

OBTENCION Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DE CdS SERIGRAFIADAS

J.A.Albisu, C.M.Cortés y S.J.Liberman.

CITEFA
Zufriategui y Varela.Villa Martelli
Pcia. de Buenos Aires

Se obtuvieron películas de CdS sinterizadas mediante la impresión por serigrafía de una tinta cuya preparación se describe.

Las características estructurales de las capas policristalinas fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido, resultando similares a las de las láminas evaporadas, con un tamaño de gránulo promedio de 3 micrones.

Se hicieron mediciones de la distribución espectral de la fotocorriente y resistividad.

Se concluye que las películas obtenidas son aptas para su utilización en la fabricación de prototipos de baterías solares de gran alc bajo costo.-

I. INTRODUCCION

La mayoría de las baterías solares experimentadas se han realizado mediante la formación de una juntura superficial por sustitución iónica en una película de CdS tipo n obtenida por evaporación en vacío. Este procedimiento, conocido como tecnología Clevite, (1) fué desarrollado por Clevite Corporación como resultado de un programa financiado por la NASA (2).

La conveniencia de desarrollar métodos alternativos para obtener películas de CdS a sido señalada reiteradamente en diversos encuentros de especialistas.

Una de las tecnologías alternativas que ha despertado mas expectativas consiste en pulverizar una solución acuosa de una sal de cadmio y un compuesto orgánico sulfurado sobre un sustrato caliente (3). La posibilidad de obtener por serigrafía películas de CdS de gran area y bajo costo aptas para su utilización en la fabricación de baterías solares ha sido también investigada, (4 y 5) encontrandose dificultades para obtener una resistividad de 100 ohm.cm considerada ideal para esta aplicación. (6)

Esta tecnología consiste en la impresión por serigrafía de una pasta o tinta de propiedades pseudoplasticas convenientes, que contenga CdS , sobre un sustrato de alúmina. Finalmente las películas así obtenidas son sinterizadas.

En la presente comunicación se describe la técnica de preparación por medio de la cual se obtuvieron capas de resistividad adecuada, detallandose también las caracterizaciones efectuadas.

II. PREPARACION DE MUESTRAS

Las películas de CdS se obtuvieron mediante la impresión serigráfica de una tinta sobre un sustrato de alumina (Al_2O_3 94%) Alsimag 771 L625C utilizando la tecnología standard de microcircuitos híbridos de película gruesa. (7)

II.1. Preparacion de tinta

Una tinta apta para su impresión mediante serigrafía consiste fundamentalmente en un vehículo orgánico, un material de unión y el material funcional. (8)

La composición óptima resultó la siguiente

vehículo		tinta *	
Butil cellosolve	56 %	Vehículo	15 g.
Terpineol	18 %	CdS	10 g.
Etil celulosa	16 %	CdCl ₂	1 g.
Antarox CO 430	10 %		

Se utilizó CdS de grado electrónico (General Electric) CdCl₂ anhidro certificado A.C.S. (Fisher) y CuCl₂ de grado electrónico (General Electric) finamente divididos.

En primer lugar se mezclaron íntimamente los sólidos entre sí incorporando luego el vehículo.

II.2. Impresión

Los sustratos fueron sometidos previamente a su impresión a una rutina de limpieza mediante ultrasonido utilizando sucesivamente

* Se prepararon también tintas con 10 100 y 1000 ppm de CuCl₂

te tricloroetileno, acetona y alcohol metílico, todos de grado electrónico.

Se utilizó una malla de acero inoxidable de 200 hilos por pulgada y Azocol-T como resina fotosensible para la fabricación de las máscaras.

El extendido de la tinta se realizó utilizando una impresora serigráfica neumática semiautomática AMI M22.

II.3. Tratamientos térmicos

Una vez extendida la tinta de CdS sobre los sustratos de alumina se evaporaron los componentes volátiles del vehículo exponiendo las películas al aire a temperatura ambiente durante aproximadamente 20 minutos, luego 120°C en aire y finalmente 15 minutos a 250 °C en aire.

Los sinterizados se realizaron a 600 °C en aire durante periodos comprendidos entre 1 y 90 minutos.

III. CARACTERIZACIONES

III.1. Propiedades estructurales

El espesor de las películas sinterizadas fue medido con un micropalpador TESA obteniéndose valores comprendidos entre 10 y 20 micrones.

