

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

ALEXANDRE RAMOS DA SILVA GONÇALVES

**PRODUÇÃO DE FILMES DE TELURETO DE ZINCO PELA
TÉCNICA DE SUBLIMAÇÃO EM ESPAÇO REDUZIDO**

Rio de Janeiro

2008

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

ALEXANDRE RAMOS DA SILVA GONÇALVES

**PRODUÇÃO DE FILMES DE TELURETO DE ZINCO PELA TÉCNICA DE
SUBLIMAÇÃO EM ESPAÇO REDUZIDO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientação: Prof. Carlos Luiz Ferreira, D. C.

Rio de Janeiro

2008

c2008

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do autor e do orientador.

G635 Gonçalves, Alexandre Ramos da Silva.

Produção de filmes de telureto de zinco pela técnica de sublimação em espaço reduzido / Alexandre Ramos da Silva Gonçalves. – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2008.

129 f. : il., tab.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2008.

1. Filmes finos. 2 Telureto de zinco
I. Instituto Militar de Engenharia. II. Título.

CDD 621.38152

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

ALEXANDRE RAMOS DA SILVA GONÇALVES

**PRODUÇÃO DE FILMES DE TELURETO DE ZINCO PELA TÉCNICA DE
SUBLIMAÇÃO EM ESPAÇO REDUZIDO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Carlos Luiz Ferreira, D. C.

Aprovada em 22 de agosto de 2008 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Carlos Luiz Ferreira, D. C. do IME – Presidente

Prof. Leandro José Raniero - D.C. do UNIVAP

Profª. Leila Rosa de Oliveira Cruz, D. C. do IME

Prof. Ronaldo Sergio de Biasi, Ph. D. do IME

Rio de Janeiro

2008

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus por me dar vida, saúde, compreensão e coragem para concluir este trabalho, enfrentando todas as adversidades encontradas pelo caminho ao longo deste período.

Ao meu orientador, Professor Carlos Luiz Ferreira, por toda ajuda com este trabalho, por seus ensinamentos, pelos conselhos, pela amizade, pelo incentivo, pela paciência, pelo tempo dedicado e, sobretudo, por contribuir ao longo deste período de convivência de forma decisiva e crucial para o desenvolvimento do meu pensamento científico.

A todos os professores do curso de Ciência dos Materiais do IME, em especial a Prof^a. Leila Rosa de Oliveira Cruz, que sempre se mostrou disposta a me ajudar com paciência, dedicação e amizade.

Ao professor José Brant de Campos e a equipe de raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas pelas análises de raios X e discussões sobre os resultados.

Ao Joel, do IME, pela paciência que teve em obter as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Aos pesquisadores Irani Guedes Mattoso e Rosangela Maia Pinto, pela amizade, atenção, colaboração e por tornarem o trabalho no laboratório tão agradável.

Aos amigos Major Marcelo Bortolini, Major Samuel, Major Sousa Fernandes e Capitão Wagner pela amizade, paciência, ajuda, conversas e profundas discussões.

Agradeço à minha amada noiva, companheira e amiga Lucia Helena por seu amor paciente, compreensão, ajuda com este trabalho e apoio em todos os momentos da minha vida, sem a qual provavelmente não teria alcançado as conquistas obtidas até aqui.

As minhas amigas de curso e companheiras de laboratório, Gisele Caboclo e Liliane, pela ajuda e pelos anos de amizade.

Ao Instituto Militar de Engenharia (IME) e a CAPES por proporcionar as condições necessárias para o bom andamento do trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	8
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE TABELAS	12
1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Objetivos	17
1.2 Posicionamento do trabalho	17
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	21
2.1 Energia solar.....	21
2.2 Célula solar.....	23
2.2.1 Junção p-n	24
2.2.2 Efeito fotovoltaico.....	28
2.2.3 Parâmetros de uma célula solar	30
2.3 Célula solar de CdS/CdTe	33
2.3.1 Substrato de vidro.....	34
2.3.2 Contato frontal - TCO	35
2.3.3 Camada de janela - CdS	35
2.3.4 Camada absorvedora - CdTe	36
2.3.5 Contato de fundo	36
2.4 Cálculo da largura e da altura da barreira Schottky	40
2.5 Célula solar de CdS/CdTe/ZnTe	45
2.6 Sublimação em espaço reduzido-CSS.....	49
2.6.1 Definições e parâmetros	49
2.6.2 Deposição de ZnTe por CSS	52
3 TRABALHOS ANTERIORES	57
4 SISTEMA DE DEPOSIÇÃO POR SUBLIMAÇÃO EM ESPAÇO REDUZIDO .	60
4.1 Características do sistema	60
4.2 Controle de temperatura	62
4.3 Sistema de refrigeração do aquecedor.....	64

4.4	Sistema de bombeamento.....	64
4.5	Sistema elétrico.....	66
4.6	Características do sistema.....	69
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	71
5.1	Fabricação dos filmes de ZnTe por CSS.....	71
5.1.1	Substrato.....	71
5.1.2	Fonte de ZnTe.....	71
5.1.3	Parâmetros de deposição.....	72
5.1.4	Variação dos parâmetros de deposição.....	74
5.2	Caracterização dos filmes de ZnTe.....	76
5.2.1	Caracterização morfológica.....	76
5.2.2	Análise química.....	76
5.2.3	Caracterização óptica.....	77
5.2.4	Medidas de espessura.....	78
5.2.5	Caracterização estrutural.....	78
5.3	Fabricação das células solares de CdS/CdTe/ZnTe.....	80
5.3.2	Deposição da camada de CdTe.....	81
5.3.3	Tratamento com CdCl ₂	82
5.3.4	Ataque NP.....	82
5.3.5	Deposição da camada de ZnTe.....	82
5.3.6	Tratamento com AgNO ₃	83
5.3.7	Deposição do contato de fundo.....	83
5.4	Medidas de eficiência das células solares.....	83
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
6.1	Deposição de ZnTe em vidro e em vidro/SnO ₂ :F.....	85
6.2	Análise de espessura.....	87
6.3	Análise morfológica.....	92
6.4	Análise por espectroscopia por energia dispersiva (EDS).....	99
6.5	Análise óptica.....	101
6.5.1	Efeito da temperatura da fonte.....	101
6.5.2	Efeito da temperatura do substrato.....	103

6.5.3	Efeito da pressão	104
6.5.4	Efeito da temperatura de tratamento térmico	106
6.5.5	Efeito do tempo de tratamento térmico	108
6.6	Análise por difração de raios X.....	109
6.7	Análise da estrutura vidro/SnO ₂ :F/CdS/CdTe/ZnTe/Au.....	114
7	CONCLUSÕES	123
8	TRABALHOS FUTUROS.....	124
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1 Espectro da radiação solar	21
FIG. 2.2 Representação de medidas padrão de massa de ar(AM).....	22
FIG. 2.3 Diagrama esquemático de uma célula solar.....	24
FIG. 2.4 Representação das bandas de energia de semicondutores	25
FIG. 2.5 Processo de formação da região de depleção de uma junção pn	26
FIG. 2.6 Representação das bandas de energia de uma junção pn em equilíbrio.	27
FIG. 2.7 Efeito fotovoltaico	29
FIG. 2.8 Curvas da célula solar a) No escuro e b) iluminada	30
FIG. 2.9 Circuito equivalente de uma célula solar real.....	32
FIG. 2.10 Efeito resistivos a) em série e b) em paralelo nas curvas JxV (DEMTSU, 2006)....	33
FIG. 2.11 Diagrama esquemático de uma célula solar de CdS/CdTe.....	34
FIG. 2.12 Junção semicondutor p/Metal imediatamente após o contato	38
FIG. 2.13 Barreira Schottky formada na junção semicondutor p/metá.....	39
FIG. 2.14 Curva JxV de uma célula solar iluminada com efeito retificador (SITES e PAN, 2007).....	40
FIG. 2.15 Barreira Schottky: a) campo elétrico; b) potencial elétrico e c) energia	43
FIG. 2.16 Diagrama de energia da junção CdTe/ZnTe (SPÄTH, FRITSCHE, SÄUBERLICH, KLEIN e JAEGERMANN, 2005).....	46
FIG. 2.17 Diagrama de bandas de energia da junção ZnTe/Metal.....	46
FIG. 2.18 Probabilidade de transmissão (P_T) ou reflexão (P_R) do elétron na barreira	47
FIG. 2.19 Gráfico da Probabilidade do elétron atravessar a barreira de potencial	48
FIG. 2.20 Diagrama das bandas de energia da estrutura CdTe/ZnTe/metá.....	48
FIG. 2.21 Diagrama esquemático de uma célula solar de CdS/CdTe/ZnTe	49
FIG. 2.22 Diagrama de sistema de deposição por CSS.....	50
FIG. 3.1 Sistema de deposição por CSS “DAISY-SOL”: a) Montagem e b) diagrama	57
FIG. 3.2 Micrografias obtidas por MEV (10000x) de filmes de CdTe depositados por CSS: a) superfície e b) corte transversal.....	58
FIG. 4.1 Diagrama esquemático do sistema.....	61
FIG. 4.2 Sistema de deposição por CSS.....	61
FIG. 4.3 Montagem do módulo com os controladores de temperatura e leitura de pressão: a) Módulo aberto, b) reles de estado sólido e c) painel frontal	63

FIG. 4.4 Diagrama esquemático do sistema de aquecimento	63
FIG. 4.5 Tubos de cobre para refrigeração dos aquecedores da a)Fonte e do b) substrato.....	64
FIG. 4.6 Sistema de bombeamento	65
FIG. 4.7 a)Admissão de argônio, b) Medidor de Pressão	66
FIG. 4.8 Diagrama esquemático do sistema de bombeamento da câmara de deposição	66
FIG. 4.9 Sistema de aquecimento com as lâmpadas halógenas montadas nos suportes	67
FIG. 4. 10 Placas de aço inox para proteção dos aquecedores.....	68
FIG. 4.11 Contatos elétricos isolados com teflon	69
FIG. 4.12 Sistema de deposição por CSS em funcionamento.....	70
FIG. 5.1 Perfil de temperatura utilizado nas deposições.....	73
FIG. 5.2 Configuração experimental para obtenção da curva I x V da célula	84
FIG. 6.1 Filmes de ZnTe depositados sobre vidro com diferentes temperaturas de fonte: a) 660°C; b) 680°C; c) 700°C.....	85
FIG. 6.2 Filme de ZnTe depositado por CSS sobre vidro/SnO ₂ :F	87
FIG. 6.3 Variação da taxa de deposição em função da temperatura da fonte	88
FIG. 6.4 Taxas de deposição experimental (Exp) e teórica (Teo) em função da temperatura da fonte, com T _s = 480°C, P = 1 Torr e t = 1 minuto.	89
FIG. 6.5 Taxa de deposição em relação à temperatura do substrato (T _s)	90
FIG. 6.6 Taxa de deposição em relação à pressão do sistema (P).....	91
FIG. 6.7 Micrografias obtidas por MEV (10000x) de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO ₂ :F.....	92
FIG. 6.8 Micrografias obtidas por MEV (10000x) de filmes de ZnTe depositados sobre vidro.....	93
FIG. 6.9 Micrografias obtidas por MEV (30000x) de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO ₂ :F com temperatura de substrato de 440°C.....	93
FIG. 6.10 Micrografias obtidas por MEV (30000x) de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO ₂ :F com temperatura de substrato de 460°C.....	94
FIG. 6.11 Micrografias obtidas por MEV (30000x) de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO ₂ :F com temperatura de substrato de 480°C.....	94
FIG. 6.12 Micrografias obtidas por MEV (30000x) de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO ₂ :F com temperatura de fonte de 640°C.	95
FIG. 6.13 Micrografias obtidas por MEV (30000x) de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO ₂ :F com temperatura de fonte de 660°C.	95

FIG. 6.14 Micrografias obtidas por MEV (30000x) de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO ₂ :F com temperatura de fonte de 680°C.	95
FIG. 6.15 Micrografias obtidas por MEV (30000x) de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO ₂ :F sem tratamento térmico	96
FIG. 6.16 Micrografias obtidas por MEV (30000x) de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO ₂ :F com tratamentos térmicos de 400°C por 20 minutos.....	96
FIG. 6.17 Micrografias obtidas por MEV (30000x) de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO ₂ :F com tratamentos térmicos de 400°C por 30 minutos.....	97
FIG. 6.18 Micrografias obtidas por MEV (30000x) de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO ₂ :F com tratamentos térmicos de 440°C por 20 minutos.....	97
FIG. 6.19 Micrografias obtidas por MEV (30000x) de filme de ZnTe depositados sobre vidro/SnO ₂ :F	98
FIG. 6.20 Micrografias obtidas por MEV (30000x) de filme de ZnTe depositados sobre vidro.....	98
FIG. 6.21 Espectro de EDS da amostra S660480	99
FIG. 6.22 Espectro de EDS da amostra S700480	100
FIG. 6.23 Espectro de EDS da amostra S660440	100
FIG. 6.24 Espectro de EDS da amostra S0103	101
FIG. 6.25 Transmitância de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO ₂ :F com diferentes temperaturas de fonte.....	102
FIG. 6.26 Coeficiente de absorção óptica dos filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO ₂ :F com diferentes temperaturas de fonte.....	102
FIG. 6.27 Transmitância de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO ₂ :F com diferentes temperaturas de substrato.....	104
FIG. 6.28 Coeficiente de absorção óptica dos filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO ₂ :F com diferentes temperaturas de substrato	104
FIG. 6.29 Transmitância de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO ₂ :F com diferentes pressões de sistema	105
FIG. 6.30 Coeficiente de absorção óptica dos filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO ₂ :F com diferentes pressões de sistema.....	105
FIG. 6.31 Transmitância de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO ₂ :F e submetidos a diferentes temperaturas de tratamento térmico	106

