

OBTENCIÓN DE CAPAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS POR EL MÉTODO DE PULVERIZACIÓN QUÍMICA REACTIVA (SPRAY)

A. Fornés, T. Molina, R. Prado.

Laboratorio de Investigaciones en Electrónica
del Estado Sólido. -(LIEES)-
Facultad Física-Matemática, U. H.

RESUMEN

En este trabajo se presenta el equipo construido por nosotros para la fabricación de muestras delgadas semi-conductoras por el método de pulverización química reactiva (spray).

Se presentan y discuten los primeros resultados obtenidos en las mediciones de transmitancia y absorción de capas semiconductoras de CdS y SnO₂ comparándolas con lo reportado en la literatura.

ABSTRACT

An equipment for the preparation of semiconductor thin films by the chemical spray deposition method is presented. The first results obtained in the measuring of transmittance and absorption of CdS and SnO₂ semiconductor thin films are presented and compared with the data previously reported in the literature.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha venido trabajando arduamente en el desarrollo de diferentes dispositivos con vista al aprovechamiento de la energía solar, como son las celdas solares a capas delgadas.

Muchos son los métodos reportados en la literatura para la obtención de capas delgadas semiconductoras, y entre ellas el método de pulverización química reactiva (spray), desarrollado originalmente por Hill y Chamberlin en 1960 en la obtención de capas policristalinas de compuestos binarios tales como CdS y CdSe, ha atraído la atención de muchos investigadores en los últimos tiempos, por ser un método relativamente sencillo y de bajo costo.

[1-3]

Las celdas solares a heterojunturas empleando el CdS como "material ventana" para la radiación solar, son ampliamente reportados en la literatura [4-7], ya que esta tiene una banda de niveles prohibidos que permite el paso de la mayor parte del espectro visible. Esto implica que la obtención de capas delgadas de CdS con buena calidad, sea una etapa fundamental en la fabricación de una celda solar con eficiencia óptima. Por otra parte, con el SnO₂ se obtienen capas delgadas transparentes y conductoras que constituyen un elemento importante en la estructura de la celda fotovoltaica, ya sea empleándola como electrodo transparente [8,9] o como parte de la heterojuntura. Últimamente se han fabricado celdas solares de SnO₂/n-Si con eficiencias superiores al 10%, donde el SnO₂ se ha depositado por método "spray" sobre sustratos de Si mono y policristalino, [10-12], lo que le confiere a las capas de SnO₂ obtenidas por método "spray" un futuro prometedor.

El objetivo de nuestro trabajo es reportar los primeros resultados alcanzados en nuestro laboratorio en la obtención de capas delgadas de CdS y SnO₂ por el método de pulverización química reactiva o método "spray".

MÉTODOS DE OBTENCIÓN

El método "spray" para la obtención de capas delgadas consiste en la pulverización sobre un sustrato caliente, de una solución generalmente acuosa que contiene todos los elementos necesarios para la fabricación de la capa deseada [9,13].

En la figura 1 se muestra el esquema a bloques del equipo fabricado para la obtención de dichas capas [14]. Sobre láminas de Pyrex de (2x2x0,2)cm, calentadas a una temperatura previamente seleccionada, se proyecta una fina nube de la solución que "moja" todas las muestras gracias al movimiento de traslación que le imprime al atomizador, el sistema mecánico construido al efecto.

En la obtención de las capas delgadas de CdS se empleó una solución acuosa 0,1 M de cloruro de cadmio (CdCl_2) y tiurea ($\text{SC}(\text{NH}_4)_2$), usando nitrógeno como gas portador.

Para la obtención de las capas de SnO_2 se utilizó una solución conteniendo cloruro de estaño penta-hidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), metanol y cloruro de amonio (NH_4F), e igualmente se empleó el gas nitrógeno como elemento portador.