La textura fue observada mediante microscopía electrónica de barrido utilizando electrones secundarios resultando de características similares a las de las películas obtenidas en nuestro laboratorio por evaporación de CdS en alto vacío y con las cuales se fabricaron prototipos de baterías solares. (3)

El tamaño de grano promedio es de 3 micrones

III.2. Propiedades eléctricas

III.2.1. Contactos

Con el objeto de realizar las evaluaciones de las propiedades eléctricas y como posible método de obtención de uno de los electrodos de las baterías que podrían desarrollarse con estas películas se estudiaron distintos contactos.

Se imprimieron sobre sustratos de alumina regiones de geometría conveniente con tintas conductoras de Ag-Pd y Au y tinta resistiva de 10 ohms por cuadrado, posteriormente sinterizadas a 850°C. Cubriendo el espacio comprendido entre los contactos y parcialmente en estos mismos se evaporó en vacío mejor que 10^{-5} Torr. y en las condiciones típicas de la tecnología Clevite una película de aproximadamente 25 micrones de CdS. Posteriormente estas muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico de 600°C en aire por un lapso de 15 minutos.

Se midió la distribución espectral de la fotoconductividad (Figuras 1, 2 y 3) comprobándose en todos los casos una importante contribución proveniente del rango extrínseco ($\lambda > 5.200 \text{ \AA}$)

Las resistividades en oscuro de estas películas resultaron excesivamente altas ($> 10^5 \text{ ohm.cm}$)

En consecuencia estos contactos no fueron utilizados en las evaluaciones de las películas obtenidas serigráficamente, utilizándose en cambio contactos a grafito coloidal suspendido en agua deionizada (aquadag) aplicados en frío y con posterioridad al sinterizado.

III.2.2. Resistividad

Las muestras serigrafiadas dopadas con Cu en concentraciones de 1000 y 100 ppm. y sinterizadas a 600°C por períodos comprendidos entre 1 y 30 minutos resultaron con resistividades mayores que 10^5 ohm.cm .

Las muestras dopadas con 10 ppm de Cu y con idénticos tratamientos

térmicos resultaron con resistividades en el rango de 10^3 y 10^4 ohm.cm .

Las muestras sin CuCl_2 mostraron una resistividad dependiente del tiempo de sinterizado (Fig. 4) con valores comprendidos entre 10^2 y 10^9 ohm.cm .

III.2.3. Distribución espectral de la fotocorriente

Las muestras serigrafiadas no dopadas con Cu mostraron una D.E.F. (Fig. 5) análoga a la de las películas obtenidas por evaporación en vacío caracterizadas por tener contribuciones significativas solamente en el rango intrínseco.

Las muestras dopadas con 10, 100 y 1000 ppm. de CuCl_2 mostraron contribuciones crecientes en el rango extrínseco (Fig. 6, 7 y 8).

IV. DISCUSION

La influencia del dopaje con Cu en la D.E.F. y en la conductividad en oscuro tanto en monocristales como así también en películas sinterizadas ha sido interpretada por R.H. Bube y S. Milton Thomson (9, 10) en términos de la introducción de niveles aceptores en la banda prohibida con energías comprendidas entre 1,5 y 2 eV. por debajo del borde de la banda de conducción.

El incremento de la resistividad observado en muestras no dopadas con Cu en función del tiempo de sinterizado es interpretado en términos de la segregación del exceso de cadmio (11).

Teniendo en cuenta que previamente a ser sinterizadas las muestras presentan una resistividad del orden de 10^{11} ohm.cm . el mínimo de resistividad obtenido (10^2 ohm.cm) para un tiempo de tratamiento de 3 minutos es interpretado en términos de un compromiso entre dos procesos simultáneos que contribuyen en sentidos opuestos.

Por un lado a medida que aumenta el tiempo de sinterizado mejora el tamaño de grano, el contacto entre microcristales y en general las propiedades de transporte de la película y por otra parte simultáneamente aumenta la resistividad de cada microcristal como consecuencia de la segregación de cadmio.

V. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones se resumen a continuación. Es posible obtener películas de CdS mediante serigrafía de características estructurales similares a las obtenidas en nuestro laboratorio mediante evaporación y que resultaron aptas para la fabricación de prototipos de batería solar mediante la tecnología Clevite. Es posible lograr por este método la resistividad considerada ideal para las capas de CdS destinadas a la fabricación de baterías solares (100 ohm.cm) (6) habiéndose sorteado las dificultades encontradas anteriormente (4) para obtener resistividades tan bajas mediante esta técnica. Si bien no ha sido investigado el efecto de tratamientos térmicos tan cortos como el óptimo en los contactos impresos mediante tintas conductoras de Au y Ag-Pd, el drástico efecto causado por tratamientos de 15 minutos no hace aconsejable su utilización en la fabricación de prototipos. La incorporación de Cu aún en pequeñas proporciones aumenta la resistividad muy por encima de los valores considerados óptimos para baterías solares.

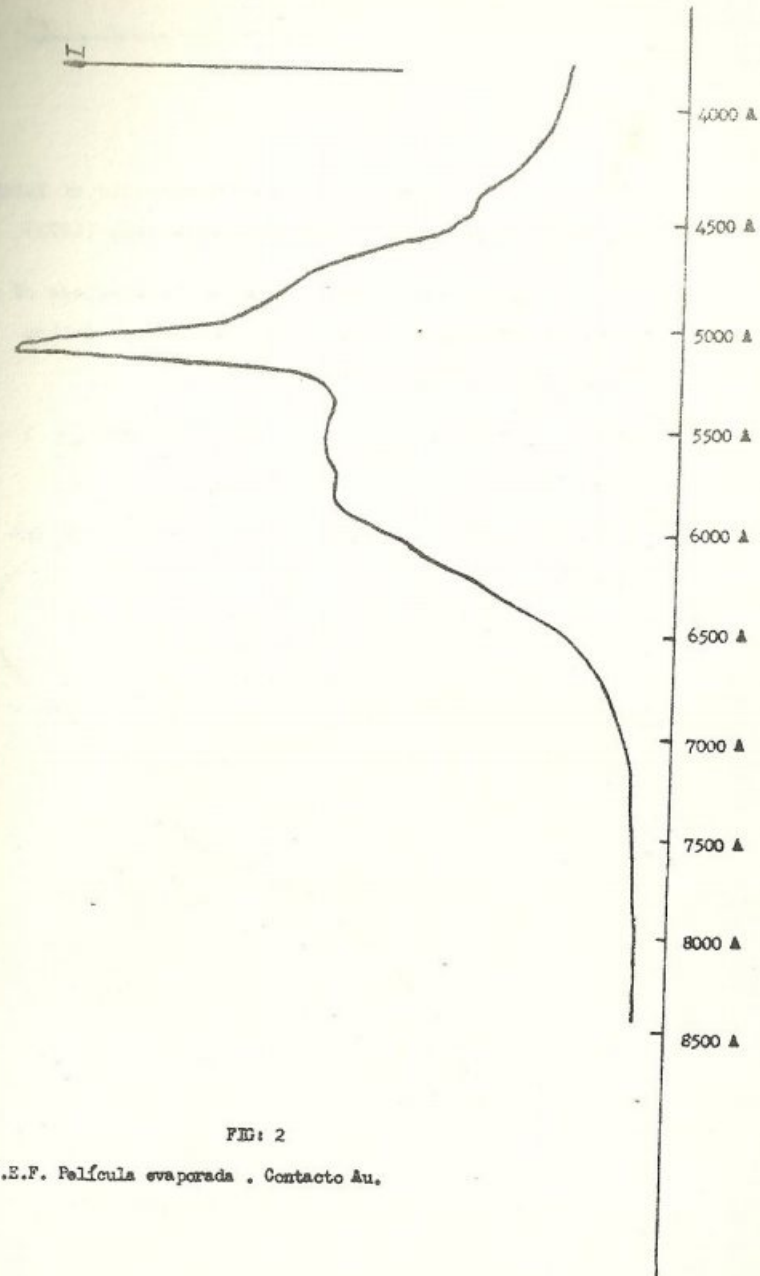
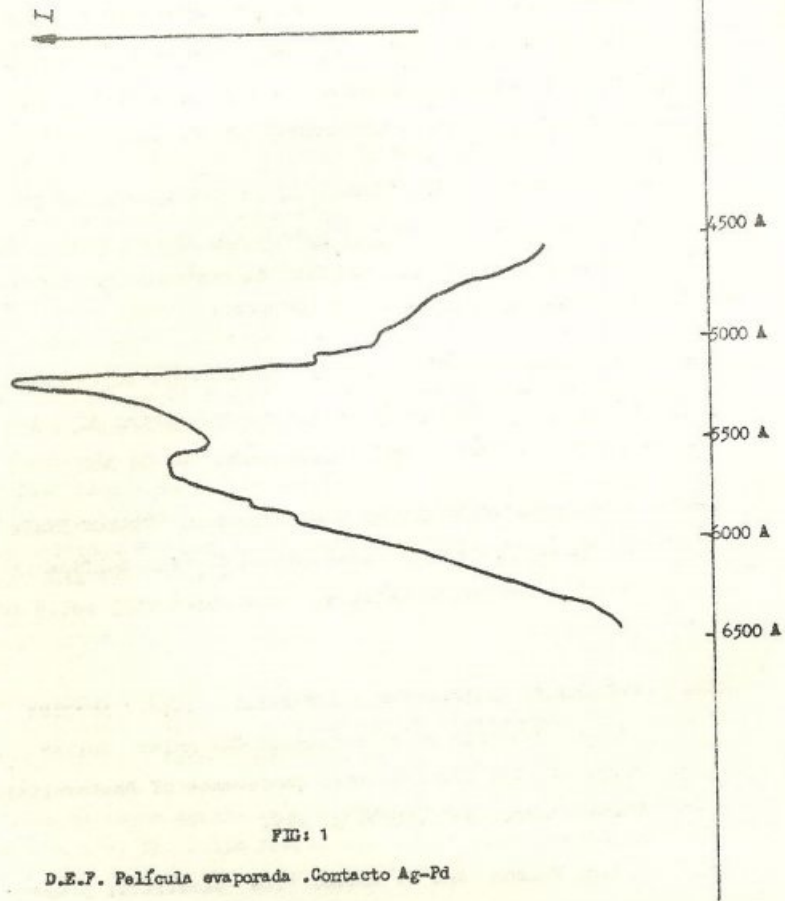
AGRADECIMIENTOS

