kanthal de 20mm de largo y 19mm de diámetro, de modo que disipe unos 500 watts aproximadamente. La bobina se rodeó con lana de cuarzo como aislante térmico y el conjunto se colocó dentro de un armazón de aluminio y sindanyo. La termocupla fué previamente calibrada con respecto a la temperatura en el interior de la ampolla conteniendo el material a crecer. La calefacción comandada por un control proporcional se mantuvo a  $1125 \pm 0,125^\circ\text{C}$ .

El sistema de desplazamiento se montó en una estructura cerrada por vidrios y apoyada sobre elementos antivibratorios "isomode pads". Los motores, exteriores a la estructura, estaban montados sobre arena en un recipiente apoyado sobre asfalto. El movimiento se comunicaba al sistema crecedor por medio de correas de latex. Previo al crecimiento se eliminaron pequeños bolsones de gas que se forman en la periferia del lingote debido a la reacción de óxidos con el grafito y como etapa de ultrapurificación se realizó un zanje con 20 pasadas a velocidades entre 25 y 2,5 mm /hora. En la última pasada, que se realizó a una velocidad por debajo de 5 mm /hora, se concretó el crecimiento del monocristal. De esta manera se pudo obtener un monocristal en la mayor parte del lingote, como se comprueba en los diagramas de Laue. La evaluación eléctrica del material que se está llevando a cabo, nos va a indicar definitivamente su posible utilidad en la construcción de baterías solares.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) LOFERSKI, J.J., J.Appl.Phys. 27, 777 (1956).
- 2) BELL, R.O. et al., mencionado en WALD, F.V., Revue Phys.Appl. 12, 277 (1977).
- 3) MEAD, C.A. y SPITZER, W., Phys. Rev. 134, 713 (1964).
- 4) YAMADA, S., J.Phys.Soc. Japan 15, 1940 (1960).
- 5) KYLE, N.R., "Proceedings of the international Symposium on CdTe, Strasbourg, 1971, Siffert & Cornet (ed.) p. 1V-1.
- 6) MATVEEV, D.A. et al., Inorg.Mater. 5 1000 (1969).
- 7) LORENZ, M.R., J. Applied Physics, 33, 3304 (1962).
- 8) MEDVEDEV, S.A. et al., Inorg. Mater. 4, 1759 (1968).
- 9) LYNCH, R.T., J. Appl. Phys. 33, 1009 (1962).
- 10) HOSCHL, P. y KONAC, C., Phys. Stat. Sol. 9, 167 (1965).
- 11) ALFEROV, I. ZH., et al., Sov. Phys. Solid State 6, 1865 (1965).
- 12) CORSINI-MENA, A., et al., J. Crystal Growth 8, 297 (1971).
- 13) PAORICI, C., Proceedings etc., Strasbourg, 1971, p. VII-1.
- 14) ZANIO, K. y MONTANO, H., Appl. Phys. Letters 17, 49 (1970).

- 15) MOREHEAD, F.F. y MANDEL, G. Phys. Letters 10, 5 (1964).
- 16) BELL, R.O., HEMMAT, N., y WALD, F., Phys. Stat. Sol. 1(a), 1(a), 375 (1970).
- 17) de NOBEL, D., Philips Res. Repts., 14, 361 y 430 (1959).
- 18) LAWSON, W.D., NIELSEN, S., PUTLEY, E.H., YOUNG, A.S., J. Phys. Chem.Solids, 9, 325 (1959).
- 19) MATVEEV, O.A. et al., Inorg. Mater. 5, 1000 (1969).
- 20) PROKOF'EV, S.V., Inorg. Mater. 6, 942 (1970).
- 21) LORENZ, M.R. y HALSTED, R.E., J. Electrochem. Soc. 110, 343 (1963).
- 22) CORNET, A., SIFFERT, P., COCHE, A., J. Crystal Growth 7, 329 (1970).
- 23) WOODBURY, H.H. y LEWANDOWSKI, R.S., J. Crystal Growth 10, 6 (1971).
- 24) TRIBOULET, R., Proceedings etc., Strasbourg, 1971, p. V-1.