FIG. 6.32 Coeficiente de absorção óptica dos filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO ₂ :F e submetidos a diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	107
FIG. 6.33 Transmitância de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO ₂ :F e submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico	108
FIG. 6.34 Coeficiente de absorção óptica dos filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO ₂ :F e submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico.....	109
FIG. 6.35 Difratoograma do ZnTe em pó	110
FIG. 6.36 Difratoograma de filme de ZnTe depositado sobre Vidro/SnO ₂ com os seguintes parâmetros: T _F = 700°C, T _S = 480°C, P = 1 Torr, t = 1 minuto e d = 2 mm.	111
FIG. 6.37 Difratoograma de filmes de ZnTe tratados termicamente por 20 minutos, 30 minutos e não tratados.	112
FIG. 6.38 Grau de orientação preferencial do filme de ZnTe em função do tempo de tratamento térmico	113
FIG. 6.39 Difratoograma de filme fino de ZnTe depositado em Substrato de vidro/SnO ₂ , T _F = 700°C, T _S = 480°C, P = 1 Torr, t = 1 minuto e d = 2 mm.	113
FIG. 6.40 Micrografia MEV (5000X) de filme de CdTe descolado da célula solar	114
FIG. 6.41 Curva JxV da amostra vidro/SnO ₂ /CdS/CdTe/Ag.....	116
FIG. 6.42 Curvas JxV da amostra Vidro/SnO ₂ /CdS/CdTe/ZnTe/Ag.....	116
FIG. 6.43 Curvas JxV das amostras: a) vidro/SnO ₂ /CdS/CdTe/ZnTe/Ag e b) vidro/SnO ₂ /CdS/CdTe/Ag.....	117
FIG. 6.44 Curva JxV da amostra Vidro/SnO ₂ /CdS/CdTe/Au.....	118
FIG. 6.45 Curva JxV da amostra Vidro/SnO ₂ /CdS/CdTe/ZnTe/Au	118
FIG. 6.46 Curva JxV da amostra vidro/SnO ₂ /CdS/CdTe/ZnTe/Au.....	119
FIG. 6.47 Micrografia MEV (10000X) da superfície de filme de CdTe.	120
FIG. 6.48 Micrografia MEV (10000X) da superfície de filme de CdTe/ZnTe.....	120
FIG. 6.49 Micrografia MEV (10000X) da superfície de filme de CdTe que sofreu ataque NP e foi depositado com ZnTe.....	121
FIG. 6.50 Micrografia MEV (10000X) da superfície de filme de CdTe depositado em mistura de argônio com oxigênio e depositado com ZnTe.....	122

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1 Função trabalho de diversos metais (DEMTSU, 2006)	38
TAB. 2.2 Parâmetros típicos de deposição por CSS para o CdS, CdTe e ZnTe	52
TAB. 2.3 Variação do fluxo (F) e da taxa (Γ) de sublimação do ZnTe com a temperatura da fonte	56
TAB. 5.1 Parâmetros das deposições realizadas	75
TAB. 5.2 Parâmetros dos tratamentos térmicos realizados	75
TAB. 6.1 Deposições de ZnTe realizadas sobre vidro	86
TAB. 6.2 Deposições de ZnTe realizadas sobre vidro/SnO ₂ :F	86
TAB. 6.3 Medidas das espessuras dos filmes de ZnTe produzidos por CSS	88
TAB. 6.4 Espessuras das amostras tratadas	91
TAB. 6.5 Coeficientes de textura do filme de ZnTe submetidos a tratamentos térmicos por diferentes tempos	112
TAB. 6.6 Amostras produzidas para análise da influência do ZnTe no contato da célula solar	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

V_{oc}	-	voltagem de circuito aberto
J_{sc}	-	densidade de corrente de curto circuito
FF	-	fator de preenchimento
P_s	-	potência incidente
η	-	eficiência de conversão
A	-	constante do diodo.
R_s	-	resistência em série
R_p	-	resistência em paralelo
MOCVD	-	deposição química a vapor de organometálico
χ	-	afinidade eletrônica do material
ϕ	-	função trabalho
CSS	-	sublimação em espaço reduzido
CBD	-	deposição por banho químico
W_b	-	largura da barreira
ΔE_b	-	altura da barreira
E_c	-	banda de condução
E_v	-	banda valência
E_F	-	nível de Fermi
E_g	-	energia da banda proibida
TCO	-	óxido transparente condutor
LFF-IME	-	Laboratório de Filmes Finos do IME
P	-	pressão
T	-	temperatura
T_F	-	temperatura da fonte
T_S	-	temperatura do substrato
F	-	fluxo de material
D	-	coeficiente de difusão
d	-	distância fonte-substrato
σ	-	diâmetro molecular de colisão
m	-	molécula-grama (MOL)
M_{ZnTe}	-	peso molar do ZnTe

M_{CdTe}	-	peso molar do CdTe
M_{Ar}	-	peso molar do argônio
N_{A}	-	número de Avogadro
ρ	-	densidade
k	-	constante de Boltzmann
TG	-	tamanho de grão
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
NREL	-	National Renewable Energy Laboratory
DRX	-	difração de raios X
$N_{\text{LZnTe/ZnTe}}$		número de interseções ZnTe/ ZnTe
$N_{\text{LZnTe/vazio}}$		número de interseções ZnTe/vazio
JCPDS	-	Joint Committee for Powder Diffraction Standard
PUC-RJ	-	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
EDS	-	espectroscopia de energia dispersiva
CBPF	-	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
LMM-IME		Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise do IME.
T	-	transmitância
t	-	espessura
α	-	coeficiente de absorção óptica
NT	-	não tratado

RESUMO

Filmes finos de telureto de zinco (ZnTe) têm sido apontados como materiais promissores na obtenção de contatos de fundo com comportamento ôhmico em células solares de CdS/CdTe.

Este trabalho teve por objetivo produzir e estudar as propriedades de filmes finos de ZnTe depositados em substratos de vidro e em substratos de vidro recoberto com filmes de SnO₂:F através da técnica de sublimação em espaço reduzido (Close Spaced Sublimation-CSS). Para realizar estas deposições foi construído um sistema de deposição por CSS com as seguintes características: sistema de aquecimento da fonte e do substrato dentro do sistema de vácuo, distância fonte-substrato de 2 mm, pressão mínima de 10⁻² Torr (argônio), temperaturas de fonte de 700 °C e máxima diferença de temperatura fonte-substrato de 250°C.

As propriedades dos filmes foram obtidas através de caracterização por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, espectrofotometria e perfilometria. Foi possível produzir filmes com tamanho médio de grãos entre 200 e 500 nm, espessura entre 3,18 e 0,06 μm e taxas de deposição entre 0,68 e 0,10 μm.min⁻¹.

O filme de ZnTe com melhores propriedades para aplicações em células de CdS/CdTe foi produzido com temperatura de fonte de 660 °C, temperatura de substrato de 480 °C, pressão de sistema de 1 Torr (argônio), tempo de deposição de 1 minuto e distância fonte substrato de 2 mm.

Após as análises dos filmes foram realizadas deposições de ZnTe sobre CdTe para avaliar o comportamento do contato de fundo da estrutura vidro/SnO₂:F/CdS/CdTe/ZnTe/metal. A análise das curvas JxV revelou que a deposição do filme de ZnTe sobre CdTe resultou em uma estrutura com comportamento ôhmico.

ABSTRACT

Zinc telluride (ZnTe) thin films are considered promising materials for ohmic back contacts in CdS/CdTe solar cells.

The purpose of this work was to produce and study the properties of ZnTe thin films deposited on glass substrates and on glass substrates covered with SnO₂:F using the close spaced sublimation (CSS) technique. The CSS system was homemade and had the following characteristics: source and substrate heating inside the vacuum chamber, 2 mm source-substrate distance, 10⁻² Torr (argon) minimum pressure, 700 °C maximum source temperature and 250 °C maximum difference source-substrate temperature.

The film properties were investigated by scanning electron microscopy, x-ray diffraction, spectrophotometry and profilometry. The films had an average grain size of 200-500 nm and a thickness of 0.06-3.18 μm; the deposition rate was 0.10-0.68 μm min⁻¹.

The ZnTe film with best properties for application to CdS/CdTe cells was produced with source-substrate distance of 2 mm, pressure of 1 Torr (argon), source temperature of 660 °C, substrate temperature of 480 °C and time deposition of 1 min.

After the deposition parameters were optimized, ZnTe films were deposited on CdTe in order to study the behavior of the back contact in the structure glass/SnO₂:F/CdS/CdTe/ZnTe/metal. Analysis of the JxV curves showed that the deposition of a ZnTe film on CdTe resulted in a structure with ohmic behavior.

1 INTRODUÇÃO

1.1 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivos montar um sistema para a realização de deposições de filmes finos de telureto de zinco (ZnTe) pela técnica de sublimação em espaço reduzido (Close Spaced Sublimation - CSS) e verificar o comportamento elétrico de células solares fotovoltaicas de CdS/CdTe com estes filmes depositados entre a camada de telureto de cádmio (CdTe) e o metal utilizado como contato de fundo.

1.2 POSICIONAMENTO DO TRABALHO

A crescente conscientização mundial das limitações da produção de energia através de fontes como os combustíveis fósseis tem aumentado o interesse da sociedade por fontes energéticas alternativas que sejam não poluentes e renováveis. Uma das formas de obtenção deste tipo de energia atualmente em estudo é a utilização da energia solar como fonte de energia através do uso de células solares fotovoltaicas.

Células solares são dispositivos capazes de converter a energia luminosa em energia elétrica por meio do fenômeno conhecido como efeito fotovoltaico. Em 1839, Becquerel verificou pela primeira vez o efeito fotoelétrico num eletrólito. Em 1873, Willoughby Smith descobriu o efeito fotovoltaico no selênio e três anos depois, Adams e Day construíram a primeira célula fotovoltaica, que tinha um rendimento de aproximadamente 1%. Só foi possível obter um maior entendimento dos mecanismos envolvidos no efeito fotovoltaico após Max Planck propor a teoria quântica em 1900 (EL-WAKIL, 1984).

A primeira célula fotovoltaica industrial foi desenvolvida no Laboratório Bell, nos Estados Unidos, em 1954, e era constituída de uma junção p-n de silício. As primeiras aplicações terrestres das células fotovoltaicas datam de 1956 (EL-WAKIL, 1984). Com o desenvolvimento do programa espacial esta tecnologia foi impulsionada, pois os satélites

necessitavam de fontes de energia elétrica eficientes e com custos menores. A primeira utilização de células solares em aplicações espaciais ocorreu em 17 de março de 1958 com o satélite americano VANGUARD-1 (EL-WAKIL, 1984).

Atualmente a pesquisa e o desenvolvimento fotovoltaico também estão baseados na produção de células solares constituídas de películas muito finas de semicondutores chamadas de filmes finos. Esses filmes finos aplicados na produção de células solares possuem espessuras com ordens de grandeza que variam entre dezenas de micrômetros (μm) até dezenas de nanômetros (nm). Entre os materiais semicondutores em uso ou em estudo na área de produção de células solares, tem se destacado o silício, o telureto de cádmio e o disseleneto/sulfeto de cobre-índio-gálio (CIGSS – $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2-y}\text{S}_y$), entre outros.

O uso de filmes finos reduz a quantidade de material necessário para produzir a célula solar, o que leva a uma redução de custos. O atual nível de eficiência de conversão fotovoltaica das células solares de filmes finos produz uma quantidade de energia relativamente baixa quando comparada com outras formas de produção, entretanto os custos de produção também são mais baixos, o que pode levar a preços mais reduzidos de geração por watt. Outra vantagem é o menor gasto com suportes necessários para instalar os painéis solares nos seus locais de uso, devido à pequena massa dos filmes finos.

Entre as técnicas de deposição de filmes finos mais usadas atualmente em células solares estão a evaporação resistiva, a pulverização catódica (sputtering), a deposição por banho químico (Chemical Bath Deposition-CBD) e a sublimação em espaço reduzido (Close Spaced Sublimation-CSS).

A técnica de CSS vem recebendo especial atenção dos grupos de pesquisa por se tratar de uma técnica rápida e de baixo custo. A técnica consiste em sublimar o material que se quer depositar (material fonte) e tornar a sublimá-lo no substrato localizado a uma distância de poucos milímetros. As temperaturas envolvidas geralmente não ultrapassam os 800°C e a pressão do sistema é da ordem de baixo e médio vácuo, podendo ser realizada em atmosfera inerte, como argônio e hélio, ou em atmosfera reativa, como oxigênio e hidrogênio (ARAMOTO, KUMAZAWA, HIGUCHI, ARITA, SHIBUTANI, NISHIO, NAKAJIMA, TSUJI, HANAFUSA, HIBINO, OMURA, OHYAMA e MUROZONO, 1997).

Devido aos parâmetros envolvidos (temperatura de fonte, temperatura de substrato, pressão de sistema, distância entre fonte e substrato, entre outros) a técnica CSS permite uma alta taxa de deposição, o que a torna adequada para a produção em escala industrial.

Um material que tem se mostrado adequado para a fabricação de células solares de baixo custo é o telureto de cádmio (CdTe) por possuir um alto coeficiente de absorção óptica e uma banda de energia direta (E_g) de aproximadamente 1,5 eV, considerando uma temperatura de 300 K (WU, 2004). O coeficiente de absorção do CdTe é da ordem de 10^4 cm^{-1} , para uma radiação incidente com comprimento de onda entre 700 nm e 400 nm, permitindo que ele absorva cerca de 90% dos fótons incidentes no espectro da luz visível, até uma profundidade aproximada de 1 μm da superfície do material. Isso possibilita que filmes com espessuras de 3 μm sejam suficientes para aplicação em células solares (WU, 2004).

A configuração mais promissora usada para fabricação de células solares de CdTe consiste em uma heterojunção CdS/CdTe, onde o sulfeto de cádmio (CdS), com espessura da ordem de 100 nm atua como o semicondutor tipo n da junção (camada de janela do dispositivo), enquanto o filme fino de telureto de cádmio (CdTe), com espessura da ordem de 5 μm atua como o semicondutor tipo p da junção (camada ativa do dispositivo). Esta configuração conseguiu atingir, inicialmente, uma eficiência de cerca de 5%, mas em pesquisas atuais foi possível obter, em laboratório, uma eficiência máxima de 16,5% (SITES e PAN, 2007).