Hemos quedado definitivamente en deuda con el Dr. G. Dussel por haber puesto a nuestra disposición en todo momento su amplia experiencia y su reconocida claridad.

Además queremos agradecer a la Dra. Noemí W. de Reza, a Jaime Chambre y al Dr. Julio Bragagnolo por la colaboración prestada en distintos aspectos al presente trabajo.

REFERENCIAS

- (1) F.A. Shirland "Review of de Clevite Processes for CdS Thin film solar cell" Workshop Proceedings, Cadmium Sulfide solar cell and other abrupt heterojunctions" April 30-May 2 1975. University of Delaware.
- (2) H.W. Brandhorst, Jr. "Summary of de NASA-Lewis CdS Solar cell program" Workshop Proceedings, Photovoltaic Conversion of solar energy for terrestrial applications Cherry Hill, October 1973.
- (3) J.F. Jordan "Development of de low cost solar cells" Workshop proceedings Photovoltaic conversion of solar energy for terrestrial applications. Vol II 182
- (4) S. Vojdani, A. Sharieni y M. Doroudian. "Photovoltaic junctions formed on Silk-Screened Cadmium Sulfide layers" Electronics Letters, 22nd March 1973 vol.9 nº 6 pag.129
- (5) S. Vojdani, M. Doroudian y A. Parvizi. "Further progress in the technology of sil-screened CdS solar cells" Proc. of the International Conference of Photovoltaic Power Generation" (1974) p. 217.
- (6) J.I.B. Wilson and J. Woods. "The electrical properties of evaporated films of CdS" J.Phys.Chem.Solids. (1973) vol.34 pp. 171-181.



- (7) D.W.Hamer and J.B.Biggers. "The fundamentals of Thick film hibrid tecnology" State of de Art. inc. (1972)
- (8) Tadashi, Kubota and Takashi Shimura. Proceedings of the "1969 Hibrid Microelectronics Simposium" Dallas Sep 29-Oct.1 1969 pag. 81-89.
- (9) R.H.Bube and Milton Thomsen. J. of. Chem.Phys. 23 1 Jan 55 15-17
- (10) S.Milton Thomsen and R.H. Bube Rev.Sci.Inst. 26 664 Jul.55.
- (11)