La calidad de las capas delgadas obtenidas por spray

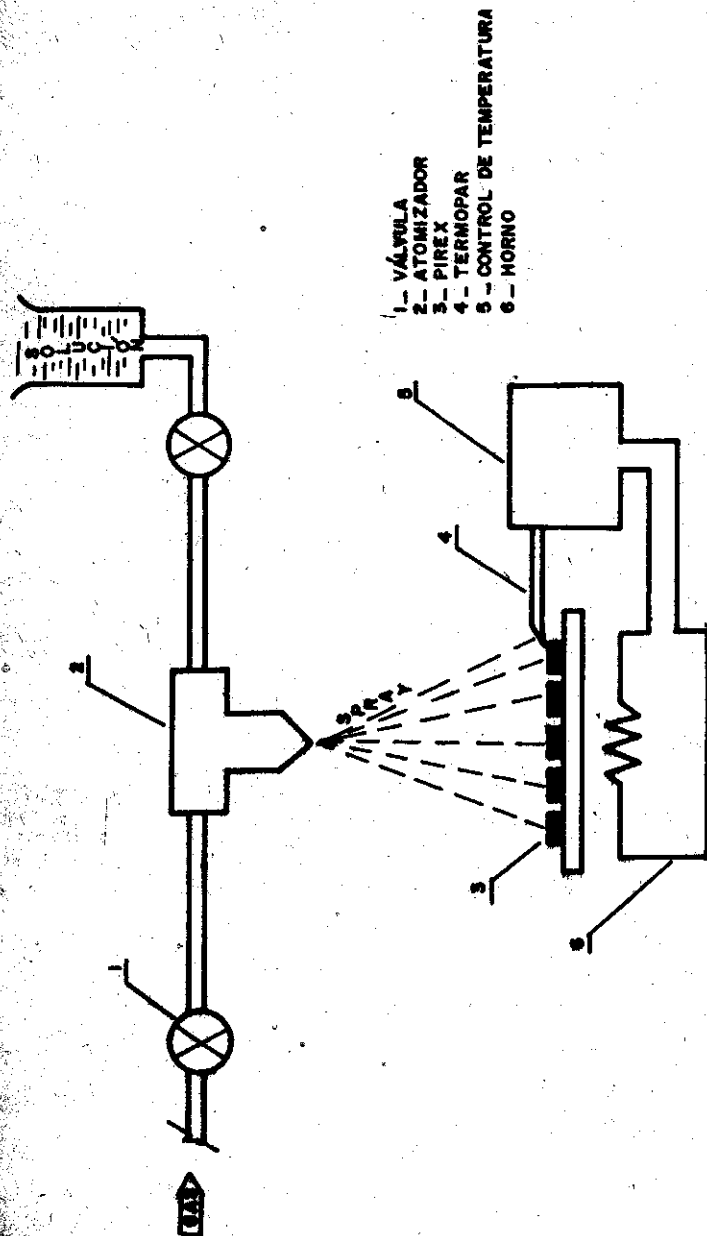


Fig 1 Diagrama a bloques del equipo de "spray"

está influida, de manera notable, por los siguientes parámetros:

- temperatura del sustrato
- distancia entre el atomizador y el sustrato
- velocidad de la atomización.

Este último factor se determina controlando la velocidad del flujo del líquido (gotas por segundo) y la velocidad del flujo gaseoso (litros por minuto).

En la tabla 1 se muestran los parámetros experimentales escogidos en la obtención de las capas delgadas de SnO₂ y CdS, así como los espesores alcanzados en cada caso.