Células solares de CdS/CdTe apresentam eficiência máxima teórica de 29,7% (AMIN, SOPIANB e KONAGAIC, 2007), mas esta eficiência ainda não foi alcançada em laboratório. Um dos fatores que reduzem a eficiência da célula solar de CdS/CdTe é o fato de os materiais condutores usados como contatos de fundo da célula não possuírem propriedades físicas adequadas para fazerem um contato ôhmico com o CdTe, gerando efeitos retificadores no contato de fundo e diminuindo a eficiência da célula solar (GESSERT, ASHER, JOHNSTON, YOUNG, DIPPO e CORWINE, 2007).

Alguns materiais vêm sendo utilizados como contato de fundo para a célula de CdS/CdTe com o objetivo de minimizar os efeitos retificadores da junção CdTe/metal. Alguns materiais estudados foram o ouro puro, as ligas cobre-ouro, ligas cobre-molibdênio e pastas de grafite misturadas com cobre sobre uma superfície de CdTe rica em telúrio (FENG, WU, LEI, LI, CAI, ZHANG, LUO, LI e ZHENG, 2007). Entretanto estes materiais tendem a diminuir a estabilidade da célula (DOBSON, FISHER, HODES, CAHEN, 2000) ou aumentar seu custo de produção, como no caso do uso de ouro.

Um material em estudo que tem se mostrado promissor na busca por obter um contato de fundo ôhmico em células de CdS/CdTe é o telureto de zinco (ZnTe).

O ZnTe é um material semicondutor do grupo II-VI (mesmo grupo do CdTe) com um valor de banda proibida direta em torno de 2,3 eV a 300 K, função trabalho de cerca de 5,9 eV

e banda de valência com uma energia menor que a do CdTe ($\Delta E_V = -0,16$ eV) (AMIN, SOPIANB e KONAGAIC, 2007). Essas propriedades, entre outras que serão descritas na seção 2.2, fazem com que o ZnTe aumente a condução de portadores de carga no conjunto CdTe/ZnTe/metálico se comparada com a condução de portadores de carga existente no conjunto CdTe/metálico. Esse aumento permite obter contatos de fundo ôhmicos e maior eficiência.

Estudos recentes realizados por W. Wang e seu grupo da Universidade de Sichuan, na China, verificaram que a deposição de filme fino de ZnTe entre a camada de CdTe e o metal utilizado com contato de fundo diminui o efeito retificador que haveria no caso da interação direta do CdTe com o metal do contato. Wang verificou que a inserção da camada de ZnTe aumentou a eficiência de suas células solares de CdS/CdTe em cerca de 30% (WANG, XIA, ZHENG, FENG e HAO, 2007).

A motivação deste trabalho está focada na possibilidade de que um filme fino de ZnTe depositado por CSS entre o CdTe e o metal utilizado como contato de fundo melhore a eficiência das células solares produzidas no Laboratório de Filmes Finos (LFF) do IME.

A técnica de CSS para a deposição do ZnTe foi escolhida em virtude da possibilidade de futuramente se fabricar toda a célula solar de CdS/CdTe no LFF sem quebra de vácuo.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 ENERGIA SOLAR

A Terra recebe cerca de $135,3 \text{ mW/cm}^2$ de energia através da radiação solar incidente no alto de sua atmosfera, considerando uma superfície perpendicular aos raios solares. Desse valor, aproximadamente 30% é absorvido ou refletido pela atmosfera. O restante da radiação solar chega na superfície terrestre em forma de luz visível, luz infravermelha ou luz ultravioleta, conforme pode ser observado na FIG. 2.1 (TOWNSEND, 2001).

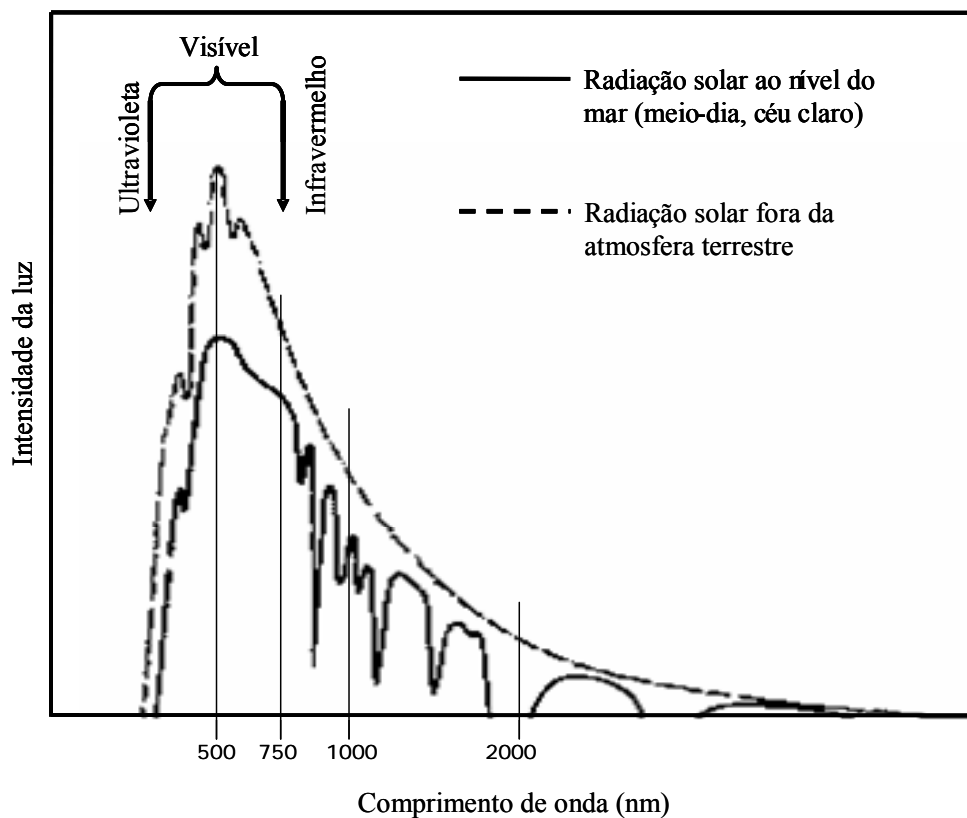


FIG. 2.1 Espectro da radiação solar

A potência da radiação solar que atinge a superfície da Terra depende do local, da posição do sol e das condições atmosféricas presentes no momento da medição.

O efeito da atmosfera sobre a luz solar que atinge a superfície da Terra é medido em AM que corresponde a massa de ar (Air Mass) que a radiação atravessa até atingir a superfície terrestre (SZE, 1981). Essa medida estabelece a relação entre o caminho percorrido pela luz do Sol na atmosfera, quando o mesmo se encontra em um determinado ângulo acima do horizonte, e o caminho percorrido pela luz do Sol na atmosfera, quando o mesmo se encontra em ângulo de 90° com a horizontal (AM1). Fora da atmosfera terrestre não há massa de ar a considerar, logo os efeitos da atmosfera sobre a luz solar são inexistentes. Esta situação é chamada de AM0.

Para aplicações terrestres é normalmente utilizado o termo AM1,5, que corresponde ao efeito da atmosfera sobre a luz solar que atinge a superfície da Terra quando o Sol se encontra a $41,81^\circ$ acima da horizontal, conforme mostrado na FIG. 2.2. Considerando AM1,5 e temperatura de 25°C , a densidade de potência incidente na superfície da Terra é de $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (TOWNSEND, 2001).

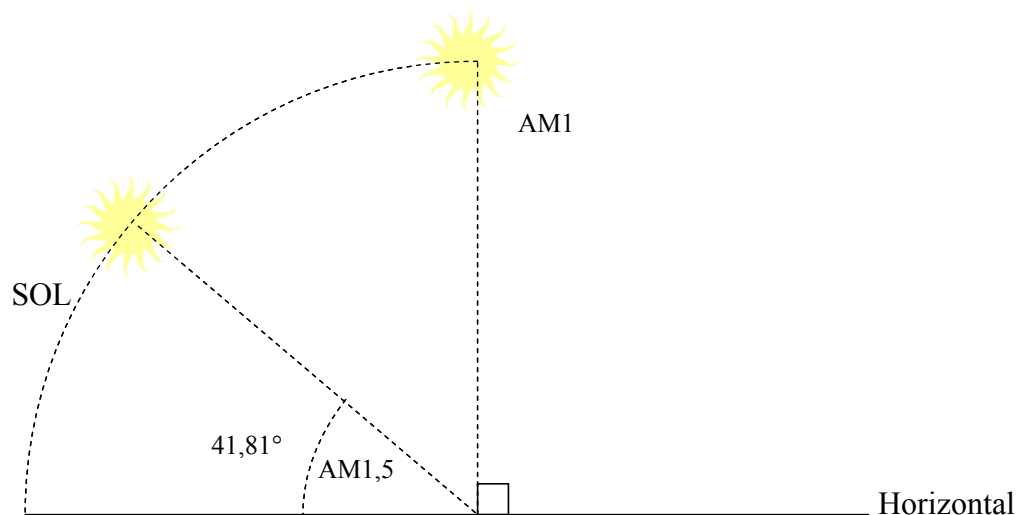


FIG. 2.2 Representação de medidas padrão de massa de ar(AM)

A indústria atual usa conjuntos de células solares chamados de painéis solares para obter uma maior potência elétrica a partir da radiação solar incidente.

O uso da energia solar como fonte geradora de energia elétrica apresenta as seguintes vantagens:

- É limpa e renovável;
- As centrais necessitam de manutenção mínima;

- Não necessita de linhas de transmissão podendo ser utilizada em lugares remotos ou de difícil acesso e diminuindo perdas que ocorreriam nas linhas de distribuição.

As vantagens citadas anteriormente somadas ao fato de a energia solar ser uma fonte renovável e limpa justifica o grande empenho por parte das indústrias e centros de pesquisa para tornar as células solares cada vez mais eficientes e com custo de produção cada vez menor.

2.2 CÉLULA SOLAR

Como citado na seção 1.2, uma célula solar faz uso do efeito fotovoltaico para converter energia da radiação eletromagnética com comprimento de onda dentro ou próximo da faixa da luz visível em energia elétrica, estabelecendo uma diferença de potencial entre seus terminais. Tais dispositivos são geralmente compostos de materiais semicondutores em uma configuração conhecida como junção p-n, embora também possa ser usada a configuração p-i-n (semicondutor tipo p – semicondutor intrínseco – semicondutor tipo n).

A configuração mais usada atualmente no mercado de células solares é do tipo homojunção de silício (Si) (JÄGER-WALDAU, 2003). Nestas células o silício possui uma região dopada tipo n e uma região dopada tipo p.

Algumas empresas têm investido na produção de células solares do tipo heterojunção, nas quais um material semicondutor tipo p é depositado sobre um material diferente tipo n ou vice-versa. Este tipo de configuração utiliza a tecnologia de filmes finos e são produzidas células solares de CdS/CdTe e células solares de sulfeto de cádmio/disseleneto/sulfeto de cobre-índio-gálio (CIGSS – $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2-y}\text{S}_y$) (NOUFI, 2006).

A estrutura básica de uma célula solar de filme fino é mostrada na FIG. 2.3 e consiste em um substrato (onde as camadas são depositadas), uma camada de material condutor transparente (contato frontal), uma camada de semicondutor tipo n (camada de janela), uma camada de semicondutor tipo p (camada absorvedora) e uma camada de material condutor (contato de fundo).

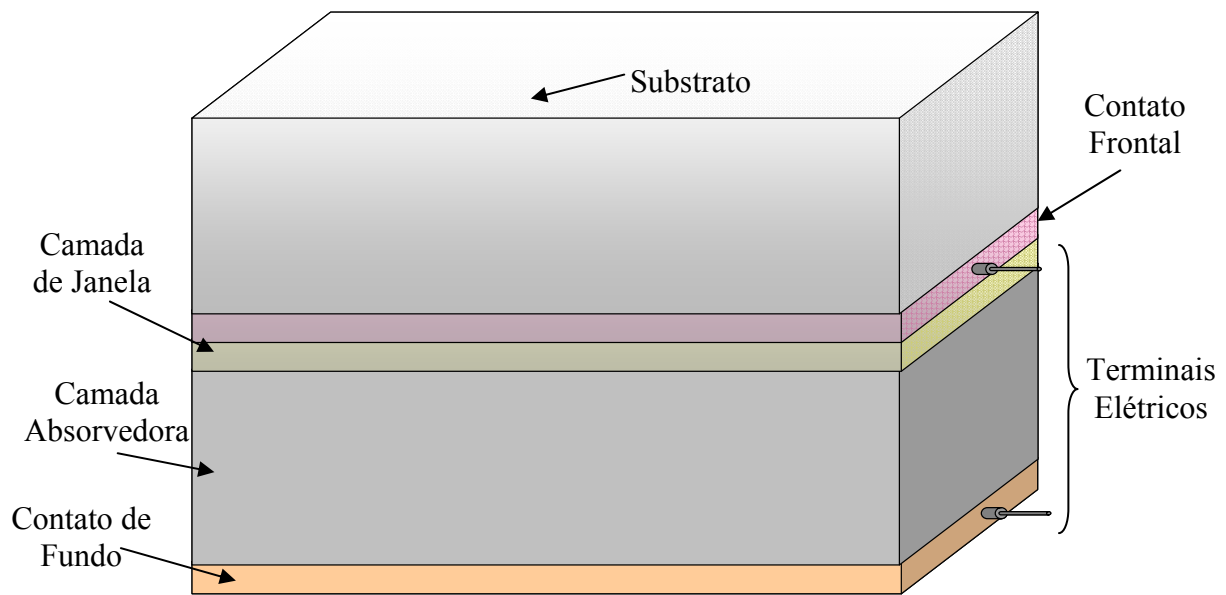


FIG. 2.3 Diagrama esquemático de uma célula solar

2.2.1 JUNÇÃO P-N

Todos os materiais semicondutores, assim como os materiais isolantes, possuem uma faixa de valores de energia não disponível para os elétrons, chamada de banda proibida (Energy Gap- E_g). Nos materiais isolantes os valores de E_g são muito elevados, enquanto nos semicondutores são bem menores, aumentando a probabilidade de transição dos elétrons da banda de valência para a banda de condução (ou vice-versa).