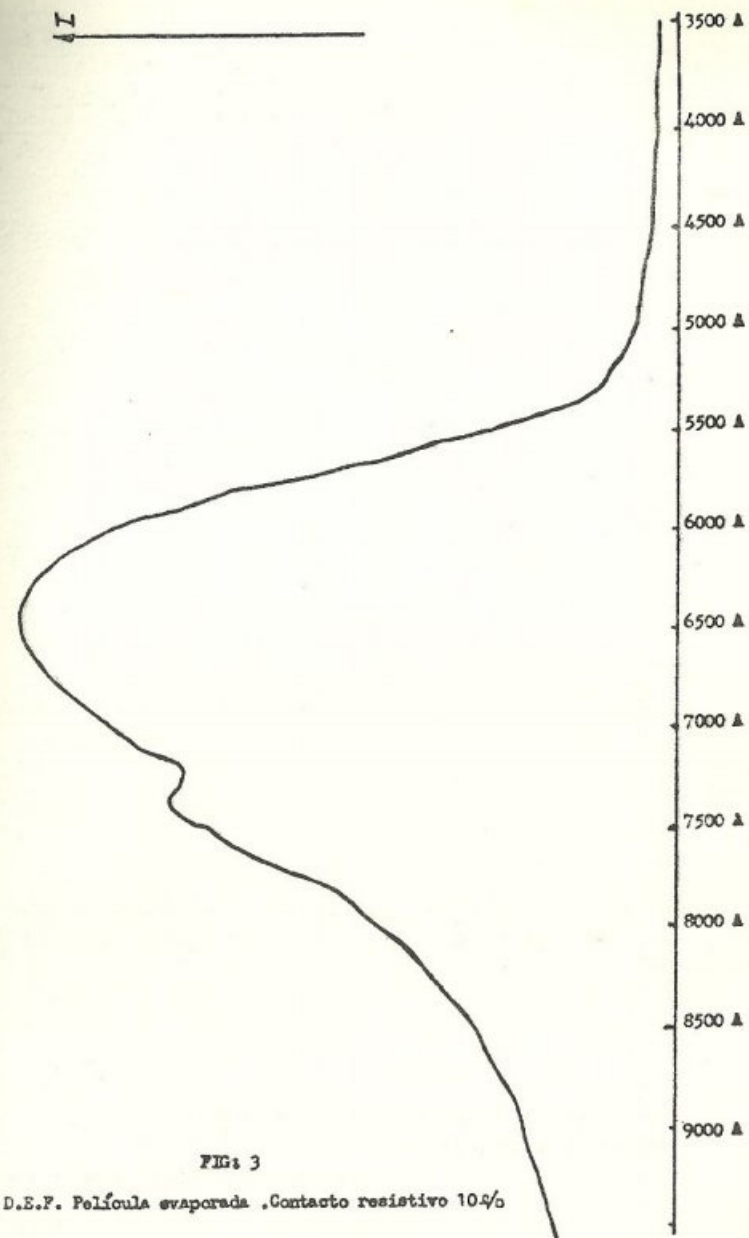


FIG: 3

D.E.F. Película evaporada .Contacto resistivo 10 Ω

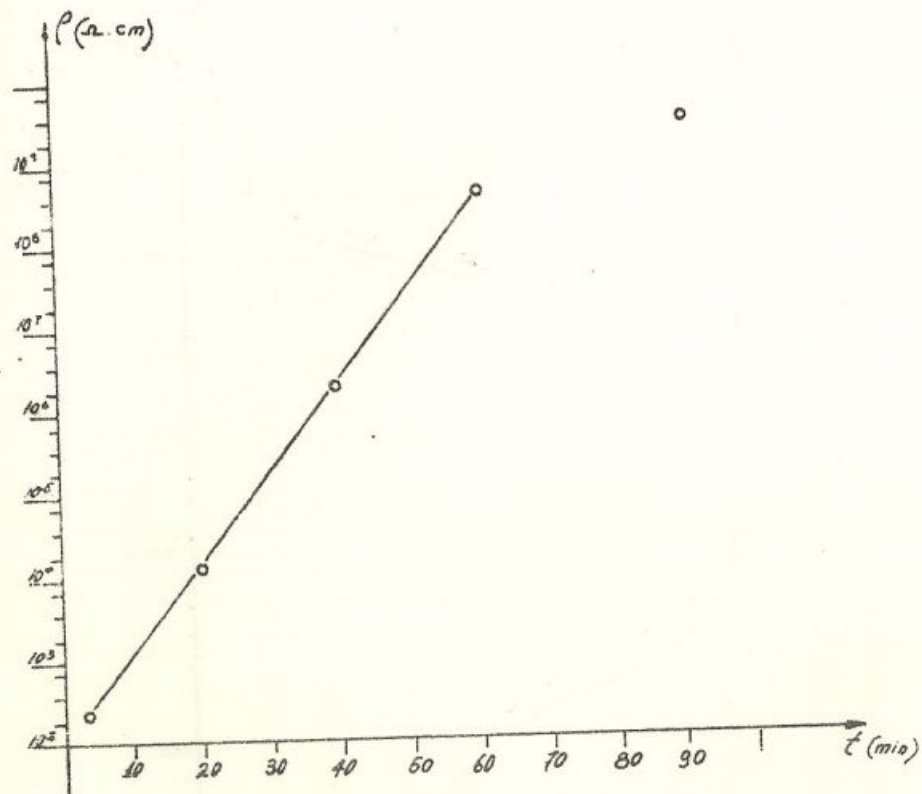


FIG: 4

Resistividad en función del tiempo de tratamiento.
Película sinterizada sin dopar.