RESULTADOS

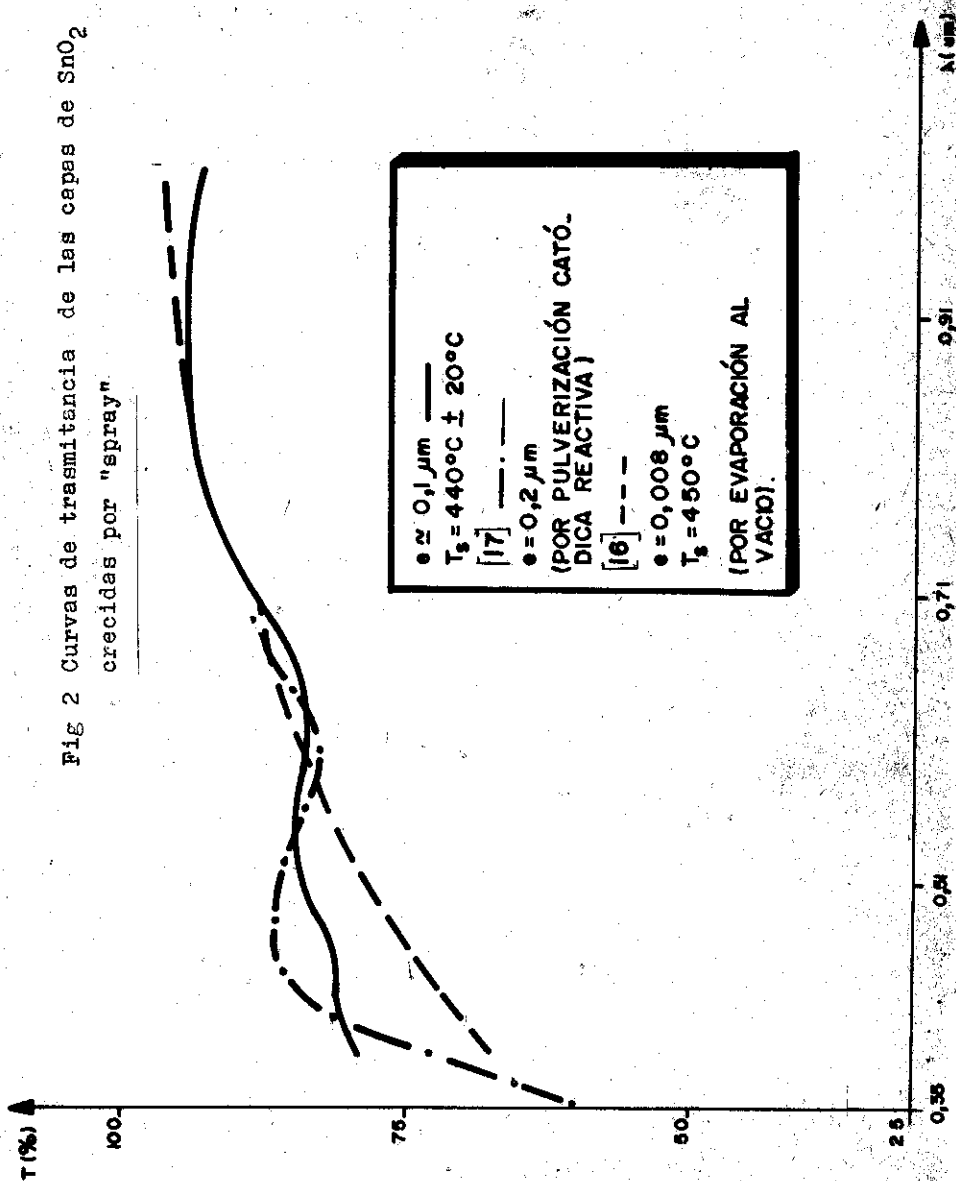
En la fig. 2 se muestra la curva de transmitancia de las capas de SnO₂ obtenidas por nosotros y las reportadas por Boillou y Watanave empleando los métodos de pulverización catódica reactiva y evaporación al vacío, respectivamente [17,16].

De la comparación de las mismas se observa una buena coincidencia de nuestros resultados con los reportados por Boillou [17] en la zona del espectro estudiada por él; existiendo también concordancia entre los resultados ob-

TABLA No. 1

CAPA DEPOSITADA	TIPO SUBSTRATO	TEMP. SUBSTRATO °C	VELOCIDAD SOLUCIÓN GOTAS/s	FLUJO DEL GAS l./min.	ALTURA DEL SPRAY (cm)	DURACIÓN DEL PROCESO (min)	ESPESOR / μ m
Sn O ₂	Pyrex	420	3,3	3	28	7	~ 0,1
Cd S	Sn O ₂	405	2,5	5	40	160	~ 3
Cd S	Sn O ₂	426	2,5	5	40	138	~ 3
Cd S	Sn O ₂	390	2,5	5	40	160	~ 3