No caso de um material semicondutor possuir uma quantidade de elétrons na banda de condução igual à quantidade de buracos na banda de valência (caso intrínseco), o nível de energia de Fermi, que é o nível de energia com probabilidade igual a $\frac{1}{2}$ de ser ocupado pelos elétrons, se localiza no meio da banda proibida, conforme mostrado na FIG. 2.4a .

Um material semicondutor tipo p possui a configuração de bandas de energia conforme mostrado na FIG. 2.4b, onde o nível de Fermi se localiza próximo ao nível de energia superior da banda de valência, uma vez que o material possui uma quantidade menor de elétrons na banda de condução do que no caso de um semicondutor intrínseco.

No caso de um material tipo n, o nível de Fermi se localiza próximo ao nível de energia inferior da banda de condução, uma vez que o material possui uma quantidade maior de elétrons na banda de condução do que no caso de um semicondutor intrínseco, conforme representado na FIG. 2.4c.

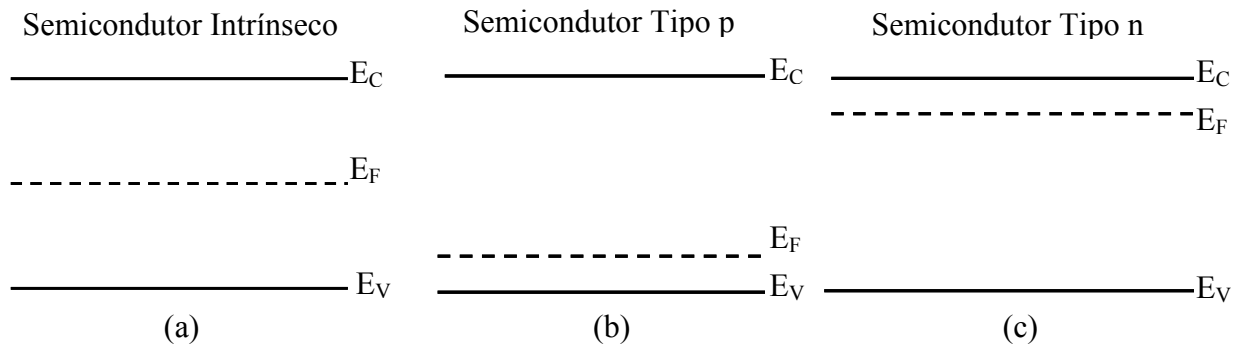


FIG. 2.4 Representação das bandas de energia de semicondutores

Ao colocar dois semicondutores em contato para formar uma junção p-n, como a usada em células solares, os elétrons do lado n se deslocam para o lado p, dando origem a uma corrente de difusão que causa a remoção de buracos da borda da junção do lado p, e uma remoção de elétrons da borda da junção do lado n.

A FIG. 2.5a mostra a situação de uma homojunção no instante em que os dois tipos de semicondutores são colocados juntos. Com a redução da quantidade de elétrons de condução na borda da junção do lado n, o nível de Fermi do lado n diminui, enquanto o nível de Fermi do lado p aumenta devido ao aumento da sua quantidade de elétrons de condução.

Longe das bordas a quantidade de portadores se mantém fazendo com que as diferenças entre o nível de Fermi e a banda de condução nos dois materiais se mantenham constantes. Isso faz com que haja uma distorção da banda de valência e da banda de condução de ambos os materiais na borda da junção, conforme mostrado na FIG. 2.5b. Esta região de distorção é chamada de região de depleção e faz com que os elétrons precisem de uma certa energia para se deslocar do lado n para o lado p.

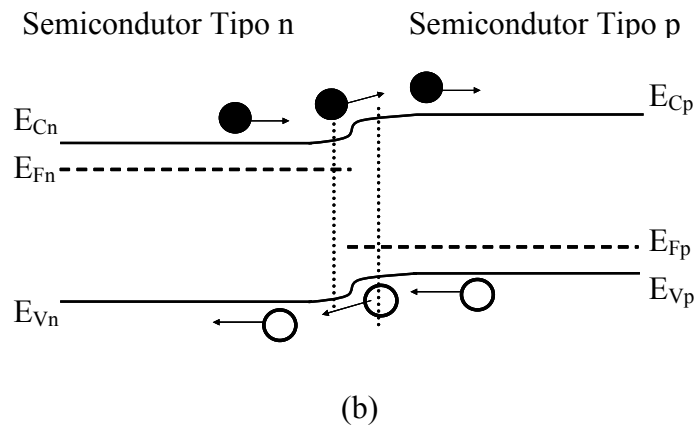
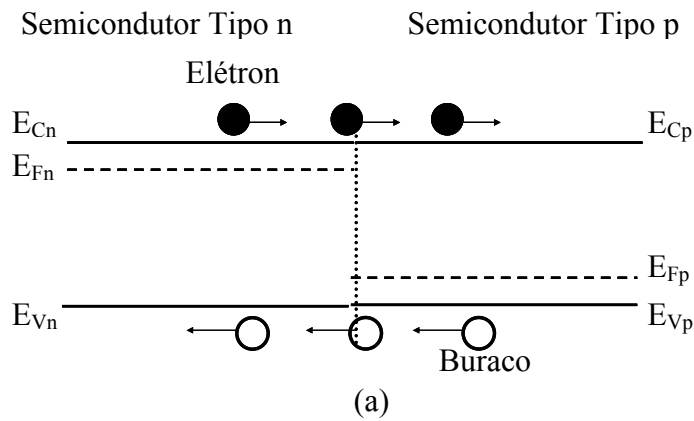


FIG. 2.5 Processo de formação da região de depleção de uma junção pn

Quando o nível de Fermi se torna o mesmo em todo o material, a diferença de energia entre os dois lados da junção é tal que os elétrons não têm mais energia para passar da camada n para a camada p da junção. Isso faz a corrente de difusão cessar e o sistema entra em um estado de equilíbrio. Esta configuração de equilíbrio está representada na FIG. 2.6, onde W_b e V_b são a largura e a altura (em energia) da região de depleção, respectivamente.

A região de depleção não contém cargas móveis, pois o campo elétrico nela existente acelera os portadores para fora desta região. A diferença entre os níveis de energia das bandas de condução dos dois materiais semicondutores determina a altura da barreira de potencial (V_b). Esta barreira de potencial impede a passagem dos portadores majoritários para o lado oposto da junção, mas não impede que portadores minoritários atravessem a região. Isso ocorre porque elétrons presentes na banda de condução do semicondutor tipo p possuem maior energia do que a faixa inferior da banda de condução do material tipo n, possibilitando a travessia pela região de depleção.

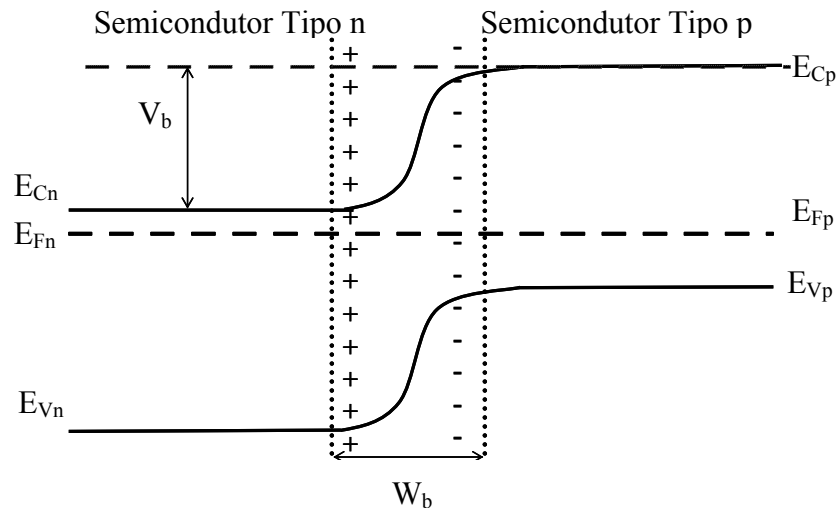


FIG. 2.6 Representação das bandas de energia de uma junção pn em equilíbrio.

É possível obter o valor da altura (V_b) e da largura (W_b) da região de depleção através da EQ. 2.1 e da EQ. 2.2, respectivamente.

$$V_b = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_A N_D}{n_i^2}\right) \quad \text{EQ. 2.1}$$

$$W_b = \sqrt{\frac{2\epsilon_s V_b}{q} \left(\frac{N_A + N_D}{N_A N_D}\right)} \quad \text{EQ. 2.2}$$

onde k = Constante de Boltzmann;

N_A = Concentração de átomos aceitadores;

N_D = Concentração de átomos doadores;

n_i = Concentração intrínseca de portadores de carga;

T = Temperatura;

q = Carga fundamental;

ϵ_s = permissividade elétrica do semiconductor.

As EQ. 2.1 e EQ. 2.2 demonstram que se a temperatura e a permissividade (ϵ_s) forem constantes e se não houver polarização externa, tanto a altura (V_b) como a largura (W_b) da

região de depleção são dependentes apenas do nível de dopagem dos semicondutores envolvidos na junção pn.

2.2.2 EFEITO FOTOVOLTAICO

Quando fótons incidentes no material possuem energia igual ou maior do que a largura da banda proibida do semicondutor, possibilitam que os elétrons da banda de valência possam absorvê-los e adquirir energia suficiente para atingir a banda de condução, deixando buracos na banda de valência. Esse fenômeno é conhecido como fotogeração de pares elétron-buraco.

As células solares usam um semicondutor tipo p como camada absorvedora da luz incidente e um semicondutor tipo n como camada de janela para, juntamente com o semicondutor tipo p, formar o campo elétrico na região de junção.

Os buracos são estados de energia da banda de valência que foram desocupados pelos elétrons que fizeram a transição para a banda de condução. Elétrons de átomos vizinhos podem ocupar estes estados de energia deixando outros estados desocupados em seus átomos de origem. Assim, é possível considerar estes deslocamentos de elétrons entre estados desocupados, como uma corrente de portadores de carga positiva (buracos).

O campo elétrico da região de junção faz com que os portadores de carga fotogerados (elétrons e buracos) se separem atraindo os elétrons para a região de junção e repelindo os buracos em direção ao contato de fundo, onde devem ser coletados. Após atingirem a região de depleção, os elétrons são acelerados para o material tipo n, onde são portadores majoritários, e depois atingem o contato frontal, onde também devem ser coletados.

A coleta de elétrons no contato frontal e de buracos no contato de fundo estabelece uma diferença de potencial nos contatos da célula que pode ser usada como fonte de energia elétrica. Este processo, representado de forma esquemática na FIG. 2.7, é conhecido como conversão fotovoltaica e é o princípio de funcionamento das células solares.

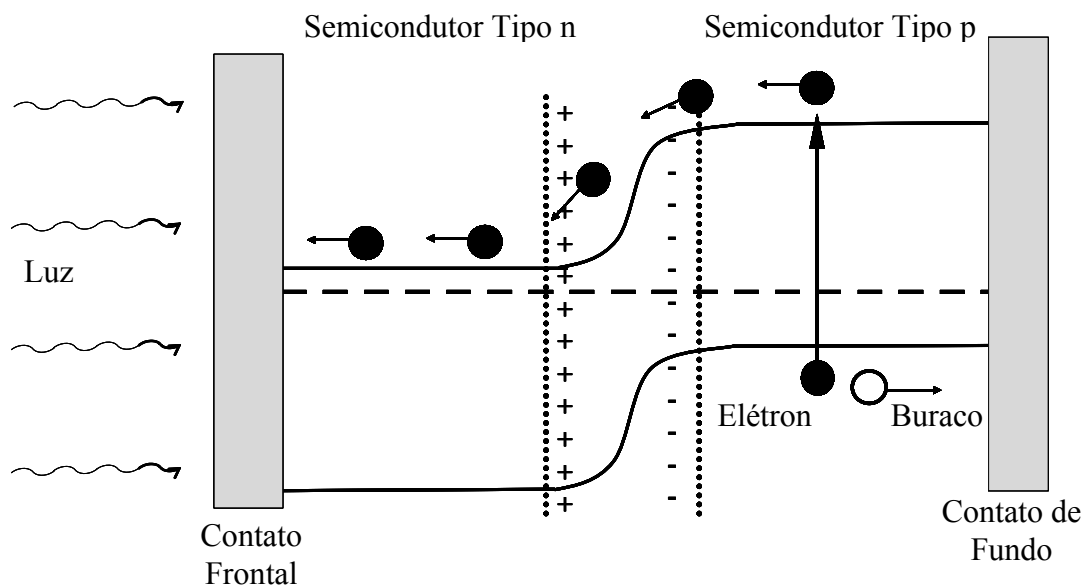


FIG. 2.7 Efeito fotovoltaico

Para gerar o máximo de energia elétrica a partir da radiação incidente a célula solar deve satisfazer as seguintes condições:

- Absorção dos fótons referentes à radiação eletromagnética com comprimentos de onda entre 390 nm e 700 nm, que corresponde ao comprimento de onda da luz visível;
- Mínima absorção dos fótons incidentes em partes da célula diferentes da camada absorvedora (substrato, contato frontal e semicondutor tipo p);
- Mínima recombinação dos portadores fotogerados;
- Máxima coleta no contato frontal dos elétrons fotogerados na camada absorvedora;
- Máxima coleta no contato de fundo dos buracos fotogerados na camada absorvedora;

As condições acima determinam várias características de produção da célula, como materiais usados, tipos de deposição e tipos de processamento antes, durante e depois das deposições, condições estas que vêm sendo alvo de estudo em diversas instituições acadêmicas e industriais.