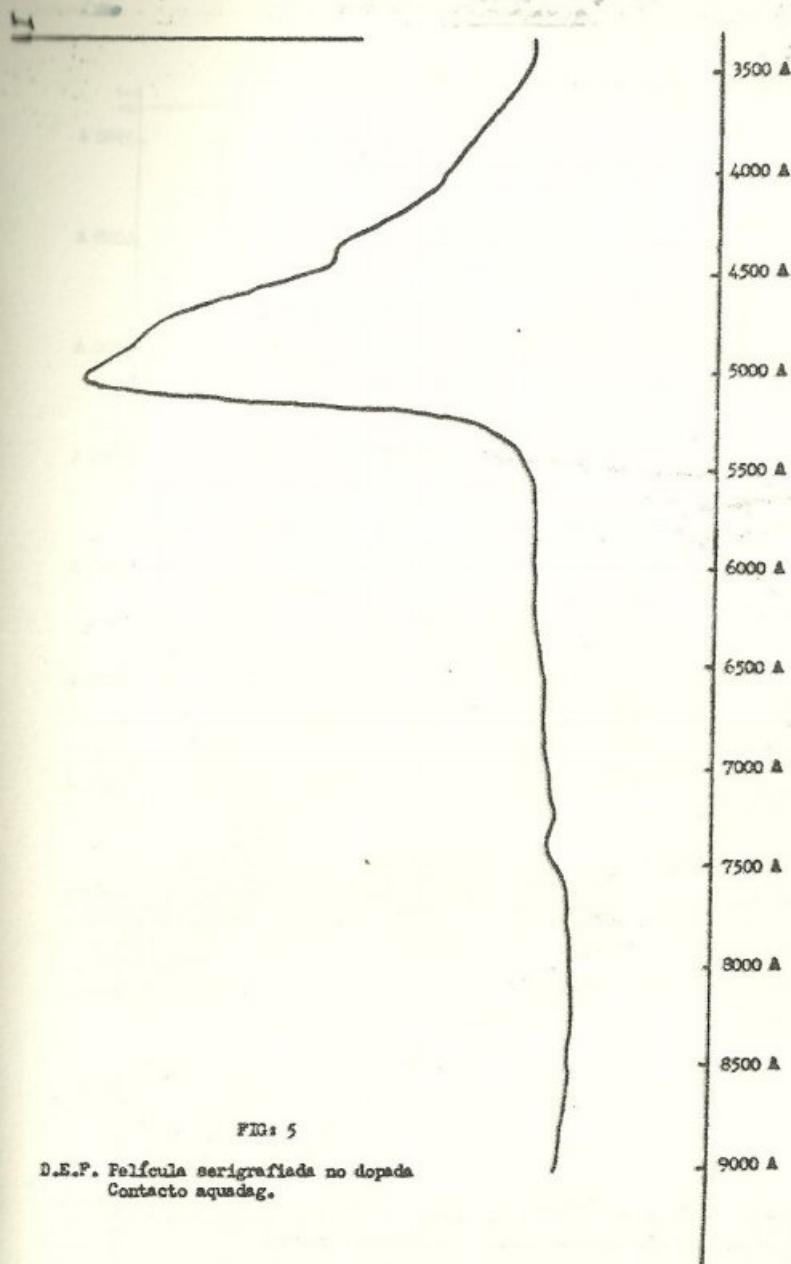
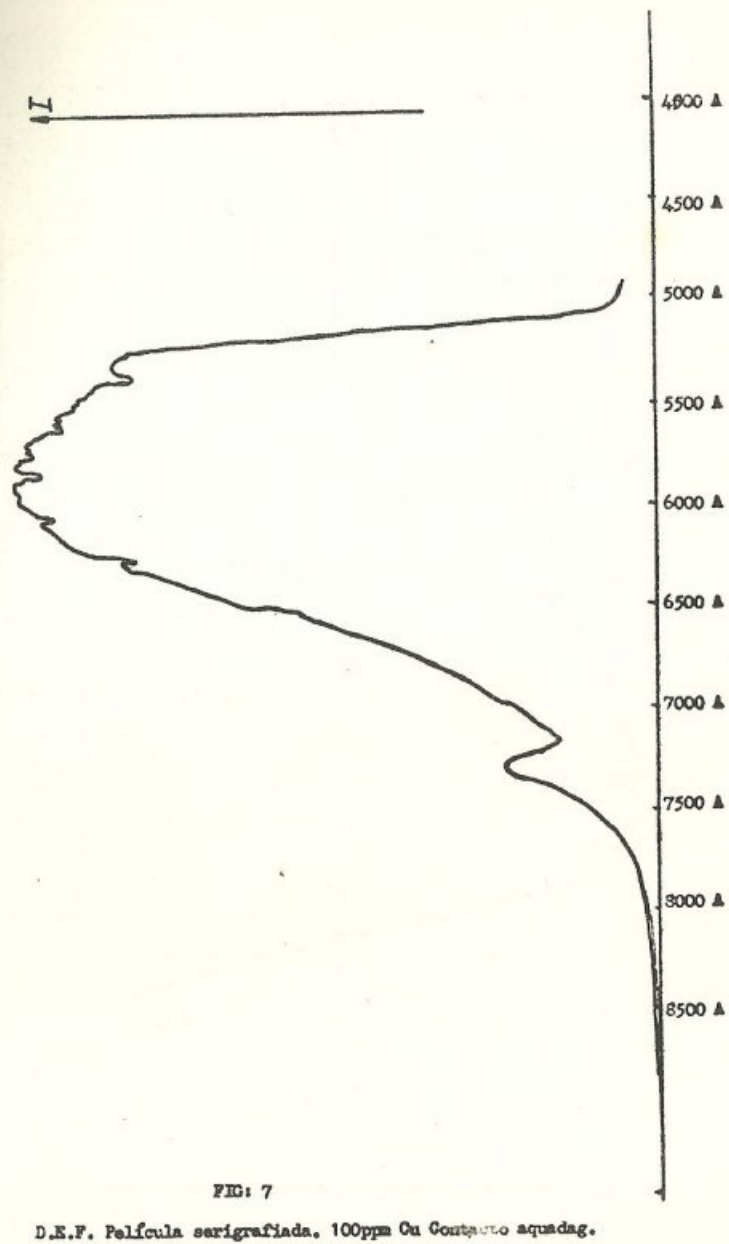