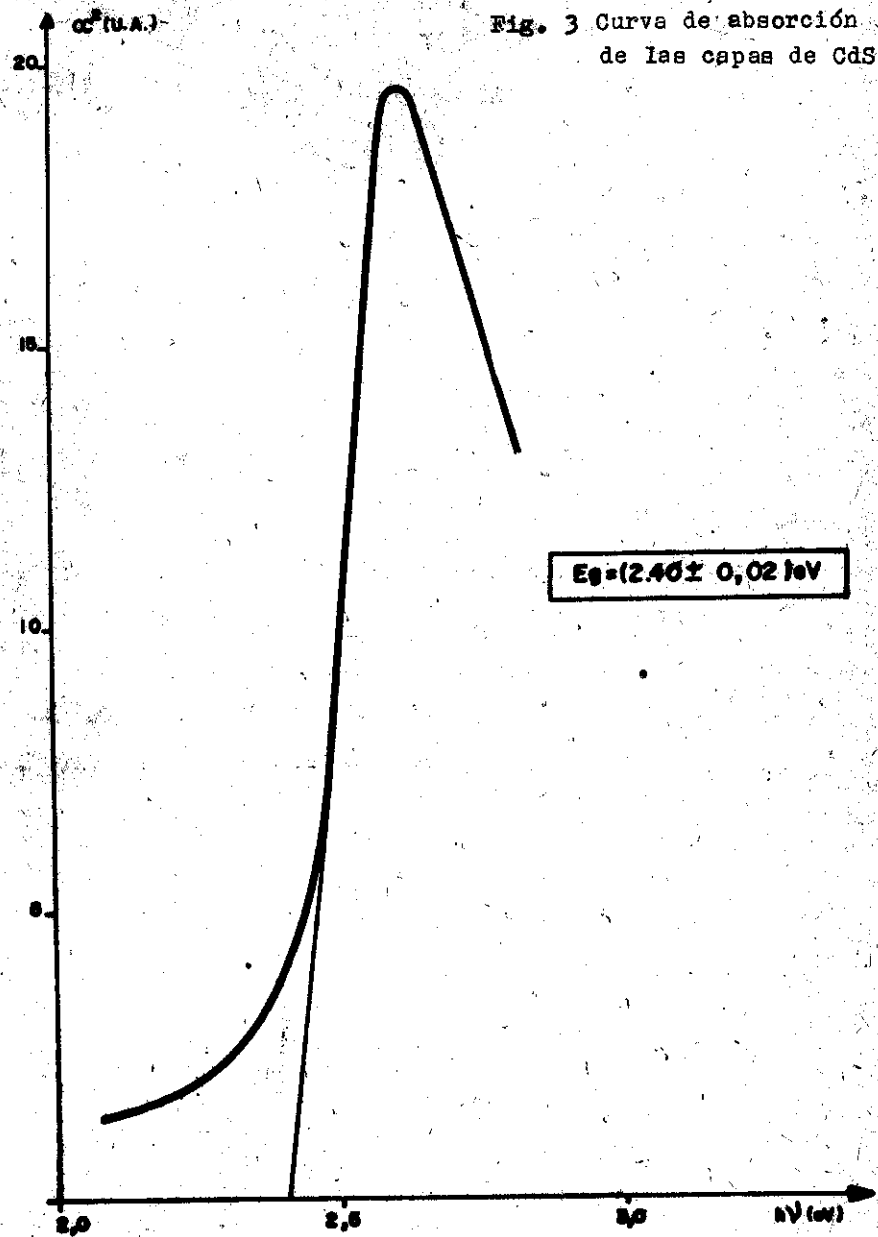
Fig 2 Curvas de trasmittancia de las capas de SnO₂ crecidas por "spray"



tenidos por nosotros y Watanave [16] en la zona del espectro comprendida entre $0,35 \mu\text{m}$ a $1,1 \mu\text{m}$ y aún superada en nuestro caso en la región de las longitudes de ondas más cortas hasta las de $0,61 \mu\text{m}$.

Se muestra además que la trasmittancia de la capa en el rango estudiado, varía entre los valores de 80 % a 95 %, lo que permite el uso de estas capas como electrodos transparentes en celdas solares del tipo "back-wall" y también como capas antireflectantes en dispositivos como las celdas de SnO₂/n-Si. Estas capas muestran una resistencia laminar comprendida entre $(50 \text{ a } 70) \Omega$, valores que concuerdan con los reportados por J. Manificier [3]. En la fig. 4 se muestra la curva de absorción de las capas de CdS en la que se ha extrapolado la parte recta de la misma, para obtener el valor de la energía de la banda de niveles prohibidos del material.

La presencia de más de una pendiente en el gráfico, revelaría la existencia de más de una fase en el material. En todos nuestros procesos, la curva de absorción de las capas obtenidas presenta una sola pendiente; este resultado, junto al valor de la banda de niveles prohibidos calculado ($2,40 \pm 0,02 \text{ eV}$) de dichas curvas, el cual coincide con el valor reportado en la literatura para este material [9,18], pone de manifiesto la calidad



estructural de las capas.