2.2.3 PARÂMETROS DE UMA CÉLULA SOLAR

Quando a célula não está iluminada, ou seja, quando a radiação solar não está incidindo na célula, a célula solar tem o comportamento da relação entre a densidade de corrente (J) e a tensão (V) mostrado na curva (a) da FIG. 2.8. Esta curva mostra que a densidade de corrente no escuro é muito baixa quando a célula se encontra polarizada inversamente ($V < 0$). Esta densidade de corrente é chamada de densidade de corrente inversa de saturação (J_{IS}). Quando ocorre a aplicação da polarização direta ($V > 0$) a densidade de corrente inicialmente continua baixa, porém aumenta de forma acentuada a partir de certo valor de tensão. A curva (b) da FIG. 2.8 mostra o comportamento da célula solar iluminada. A curva (b) mostra que a presença de luz incidente na célula solar faz com que a densidade de corrente na polarização inversa aumente (em módulo) de um valor igual a J_{FG} , chamada de densidade de corrente fotogerada. A densidade de corrente na ausência de polarização ($V = 0$) é chamada de densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}). Com o aumento da polarização direta ($V > 0$) a densidade de corrente aumenta de forma acentuada. A tensão de polarização quando a densidade de corrente é nula é chamada de tensão de circuito aberto (V_{OC}) (BUBE e FAHRENBRUCH, 1983).

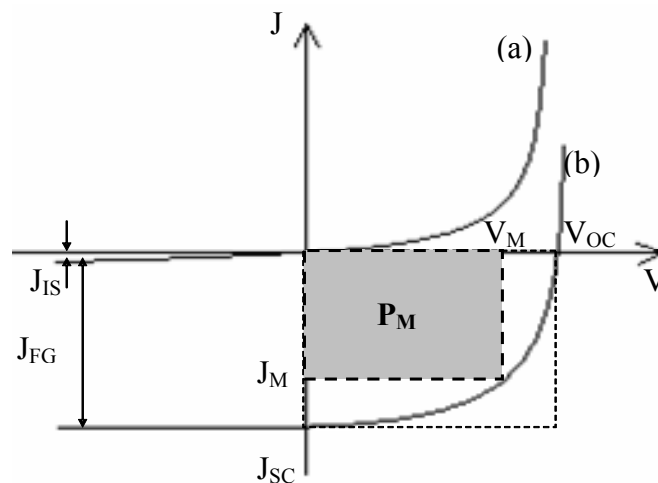


FIG. 2.8 Curvas da célula solar a) No escuro e b) iluminada

A densidade de potência máxima (P_M) da célula solar é definida como sendo o maior produto entre a densidade de corrente e a tensão aplicada. Este valor corresponde à área do quadrilátero cinza da FIG. 2.8. A densidade de corrente e a tensão neste ponto são chamadas de J_M e V_M , respectivamente. O quadrilátero cinza indica qual deveria ser a forma da curva

JxV da célula solar no quarto quadrante para se obter 100% de eficiência na conversão fotovoltaica.

A relação entre a área do quadrilátero formado por J_{SC} e V_{OC} e a densidade de potência máxima obtida na célula (P_M) fornece um parâmetro conhecido como fator de preenchimento (Fill Factor-FF), conforme mostrado na EQ. 2.3.

$$FF = \frac{J_{SC} V_{OC}}{P_M} \quad \text{EQ. 2.3}$$

A densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}) é obtida diretamente da curva (b) da FIG. 2.8, conforme mostrado na EQ. 2.4.

$$J_{SC} = -|J_{IS} + J_{FG}| \quad \text{EQ. 2.4}$$

A tensão de circuito aberto (V_{OC}) é obtida pela relação da EQ. 2.5 (BUBE e FAHRENBRUCH, 1983).

$$V_{OC} = V \ln \left(\frac{|J_{SC}|}{J_{IS}} + 1 \right) \quad \text{EQ. 2.5}$$

Através dos parâmetros citados nas EQ. 2,3, EQ. 2,4 e EQ. 2.5 é possível obter o valor da eficiência (η) da célula solar através da EQ. 2.6,

$$\eta = \frac{FF J_{sc} V_{oc}}{P_s} \quad \text{EQ. 2.6}$$

O termo P_s da EQ. 2.6 é a densidade de potência da radiação luminosa incidente na célula solar. Este termo foi definido na seção 2.1 e tem o valor de 1 kW/m^2 , considerando massa de ar de AM1.5 e temperatura de 25°C (KAZMERSKI, 1997).

A corrente total fornecida pela célula pode ser calculada através da EQ. 2.7 (BUBE e FAHRENBRUCH, 1983).

$$J = J_{FG} - J_{IS} \left[\exp \left(\frac{qV}{AkT} \right) - 1 \right] \quad \text{EQ. 2.7}$$

onde A = Constante do diodo

T = Temperatura de operação da célula, em kelvin

q = Carga elementar do elétron

k = Constante de Boltzmann

V = Tensão aplicada à célula

A EQ. 2.7 apenas pode ser usada no caso de células ideais, pois células reais apresentam efeitos de resistência em série (R_S) e de resistência em paralelo (R_P) que afetam negativamente a densidade de corrente J (SIVARAMAN, 2003).

A resistência em paralelo (R_P) se deve a caminhos de menor resistência como canais ou contornos de grão onde houve difusão do material condutor dos contatos. Este efeito causa uma fuga de corrente por caminhos alternativos dentro da célula que podem até mesmo causar um curto-circuito na célula.

A resistência em série (R_S) se deve à presença de regiões de alta resistência na célula. Regiões de alta resistência podem ser causadas, por exemplo, por áreas com defeitos nas camadas da célula e nas interfaces entre as camadas, por quedas de tensão nas zonas neutras e pela presença de óxidos.

Considerando estes efeitos resistivos presente na célula solar real, a densidade de corrente J passa a ser dada pela EQ. 2.8 e seu circuito equivalente está representado na FIG. 2.9.

$$J = J_L - J_0 \left(e^{\frac{q(V - R_S J)}{A k T}} - 1 \right) - \frac{V - R_S J}{R_P} \quad \text{EQ. 2.8}$$

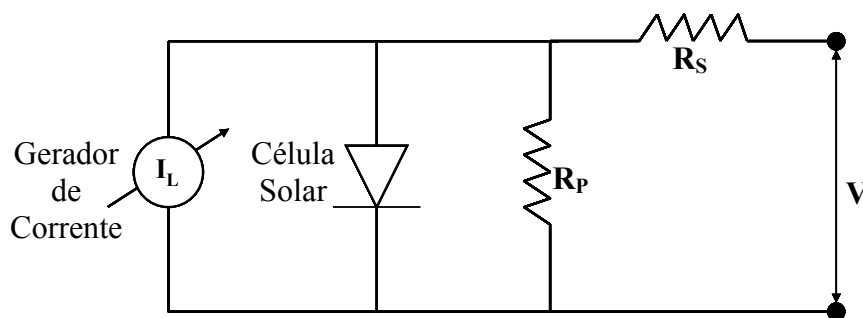


FIG. 2.9 Circuito equivalente de uma célula solar real

A FIG. 2.9 mostra que para que a densidade de corrente J seja máxima, R_S deve ser mínimo e R_P deve ser máximo. Esta conclusão também pode ser obtida pela análise da EQ. 2.8, onde a presença de R_S e R_P no segundo termo diminuem o valor de J . A R_S também está presente na exponencial do primeiro termo da EQ. 2.8. Este fato faz com que a influência de

R_S seja muito maior na diminuição de J do que a influência de R_P , que se encontra apenas no denominador do segundo termo.

A FIG. 2.10 mostra curvas $J \times V$ da célula solar considerando os efeitos de R_S (FIG. 2.10a) e de R_P (FIG. 2.10b) (DEMTSU, 2006). A FIG. 2.10a e a FIG. 2.10b mostram que as presenças de R_S e/ou de R_P não afetam de forma significativa os valores de J_{SC} e de V_{OC} , mas afetam a forma da curva.

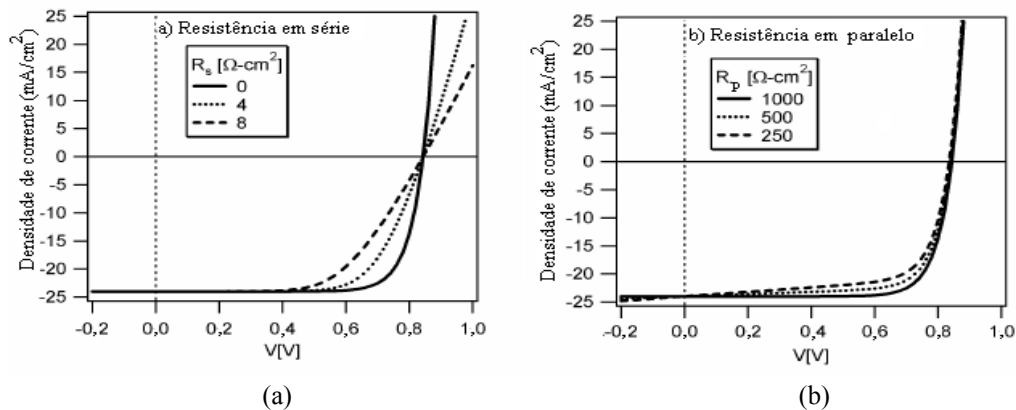


FIG. 2.10 Efeito resistivos a) em série e b) em paralelo nas curvas $J \times V$ (DEMTSU, 2006)

Tanto R_S quanto R_P diminuem o fator de preenchimento (FF) da célula solar diminuindo sua eficiência, mas os gráficos da FIG. 2.10 demonstram que a influência de R_S é muito mais significativa do que a influência de R_P . Efeitos não ôhmicos no contato de fundo da célula solar causam grande aumento no valor de R_S e serão discutidos adiante (SITES e PAN, 2007), pois este é um dos principais assuntos nesta dissertação.

2.3 CÉLULA SOLAR DE CdS/CdTe

Como mencionado anteriormente, um dos tipos de células solares que tem despertado interesse na área acadêmica e industrial é a célula solar de CdS/CdTe e sua configuração mais utilizada está mostrada na FIG. 2.11.

O interesse na produção de células solares de CdS/CdTe é consequência da eficiência teórica de cerca de 29,7% prevista para este tipo de célula (CHOPRA, PAULSON e DUTTA, 2004). Em laboratório, até o momento, já foram produzidas células solares de CdS/CdTe com

eficiência de 16,5%, um valor considerado bastante promissor para células solares (WU, 2004). O grupo de pesquisa de James Sites da Universidade do Colorado tem realizado simulações onde conseguem obter células solares de CdS/CdTe com eficiência de até 22% alterando o nível de dopagem do CdTe (SITES e PAN, 2007).

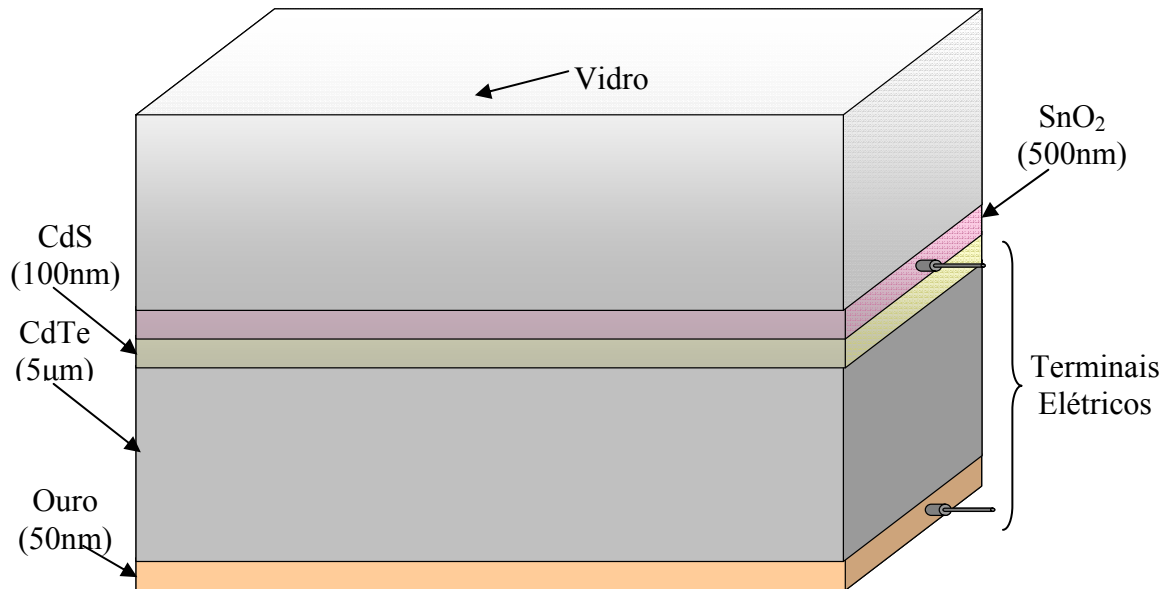


FIG. 2.11 Diagrama esquemático de uma célula solar de CdS/CdTe

2.3.1 SUBSTRATO DE VIDRO

O substrato é o elemento de proteção e sustentação mecânica da célula, onde as demais camadas da célula serão depositadas. Geralmente, os processos de deposição de filmes finos envolvem temperaturas de centenas de graus celsius em pressões que podem variar do baixo ao alto vácuo, gerando a necessidade de que o substrato seja capaz de suportar tais temperaturas e pressões sem difundir impurezas para as demais camadas da célula solar. Além disso, como está localizado na parte frontal da célula, o substrato deve ser o mais transparente possível para radiações eletromagnéticas com comprimento de onda na faixa do visível.

Geralmente é utilizado o vidro Corning 7059 como substrato, com cerca de 2 mm de espessura, devido ao custo e à capacidade de satisfazer as condições anteriormente citadas

(ROSE, HASOON, ALBIN, RIBELIN, LI, MAHATHONGDY, GESSERT e SHELDON, 1999).

2.3.2 CONTATO FRONTAL - TCO

O contato frontal, assim como o substrato, deve ser o mais transparente possível na faixa do espectro visível. Esta camada também constitui um dos contatos elétricos da célula solar, onde os elétrons foto-gerados serão coletados e transmitidos para o circuito externo à célula solar, o que impõe que esta camada possua a menor resistividade elétrica possível.