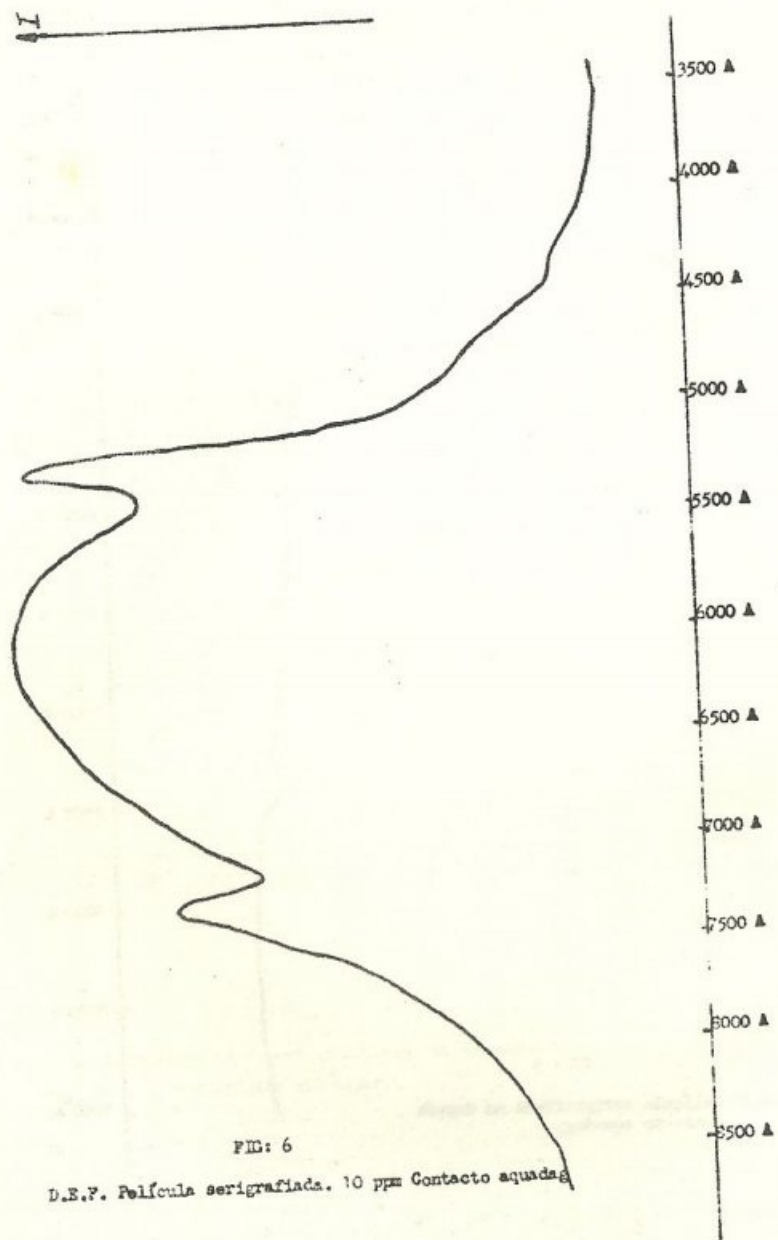