Como ya señalamos al referirnos a la tabla 1, en el caso de las capas de CdS, se realizaron crecimientos a diferentes temperaturas del sustrato, manteniendo todos los demás parámetros constantes, a fin de estudiar la influencia de ésta en la transmitancia de la capa delgada.

En la fig. 4 se presentan las curvas de transmitancia de las muestras crecidas por nosotros a tres temperaturas diferentes y se comparan con los resultados reportados por Bougnot y Oudeacomor [15,9].

Las mediciones se realizaron hasta $1,2 \mu\text{m}$ por limitaciones del detector empleado, un fotodiodo PIN.

De inicio, se observa en estas curvas que muestras crecidas a 426°C presentan un corrimiento hacia las longitudes de ondas largas de la zona de mayor transmitancia alcanzándose valores de ésta mayores de 48% para longitudes de onda superiores a $1,008 \mu\text{m}$. A medida que se reduce la temperatura de crecimiento, disminuye este corrimiento; así para una temperatura de 405°C se logra este mismo valor a partir de $0,95 \mu\text{m}$ y para 390°C se alcanza un valor de la transmitancia de 51% estable a partir de $0,9 \mu\text{m}$.

Oudeacomor [9] reporta una transmitancia máxima de

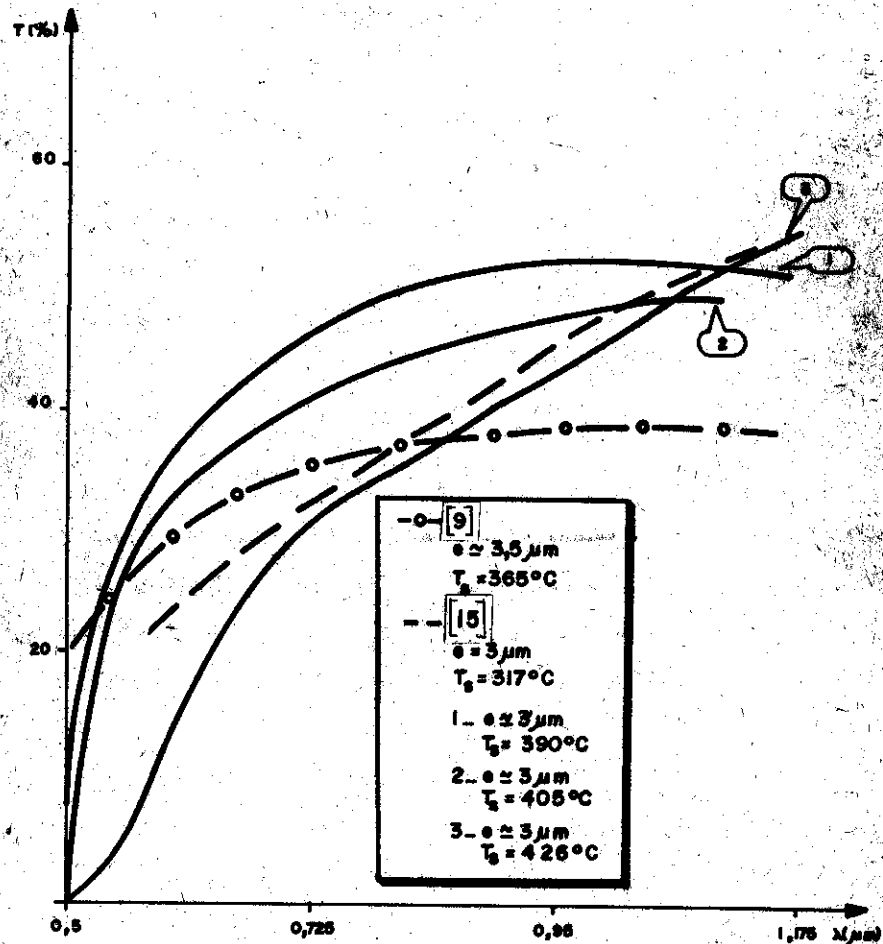


Fig. 4. Curvas de transmitancia de las capas de CdS
crecidas por "spray"

38% a partir de $0,9 \mu\text{m}$ para una temperatura de crecimiento de 365°C mientras Bougnot [15] presenta una curva correspondiente a capas crecidas a 317°C , cuyo perfil es similar al obtenido por nosotros para una temperatura de crecimiento de 426°C . Comparando estos resultados, se observa la gran influencia que tiene la temperatura del sustrato en las propiedades ópticas de las capas delgadas crecidas por método "spray".