Os materiais mais usados como contato frontal para célula de CdS/CdTe são chamados de óxidos transparentes condutivos (TCO), tais como o SnO₂, SnO₂:F ou o In₂O₃:Sn (ITO). Entre estes o que mais se destaca é o SnO₂, devido a sua estabilidade natural em altas temperaturas.

O SnO₂ é um semicondutor tipo n com banda proibida de 3,5 eV, estrutura cristalina tetragonal e é depositado no substrato de vidro até uma espessura de cerca de 700 nm (ROSE, HASOON, ALBIN, RIBELIN, LI, MAHATHONGDY, GESSERT e SHELDON, 1999). A condutividade do SnO₂ pode ser alterada com sua dopagem, sendo que dopagens com flúor produzem filmes com resistência elétrica de folha menor do que 10 Ω/□, capazes de transmitir mais de 80% da luz visível incidente (KAZMERSKI, 1997). Entre as técnicas de deposição usadas nesta camada estão a pirólise por spray, a pulverização catódica (sputtering) e a deposição química a vapor por metal orgânico (Metal Organic Chemical Vapor Deposition-MOCVD) (RAMALINGAM, 2004).

2.3.3 CAMADA DE JANELA - CdS

Esta camada é a camada n da junção da célula solar e também deve permitir que a luz a atravesse com um mínimo de absorção. Para facilitar a transmissão dos fótons para a camada absorvedora, esta camada tem uma espessura da ordem de 100 nm (SIVARAMAN, 2003).

O CdS é um semicondutor tipo n com banda de energia proibida de 2,4 eV (SIVARAMAN, 2003) não sendo capaz de transmitir todo o espectro visível para o CdTe,

entretanto possui afinidade estrutural com o CdTe que contribui para o aumento da eficiência da célula solar, justificando seu uso.

A camada de CdS é tipicamente depositada por banho químico (CBD) (OLIVA, CASTRO, SOLIS, VÍTOR, QUINTANA e PEÑA, 2003) ou por sublimação em espaço reduzido (CSS) (MOUTINHO, ALBIN, YAN, DHERE, LI, PERKINS, JIANG, TO e AL-JASSIM, 2003).

2.3.4 CAMADA ABSORVEDORA - CdTe

Esta camada é a camada p da célula solar, sendo responsável por absorver a maior parte da luz incidente na célula e gerar pares elétron-buraco. Esta camada deve possuir um alto coeficiente de absorção para a radiação eletromagnética correspondente ao espectro visível.

O CdTe é um semiconductor tipo p com energia de banda proibida direta (E_g) de aproximadamente 1,4 eV e possui coeficiente de absorção para o espectro visível de 10^4 cm^{-1} (BONNET, 2000). Estas propriedades possibilitam que o CdTe absorva cerca de 90% da luz incidente antes que a mesma alcance mais de 1 μm de profundidade na camada (BONNET, 2000).

A camada tem espessura típica entre 5 μm e 10 μm (ROSE, HASOON, ALBIN, RIBELIN, LI, MAHATHONGDY, GESSERT e SHELDON, 1999) e as deposições são feitas por “magnetron sputtering” (GUPTA, PARIKH e COMPAAN, 2006) ou por CSS (FENG, WU, LEI, LI, CAI, CAI, ZHANG, LUO, LI e ZHENG, 2007) entre outras técnicas (REYNOSO, 2007).

2.3.5 CONTATO DE FUNDO

O contato de fundo da célula é a camada responsável por coletar os buracos fotogerados na camada absorvedora e transmiti-los para o circuito externo à célula solar, completando o circuito elétrico. O contato de fundo deve apresentar baixa resistividade elétrica e resposta ôhmica quando em contato com o CdTe. Geralmente esta camada é constituída de pasta de

grafite ou filme fino de algum material metálico como ouro, prata, alumínio, cobre, entre outros (FENG, WU, LEI, LI, CAI, CAI, ZHANG, LUO, LI e ZHENG, 2007).

A interação da camada absorvedora de CdTe, que é um semicondutor tipo p, com o condutor metálico do contato de fundo gera um efeito de barreira de potencial conhecido como barreira Schottky. Esta barreira dificulta a transmissão dos buracos foto gerados na camada absorvedora para o metal de contato de fundo, diminuindo a eficiência da célula (GESSERT, ASHER, JOHNSTON, YOUNG, DIPPO e CORWINE, 2007), e será explicada de forma mais detalhada no item 2.4.

As junções semicondutor/metal podem se comportar como contato ôhmico (relação $I \times V$ linear) ou como contato retificador dependendo dos materiais envolvidos na junção e do nível de dopagem do semicondutor (SITES e PAN, 2007). No caso da célula solar de CdS/CdTe estamos nos referindo à junção do CdTe, que nesta estrutura é um semicondutor tipo p, com o metal usado no contato de fundo.

A diferença entre o nível de energia do vácuo e o nível de energia de Fermi é chamada de função trabalho do material. A função trabalho de um material depende apenas do tipo de material e do nível de dopagem (no caso de semicondutores), e seu valor é de fundamental importância no comportamento resistivo de uma junção semicondutor/metal, pois dependendo da relação entre a função trabalho do semicondutor e a função trabalho do metal a junção pode se comportar de maneira ôhmica ou retificadora, conforme será mostrado a seguir.

A FIG. 2.12 mostra a configuração das bandas de energia da junção semicondutor p/metal no momento de contato entre os dois materiais. A energia representada por E_0 é chamada de nível de energia do vácuo e corresponde à energia mínima de um elétron livre na superfície do material.

Como os elétrons não preenchem todos os estados possíveis da banda de valência do metal, a condução elétrica ocorre nesta banda e o nível de Fermi (E_{FM}) está localizado sobre ela. Por outro lado a função trabalho do CdTe, Φ_S , é igual a 5,33 eV (SPÄTH, FRITSCHKE, SÄUBERLICH, KLEIN e JAEGERMANN, 2005) e a função trabalho da maioria dos metais Φ_M é inferior a este valor, conforme mostrado na TAB. 2.1 (DEMTSU, 2006).

Quando o CdTe é posto em contato com o metal, os elétrons do metal não têm energia suficiente para atingir a banda de condução (E_C) do CdTe, mas alguns deles são transferidos para a banda de valência (E_V) do semicondutor.

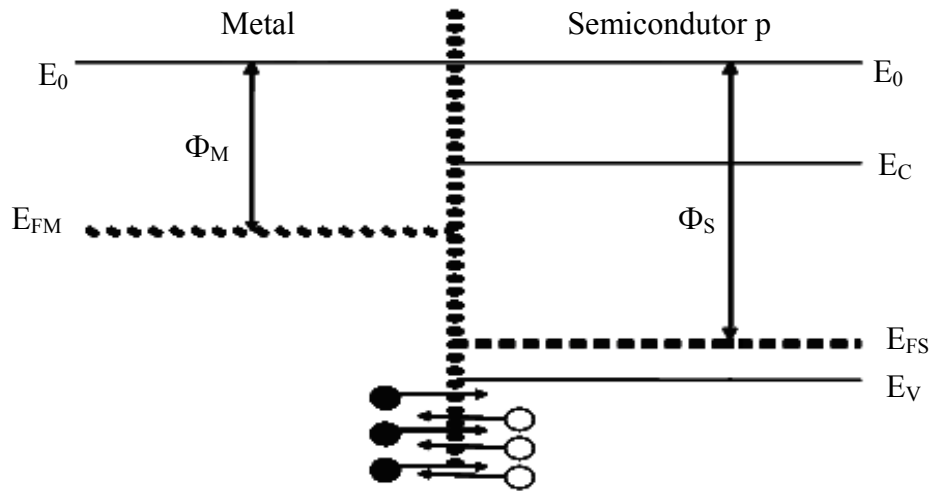


FIG. 2.12 Junção semicondutor p/Metal imediatamente após o contato

TAB. 2.1 Função trabalho de diversos metais (DEMTSU, 2006)

Metal	ϕ_M (eV)	Metal	ϕ_M (eV)
Ag	4,26	Ni	5,15
Al	4,28	Pd	5,12
Au	5,10	Pt	5,65
Cu	4,65	Sb	4,55
Cr	4,50	Te	4,95
In	4,12	Ti	4,33
Mo	4,60	V	4,30

Com isso, a densidade de buracos na banda de valência do CdTe diminui, fazendo com que o nível da energia de Fermi do semicondutor (E_{FS}) aumente até que o mesmo alcance o mesmo valor de energia do nível de Fermi do metal, em um comportamento análogo ao descrito na seção 2.2.1. Devido à alta densidade de elétrons livres no metal o seu nível de Fermi (E_{FM}) permanece inalterado.

A FIG. 2.13 mostra a configuração de bandas de energia da junção semicondutor p/metal após o sistema atingir o equilíbrio térmico. É possível notar que o aumento dos níveis de energia do CdTe, devido à diminuição da densidade de buracos na banda de valência, cria

uma barreira de potencial entre o CdTe e o metal do contato de fundo que dificulta a difusão dos elétrons do metal para o semiconductor. Esta barreira formada na junção semiconductor p/metal é denominada barreira Schottky, por ter sido analisada por Walter Schottky em 1938.

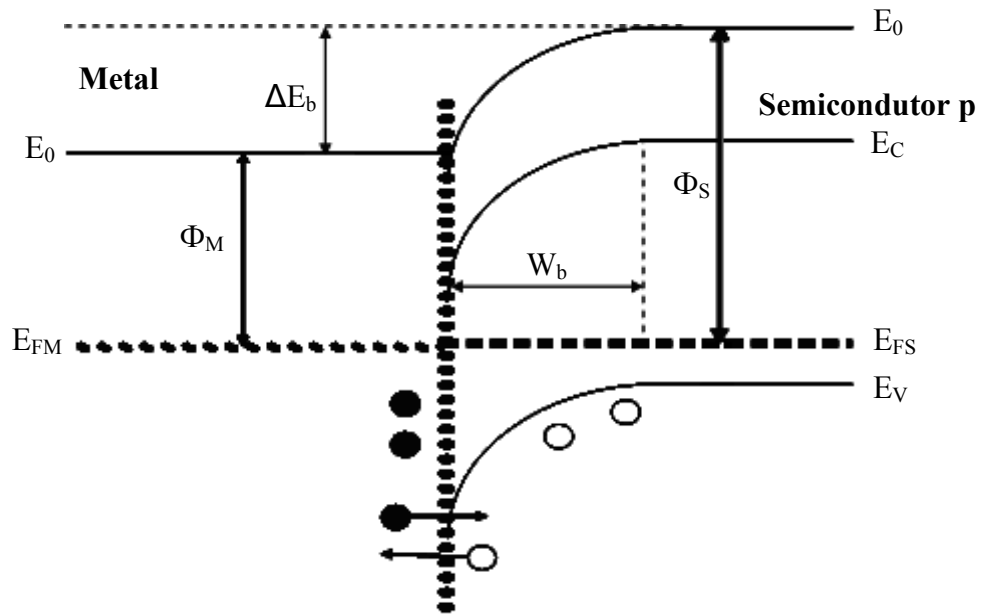


FIG. 2.13 Barreira Schottky formada na junção semiconductor p/metal

Quanto maiores forem a largura (W_b) e a altura (ΔE_b) da barreira Schottky menor será a corrente de portadores na região de junção semiconductor p/metal, o que caracteriza um aumento na resistência elétrica nesta área. No caso da célula solar de CdS/CdTe, além de aumentar a resistência na região de junção CdTe/metal, a barreira Schottky também atua na corrente de portadores como um diodo retificador, alterando a curva $J \times V$ na região de polarização direta ($V > 0$), conforme mostrado na FIG. 2.14.

A região alterada da curva $J \times V$ é chamada de “roll-over” e constitui um indicativo da presença de efeitos retificadores na célula solar (DEMTSU, 2006).

O efeito retificador da barreira Schottky diminui a eficiência da célula solar sendo necessário compreender suas características, como largura (W_b) e altura (ΔE_b), a fim de buscar estratégias para evitá-lo ou minimizá-lo. Estas duas características podem ser determinadas teoricamente conforme será mostrado a seguir no item 2.4 (SITES e PAN, 2007).

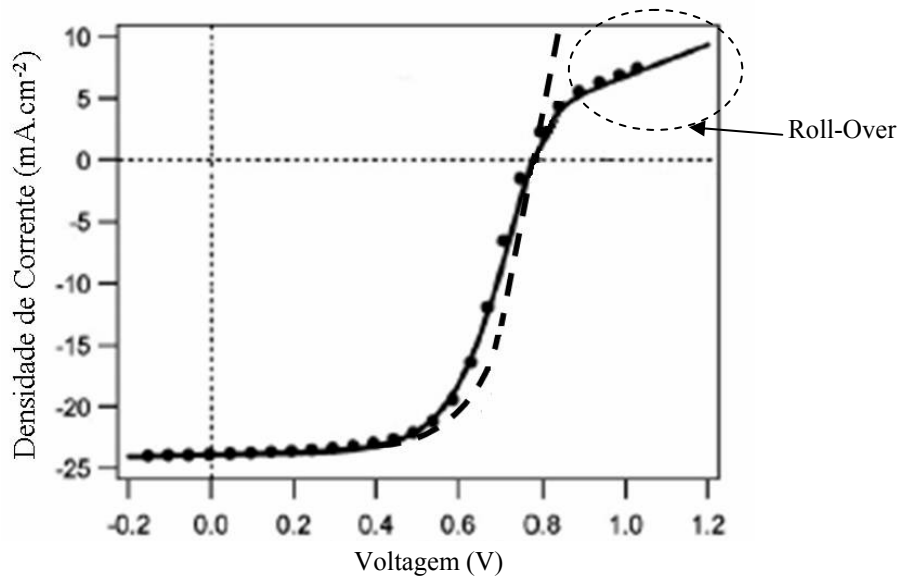


FIG. 2.14 Curva JxV de uma célula solar iluminada com efeito retificador (SITES e PAN, 2007).