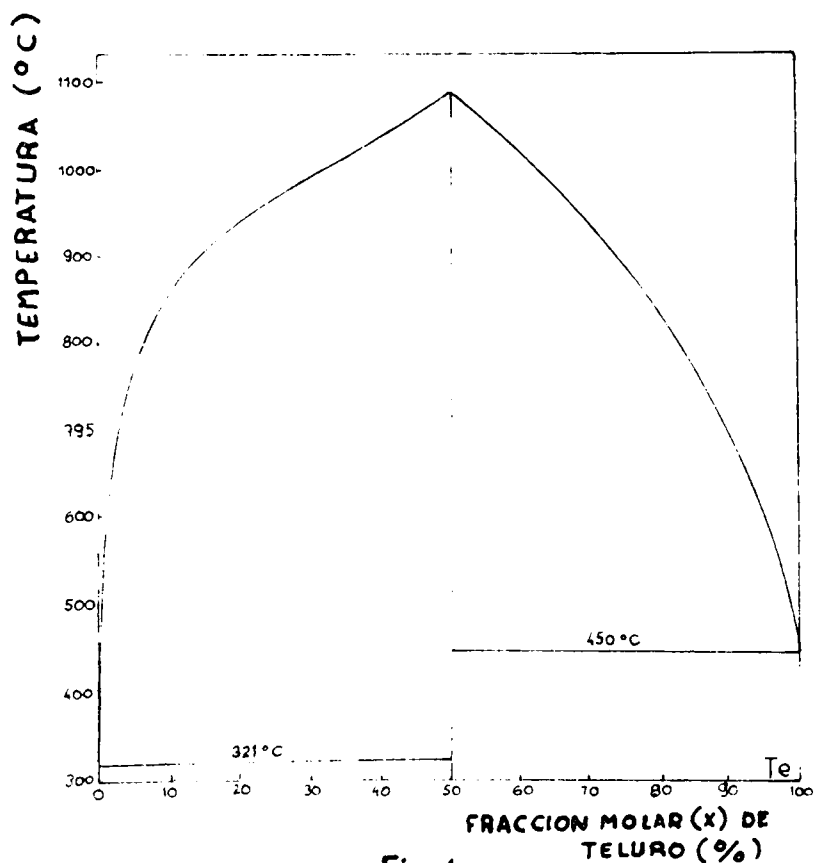


Fig.1

DIAGRAMA DE FASES DEL CdTe

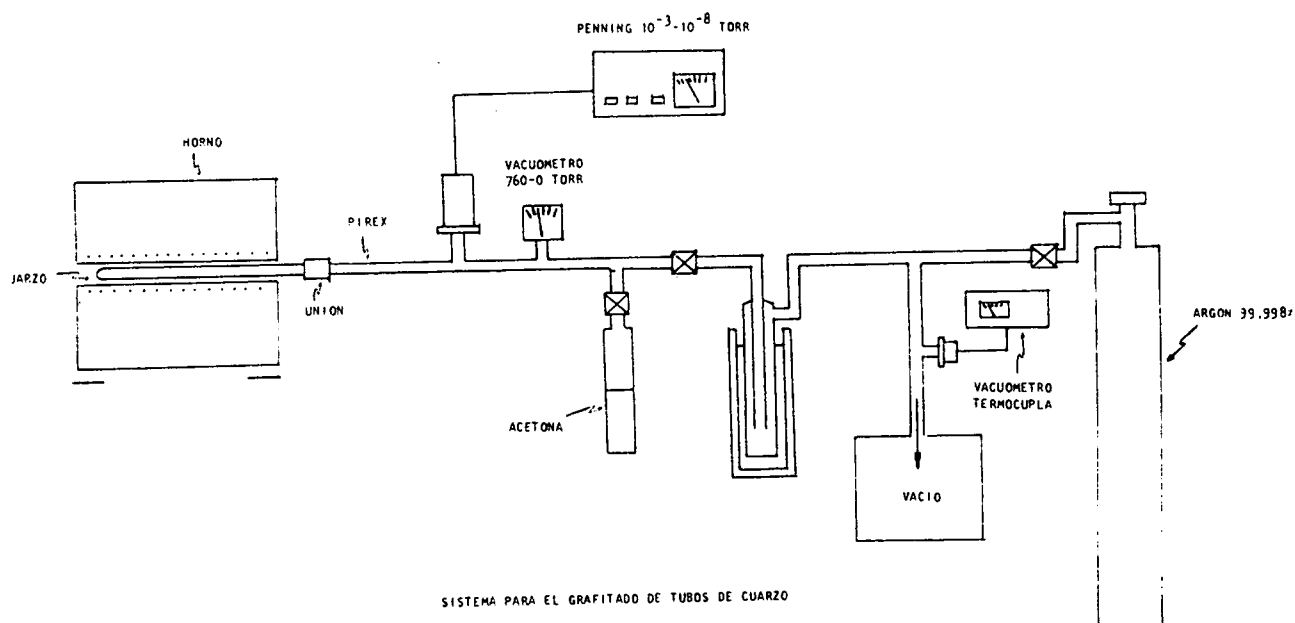


FIG. 2

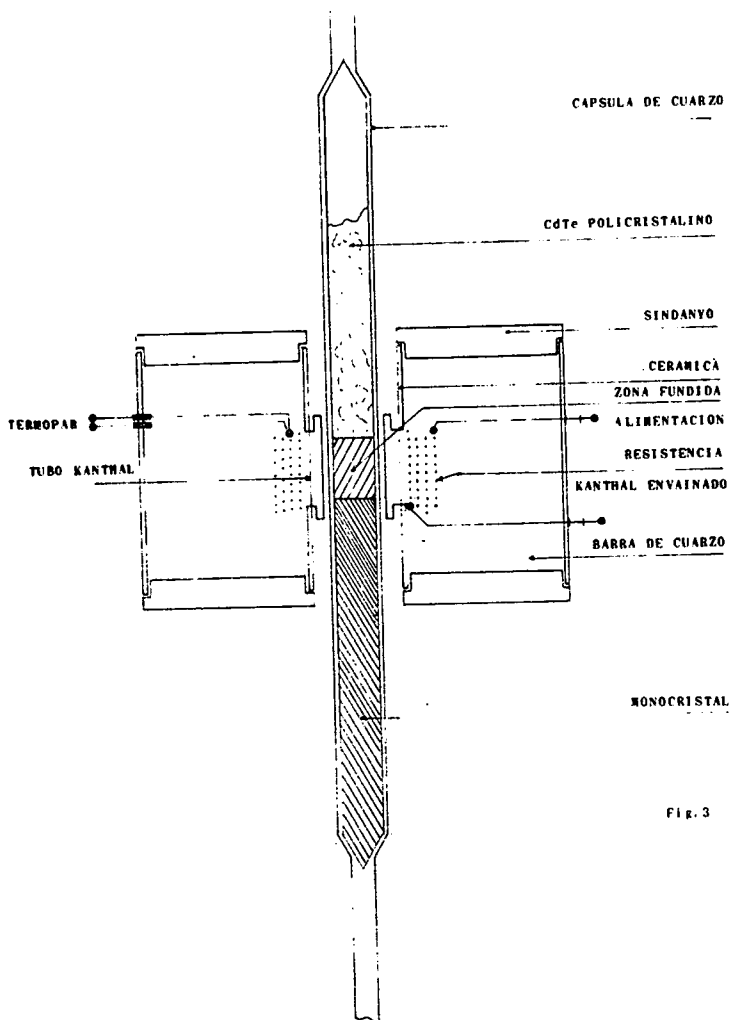


Fig. 3

CRECIMIENTO DE CdTe POR FUSION ZONAL

## BATERIAS SOLARES DE SCHOTTKY.

### ALTURAS DE BARRERA EN CONTACTOS METAL-TELURURO DE CADMIO.

CLAUDIO SCHARAGER

(CNEA, Avda. del Libertador 8250, 1429 Bs.As., ARGENTINA)

#### Resumen.-

Con el fin de aplicarlo en baterías solares, se estudiaron las propiedades rectificantes de films metálicos evaporados sobre monocristales de telururo de cadmio tipo N, por fotorrespuesta y dependencia con la temperatura de la característica directa I-V. Se midieron alturas de barrera de  $0,84 \pm 0,02$  eV para Au, Ag, Bi y Fe. Se encontró que los contactos Mg- y Al-CdTe son óhmico y levemente rectificante respectivamente y que la barrera Au-CdTe se forma inmediatamente después de la evaporación, observándose sólo pequeños cambios en la característica directa al retirarlo del vacío. Se han medido valores de voltaje a circuito abierto mayores que 400 mV.

#### Abstract.-

With solar cells applications in mind, the rectifying properties of metallic films evaporated on N-type cadmium telluride monocrystals were studied by photoresponse and the temperature dependence of the I-V direct characteristic. Barrier heights of  $0.84 \pm 0.02$  eV were measured for Au, Ag, Bi and Fe. The Mg- and Al-CdTe contacts were ohmic and slightly rectifying, respectively. Although the Au-CdTe barrier is formed immediately on vacuum evaporation, small changes are observed in the direct characteristic when it is taken off vacuum. Open circuit voltage values over 400 mV were measured.

#### Introducción.-

Como es sabido el CdTe es un material muy promisorio para la realización de baterías solares. Sin embargo, muy poco trabajo se ha realizado en el estudio de las barreras metal-CdTe, pese al gran esfuerzo realizado en el mejoramiento de las técnicas de crecimiento (1) dada su potencial aplicación en la detección nuclear. Varias son las publicaciones (2-5) sobre mediciones de altura de barrera de metales depositados sobre ambos tipos de material, N y P, que se conocen, pero un estudio de las mismas, muestra una gran dispersión de valores, atribuida a los diferentes procesos con que fué tratada la superficie in- //