Para temperaturas de crecimiento superiores a 400°C , el máximo de transmitancia se desplaza cada vez hacia longitudes de ondas largas, reduciéndose así cada vez más la parte del espectro no absorbido por el CdS. Por otra parte, temperaturas de crecimientos inferiores a 370°C no parecen ser convenientes, ya que los valores de transmitancia disminuyen y la zona del espectro transmitido tampoco presenta el perfil más adecuado.

Estos resultados permiten establecer un intervalo de temperaturas alrededor de los 380°C como el más idóneo para alcanzar el mejor perfil de transmitancia y a la vez los valores más altos de ésta.

La superficie de las capas delgadas de CdS son fuertemente difusoras de la luz, de ahí que para recoger toda la luz transmitida por ellas sea necesario emplear algún

dispositivo integrador.

Oudeacoumor [9] ha efectuado mediciones de transmitancia con y sin esfera integradora y ha obtenido en el primer caso valores superiores al 78%, esto es, más del doble de la transmitancia medida sin dicho aditamento.

CONCLUSIONES

Hemos puesto a punto en nuestro laboratorio un nuevo método de obtención de capas delgadas semiconductoras, el método de pulverización química reactiva o método "spray". Las capas crecidas de SnO_2 muestran buena transmitancia óptica y una resistencia laminar acorde con los valores reportados en la literatura.

Los estudios realizados con las capas crecidas de CdS nos permiten establecer los parámetros experimentales requeridos para, por una parte, asegurar la calidad estructural de las capas al obtener un valor de la banda de niveles prohibidos de 2,40 ev, y por la otra, alcanzar una buena calidad óptica, es decir, un buen perfil de transmitancia y valores de ésta que según la bibliografía consultada, son los esperados atendiendo al montaje experimental que contamos.

Estos resultados positivos constituyen nuestros primeros pasos en la investigación de la aplicación de estas

técnicas de crecimiento a la fabricación de dispositivos optoelectrónicos tales como fotoresistores, celdas solares, etc., que posean valores de eficiencia, que unidos al bajo costo de producción, representen un modesto aporte a nuestra economía.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] B.R. Pamplin.
Prog. Crystal Growth Charact.
1 (1979) 395-403.
- [2] I. Chambouleyron, E. Sancedo.
Solar Energy.
Materials 1 (1979)
- [3] S. Ashok, P. Sharma
I E E E Transactions on Electron Devices E.D -27,
4 (1980)
- [4] L.L. Kazmerski, F.R. White.
Appl. Phys. Letters 29, 4 (1976)
- [5] S. Martinuzzi.
Revue de Physique Appliquée 14, 1 (1979)
- [6] H. Luquet, G.M. Moussalli.
Revue de Physique Appliquée 14 (1979)

- [7] O. Vigil, A. Fornés.
Obtención de Heterojunturas a capas delgadas para
celdas solares. (1981) (en proceso de pu-
blicación).
- [8] J. Jordan.
Int. Conf. on Solar Electricity Toulouse (1976)
- [9] Oudeacoumor.
Tesis Univ. de Ciencia y Técnica de Languedoc,
Montpellier, Francia (1979)
- [10] Feng, Ghosh.
Appl. Phys. Letters 35, 3 (1979)
- [11] Rodríguez, Sauz Mandez.
T. Appl. Phys. 50 9 (1979)
- [12] Fishman, Ghosh.
Solar Energy. Materials 1 (1979)
- [13] J.C. Manificier.
Material Res. Bull. 14 (1979)
- [14] Fornés, Cimino, Núñez.
Reporte de aplicación U.H. (1981)
- [15] J. Bougnot, Perotin.
Photovoltaic Spec. Conf. Rec. 12th. (I E E E) (1976)

- [16] Watanabe.
Japón J. Appl. Phys. 9 (1970)
- [17] J. Baillou, P. Bugnet.
Revue de Physique Appliquée 3 (1968)
- [18] Feigelson.
Journal. Appl. Phys. 48, 7 (1977)

Recibido I - 1982