2.4 CÁLCULO DA LARGURA E DA ALTURA DA BARREIRA SCHOTTKY

No equilíbrio térmico, a densidade de cargas na região de barreira é constante e igual a $-qN_A$, onde q é a carga fundamental do elétron e N_A é a densidade de aceitadores polarizados na região de barreira da camada de CdTe. Considerando x como sendo a posição dentro da barreira Schottky, onde $x = 0$ corresponde a interface CdTe/metal e $x = W_b$ corresponde ao ponto onde acaba a barreira Schottky, podemos calcular o campo elétrico na região de barreira, $\epsilon(x)$, usando a lei de Gauss da eletricidade, conforme mostrado na EQ. 2.9, onde ϵ_s é a permissividade elétrica do CdTe.

$$\epsilon(x) = \int \left(\frac{-qN_A}{\epsilon_s} \right) dx = \frac{-qN_A x}{\epsilon_s} + C_1 \quad \text{EQ. 2.9}$$

Na borda da barreira ($x = W_b$), o campo elétrico é nulo, ou seja, $\epsilon(W_b) = 0$. A partir desta condição pode-se obter o valor da constante de integração C_1 .

$$C_1 = \frac{qN_A W_b}{\epsilon_s} \quad \text{EQ. 2.10}$$

Substituindo C_1 na EQ. 2.9 obtém-se o campo elétrico em função da largura da barreira, W_b , e da posição x .

$$\epsilon(x) = \frac{-qN_A x}{\epsilon_s} + \frac{qN_A W_b}{\epsilon_s} = \frac{qN_A (W_b - x)}{\epsilon_s} \quad \text{EQ. 2.11}$$

Integrando o campo elétrico mostrado na EQ. 2.11 é possível determinar a variação do potencial elétrico, $V(x)$, dentro da barreira Schottky, em função de x e W_b .

$$V(x) = -\int \epsilon(x) dx = -\int \left(\frac{qN_A (W_b - x)}{\epsilon_s} \right) dx \quad \text{EQ. 2.12}$$

$$V(x) = \frac{-qN_A}{\epsilon_s} \left(W_b x - \frac{x^2}{2} \right) + C_2 \quad \text{EQ. 2.13}$$

Na borda da barreira ($x = W_b$), o potencial elétrico também é nulo, ou seja, $V(W_b) = 0$. A partir desta condição podemos obter o valor da constante de integração C_2 .

$$C_2 = \frac{qN_A W_b^2}{2\epsilon_s} \quad \text{EQ. 2.14}$$

Substituindo C_2 na EQ. 2.13, obtemos o potencial elétrico em função da largura da barreira (W_b) e da posição x .

$$V(x) = \frac{-qN_A}{\epsilon_s} \left(W_b x - \frac{x^2}{2} \right) + \frac{qN_A W_b^2}{2\epsilon_s} \quad \text{EQ. 2.15}$$

$$V(x) = \frac{qN_A}{\epsilon_s} \left(\frac{x^2}{2} - W_b x + \frac{W_b^2}{2} \right) \quad \text{EQ. 2.16}$$

$$V(x) = \frac{qN_A}{2\epsilon_s} (W_b - x)^2 \quad \text{EQ. 2.17}$$

O potencial elétrico na região de interface CdTe/metal, $V(0)$, é o valor máximo de potencial da barreira Schottky (V_b) e pode ser determinado através da EQ. 2.17.

$$V_b = V(0) = \frac{qN_A W_b^2}{2\epsilon_s} \quad \text{EQ. 2.18}$$

A EQ. 2.18 permite obter o valor da largura da barreira de potencial (W_B) em função de V_b .

$$W_b = \sqrt{\frac{2\epsilon_s V_b}{qN_A}} \quad \text{EQ. 2.19}$$

A energia da barreira Schottky ($E(x)$) pode ser calculada pelo produto entre $V(x)$ e a carga ($-q$).

$$E(x) = -qV(x) = \frac{-q^2 N_A}{2\epsilon_s} (W_b - x)^2 \quad \text{EQ. 2.20}$$

Através da EQ. 2.20 é possível determinar o valor da energia na interface CdTe/metal, $E(0)$.

$$E(0) = -qV(x) = \frac{-q^2 N_A W_b^2}{2\epsilon_s} \quad \text{EQ. 2.21}$$

Considerando o nível de energia do nível superior da banda de valência (E_v), após o equilíbrio térmico, como sendo o nível de referência ($E_v = 0 \rightarrow E(W_b) = 0$), pode-se calcular quanto a energia da banda de valência variou (ΔE_b) dentro da barreira Schottky, uma vez que $\Delta E_b = E(W_b) - E(0)$.

$$\Delta E_b = \frac{q^2 N_A W_b^2}{2\epsilon_s} \quad \text{EQ. 2.22}$$

A configuração de energia da FIG. 2.13 mostra que o valor da altura da barreira Schottky (ΔE_b) também pode ser calculado em através das funções trabalho do metal (Φ_M) e do CdTe (Φ_S).

$$\Delta E_b = \phi_s - \phi_M \quad \text{EQ. 2.23}$$

Comparando a EQ. 2.22 com a EQ. 2.23 obtemos o valor da largura da barreira Schottky W_b , em função de N_A , q , ϵ_s , Φ_S e Φ_M .

$$W_b = \sqrt{\frac{2\epsilon_s(\phi_s - \phi_M)}{q^2 N_A}} \quad \text{EQ. 2.24}$$

Usando a EQ. 2.11, a EQ. 2.17 e a EQ. 2.20 foram construídos os gráficos de $\epsilon(x)$, $V(x)$ e $E(x)$, respectivamente, conforme mostrado na FIG. 2.15.

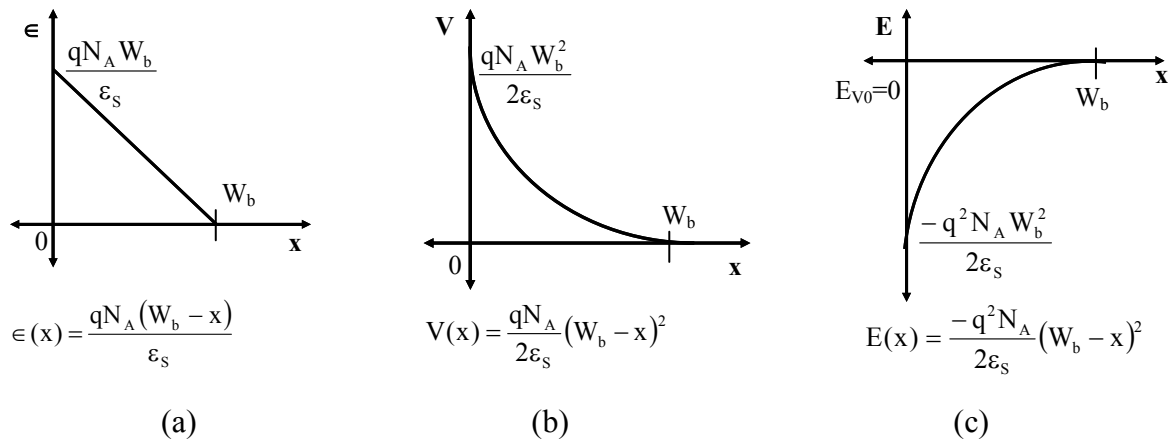


FIG. 2.15 Barreira Schottky: a) campo elétrico; b) potencial elétrico e c) energia

Na FIG. 2.15c, E_{V0} é o nível superior da banda de valência do CdTe fora da barreira Schottky e foi considerado como referencial. A função trabalho do metal (Φ_M) é uma constante do material, mas a função trabalho do CdTe, assim como para todos os semicondutores, depende da densidade de átomos ionizados na região de junção CdTe/Metal (N_A) através da EQ. 2.25 (SWART, 2006).

$$\Phi_s = \chi + \left[\frac{E_g}{2} + KT \ln \left(\frac{N_A}{n_i} \right) \right] \quad \text{EQ. 2.25}$$

O termo χ é chamado de afinidade eletrônica do material, definido como a energia necessária para elevar o elétron do nível inferior da banda de condução para o nível de energia do vácuo. Seu valor depende apenas do material.

Substituindo a EQ. 2.25 na EQ. 2.24 temos a EQ. 2.26 :

$$W_b = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s}{q^2 N_A} \left\{ \chi + \left[\frac{E_g}{2} + KT \ln \left(\frac{N_A}{n_i} \right) \right] - \Phi_M \right\}} \quad \text{EQ. 2.26}$$

Devido aos efeitos negativos da barreira Schottky sobre a eficiência da célula solar de CdS/CdTe, vários grupos de pesquisa vêm estudando formas de eliminá-lo ou minimizá-lo.

Inicialmente foram realizadas tentativas de usar um metal com função trabalho maior que a função trabalho do CdTe. Porém, conforme mostrado na TAB. 2.1 (DEMTSU, 2006), todos os metais possuem função trabalho inferior à função trabalho do CdTe, sendo que os metais que possuem valores mais próximos são metais caros, como o ouro e a platina, que aumentariam o custo de produção da célula solar.

É possível perceber pela EQ. 2.26 que, considerando que a temperatura se mantenha constante, todos os parâmetros que afetam o valor de W_b são dependentes apenas dos materiais envolvidos.

Uma segunda linha de ação envolve o nível de dopagem do CdTe.

Analisando a dependência de W_b com N_A nota-se que o aumento da dopagem do CdTe causa uma diminuição da largura da barreira Schottky (FENG, WU, LEI, LI, CAI, ZHANG, LUO, LI e ZHENG, 2007). Entretanto, foi verificado que para alterar a largura da barreira Schottky de modo a aumentar de forma mínima a probabilidade de travessia dos portadores de carga, seria necessário elevar a dopagem do CdTe de 10^{14} cm^{-3} para 10^{18} cm^{-3} (DEMTSU, 2006). Tal nível de dopagem no CdTe é muito difícil de ser obtido, além de causar instabilidade no funcionamento da célula (DOBSON, FISHER, HODES e CAHEN, 2000).

Alguns grupos de pesquisa realizaram modificações estruturais na camada superficial do CdTe nas proximidades da interface CdTe/metálico, a fim de diminuir a resistência de contato (R_C); entretanto, tais modificações reduziram R_C até um valor mínimo de $1,0 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Como o

valor máximo de R_C para que a célula solar opere de forma eficiente é de $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$, essa linha de ação se mostrou insatisfatória (RIOUX, NILES e HÖCHST, 1993).

Outra medida proposta para lidar com o problema da barreira Schottky é a inserção de uma camada entre o CdTe e o metal do contato de fundo de um material capaz de minimizar os efeitos da barreira Schottky (DE MELO, LARRAMENDI, DUART, VÉLEZ, STANGL e SITTE, 2007). Esta camada intermediária deve possuir as seguintes características:

- Ser um semicondutor com baixa resistência interfacial tanto com o CdTe quanto com o metal do contato de fundo.
- Interagir com o metal do contato de fundo de modo a minimizar os efeitos da barreira Schottky, facilitando a passagem da corrente de buracos foto gerados para o contato de fundo.

Alguns materiais foram estudados com essa finalidade, tais como o telureto de mercúrio (HgTe) e o telureto de chumbo (PbTe), mas sem resultados satisfatórios. A razão disso é o fato destes materiais serem naturalmente degenerados (nível de dopagem maior do que 10^{20} cm^{-3}) o que resulta em uma instabilidade da célula. Materiais como o Pb e Hg possuem alto nível de toxicidade, o que aumenta o custo de produção de células solares devido aos cuidados ambientais (GESSERT, ASHER, JOHNSTON, YOUNG, DIPPO e CORWINE, 2007). Um material que tem mostrado resultados satisfatórios é o telureto de zinco (ZnTe), que será discutido a seguir (GESSERT, ASHER, JOHNSTON, YOUNG e CORWINE, 2007).

2.5 CÉLULA SOLAR DE CdS/CdTe/ZnTe

O telureto de zinco é normalmente um semicondutor tipo p com uma banda proibida (Energy gap- E_g) de aproximadamente 2,3 eV (RIOUX, NILES e HÖCHST, 1993). Por ser um semicondutor, o ZnTe também gera o efeito de barreira Schottky na interface com o metal do contato de fundo. Porém, a função trabalho do ZnTe ($\Phi_{\text{ZnTe}} = 5,03 \text{ eV}$) é menor do que a função trabalho do CdTe ($\Phi_{\text{CdTe}} = 5,33 \text{ eV}$) (SPÄTH, FRITSCH, SÄUBERLICH, KLEIN e JAEGERMANN, 2005), conforme mostrado na FIG. 2.16.

Outra característica favorável ao uso do ZnTe como camada intermediária entre o CdTe e o metal de contato de fundo é o fato de o nível de dopagem do ZnTe ser maior do que o do CdTe, fazendo com que a largura da barreira Schottky seja menor do que no caso da interação CdTe/metal (AMIN, 2007).

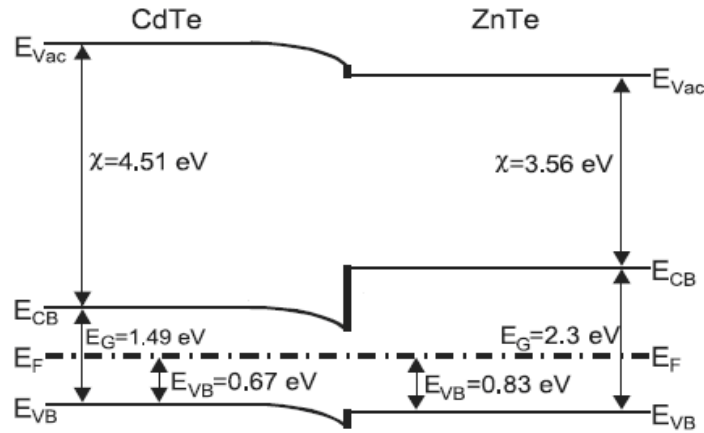


FIG. 2.16 Diagrama de energia da junção CdTe/ZnTe (SPÄTH, FRITSCH, SÄUBERLICH, KLEIN e JAEGERMANN, 2005)

A FIG. 2.17 mostra que a combinação destas propriedades do ZnTe produz uma barreira Schottky com características que aumentam a probabilidade de travessia por parte dos portadores de carga, mesmo sem possuírem energia suficiente para isso. Este efeito é conhecido como tunelamento ou efeito túnel.