FIG: 5

D.E.F. Película serigrafada no dopada
Contacto acuoso.



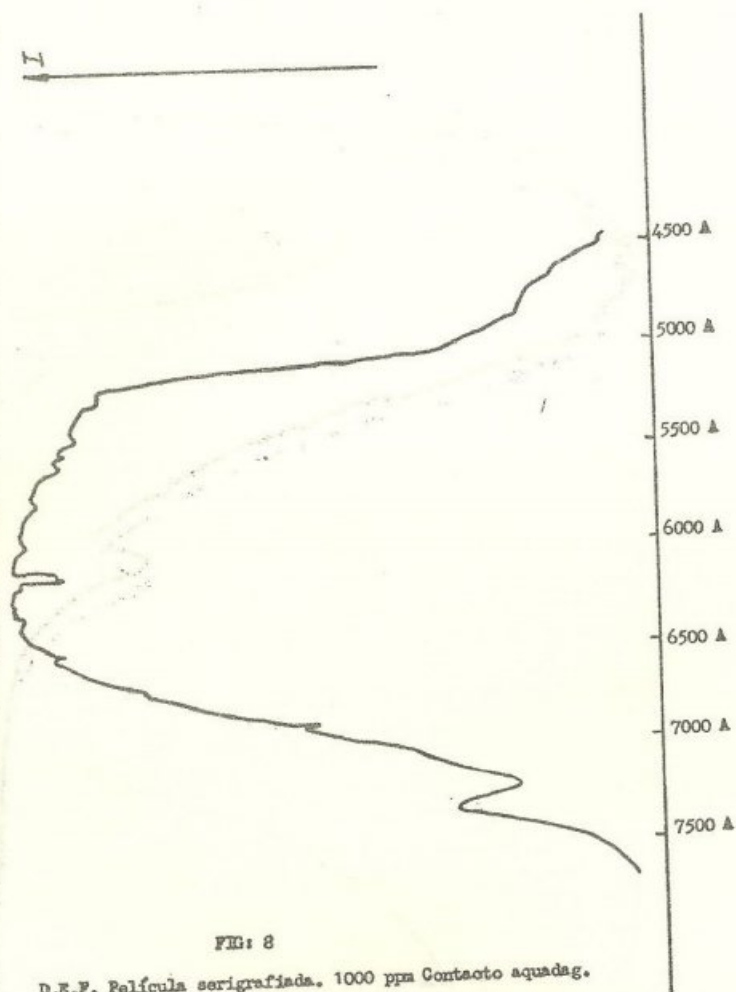


FIG: 8

D.E.F. Película serigrafada. 1000 ppm Contacto aquadag.