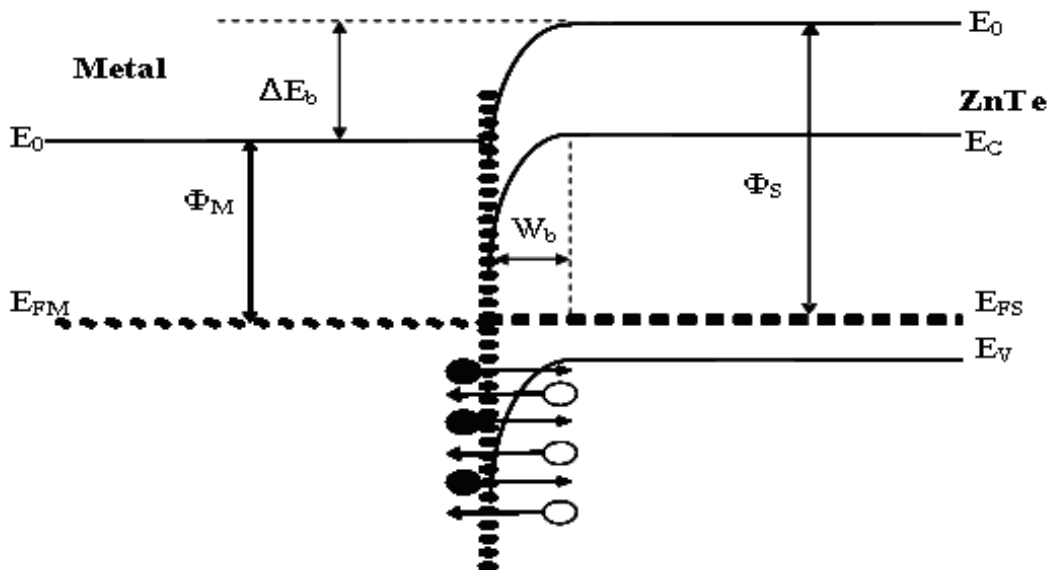


FIG. 2.17 Diagrama de bandas de energia da junção ZnTe/Metal

O efeito túnel ocorre porque, do ponto de vista quântico, o elétron pode se comportar tanto como partícula quanto como onda. Para lidar com o problema da barreira de potencial de amplitude V e largura L , o elétron é descrito como uma onda de matéria representada por autofunções que são soluções da equação de Schrödinger com condições de contorno $x = 0$ e $x = L$. A partir destas soluções, é atribuída ao elétron uma probabilidade de reflexão P_R e uma probabilidade de transmissão P_T que o elétron seja refletido ou transmitido pela barreira de potencial, respectivamente.

A FIG. 2.18 mostra o diagrama de energia de uma barreira de potencial com altura V , espessura L e um elétron que se aproxima da barreira pela esquerda com energia E . O elétron tem a probabilidade P_R de ser refletido na barreira e probabilidade P_T de ser transmitido através dela, via tunelamento (SENA, OLIVEIRA E JÚNIOR, 2005).

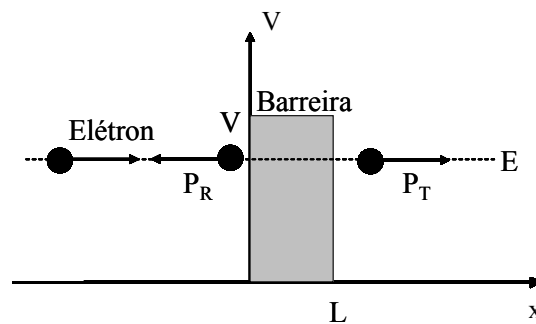


FIG. 2.18 Probabilidade de transmissão (P_T) ou reflexão (P_R) do elétron na barreira

A probabilidade de transmissão P_T do elétron através da barreira de potencial pode ser calculada usando a EQ. 2.27 (MARLLETA, 1996).

$$P_T = \exp\left(-2L\sqrt{\frac{8\pi^2m}{h^2}(V-E)}\right) \quad \text{EQ. 2.27}$$

onde L = Largura da barreira de potencial

V = Amplitude da barreira de potencial

E = Energia do elétron

h = Constante de Planck

m = Massa do elétron

A FIG. 2.19 mostra a curva da densidade de probabilidade de encontrar o elétron na posição x .

No lado esquerdo da barreira há uma onda de probabilidade incidente que se desloca para direita e uma onda refletida (menos intensa) que se move para esquerda. Estas duas ondas interferem e produzem a figura de interferência mostrada na região $x < 0$ da FIG. 2.19 (SENA, OLIVEIRA e JÚNIOR, 2005).

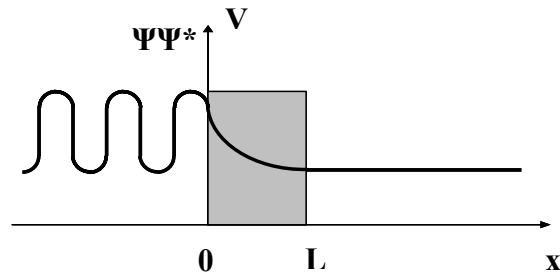


FIG. 2.19 Gráfico da Probabilidade do elétron atravessar a barreira de potencial

Dentro da barreira ($0 > x > L$) a densidade de probabilidade diminui exponencialmente. No lado direito da barreira ($x > L$) só temos uma onda que avança para a direita com uma amplitude reduzida, porém constante. Se a densidade de probabilidade no lado direito da barreira não é nula, há uma probabilidade não nula do elétron atravessá-la.

A FIG. 2.20 mostra o diagrama esquemático das bandas de energia do sistema CdTe/ZnTe/metal. Neste diagrama é possível perceber que a camada intermediária de ZnTe aumenta a densidade de corrente de elétrons que chegam na banda de valência do CdTe, aumentando a densidade de corrente de buracos que chegam ao contato de fundo. Como consequência, ocorre uma diminuição da resistência de contato e aumento da eficiência da célula solar (RIOUX, NILES e HÖCHST, 1993).

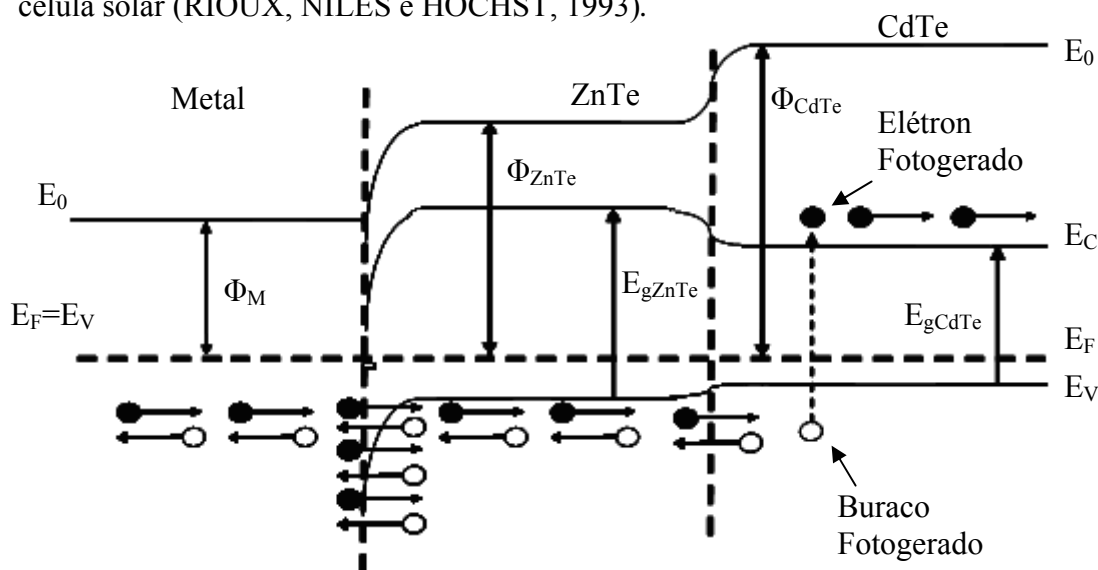


FIG. 2.20 Diagrama das bandas de energia da estrutura CdTe/ZnTe/metal

A camada de ZnTe como depositado possui alta resistividade ($>10^6 \Omega \cdot \text{cm}$) (AQILI, MAQSSOD e ALI, 2002)), o que afeta de forma negativa a eficiência da célula solar. Em virtude deste fato, alguns grupos de pesquisa vêm realizando estudos nos quais tratamentos térmicos, químicos ou termoquímicos pós deposição são realizados com o objetivo de diminuir a resistência do ZnTe.

A FIG. 2.21 mostra o esquema de uma célula solar de CdS/CdTe/ZnTe. A camada de ZnTe tem espessura típica entre 200 nm e 500 nm (AMIN, SOPIANB e KONAGAIC, 2007) e pode ser depositada por CSS (MAQSSOD e SHAFIQUE, 2004), sputtering, CVD, deposição eletroquímica (ISHIZAKI, OHTOMO e FUWA, 2004) entre outras técnicas. Neste trabalho, apenas a técnica de deposição CSS será abordada com detalhes.

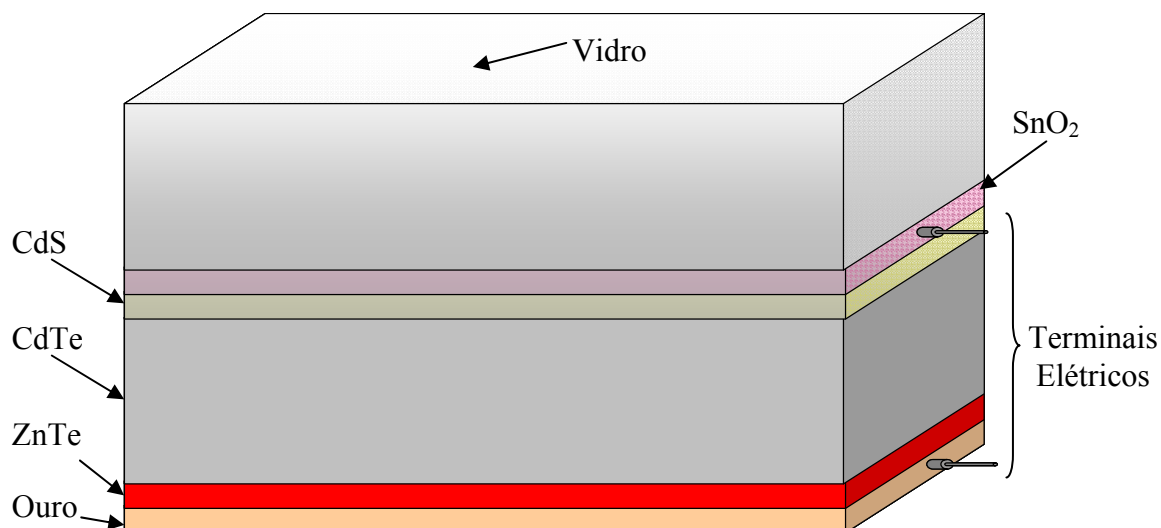


FIG. 2.21 Diagrama esquemático de uma célula solar de CdS/CdTe/ZnTe

2.6 SUBLIMAÇÃO EM ESPAÇO REDUZIDO-CSS

2.6.1 DEFINIÇÕES E PARÂMETROS

A técnica de sublimação em espaço reduzido (Close Spaced Sublimation-CSS) é um processo de deposição física a vapor (Physical Vapor Deposition-PVD) utilizado para

deposição de vários tipos de materiais, como CdS, ZnTe, ZnO, ZnSe, CdSe, CdTe, GaP, GaAs, InP, ZnS, ZnSe, entre outros.

A técnica consiste em aquecer a fonte até que o material presente seja sublimado e transportado por difusão até o substrato, localizado a poucos milímetros de distância. Como o substrato é aquecido até uma temperatura alta, mas menor do que a temperatura de sublimação do material, o vapor do material fonte que o atinge se ressublima, formando o filme (BONNET, 2000).

Para homogeneizar a temperatura em todo o material, tanto a fonte quanto o substrato são colocados em contato com blocos de grafite separados por espaçadores de quartzo de alguns mm de espessura.

A medida das temperaturas dos blocos é feita com uso de termopares. O aquecimento dos blocos geralmente é feito por radiação infravermelha usando lâmpadas halógenas que iluminam os blocos independentemente. Esse controle seletivo de iluminação permite obter uma diferença de temperatura ΔT entre a fonte e o substrato que pode chegar até 250°C. A FIG. 2.22 mostra o diagrama de um sistema de deposição por CSS.

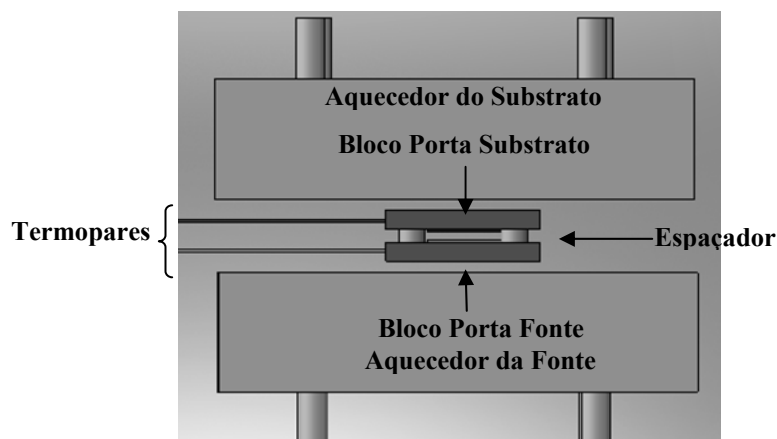


FIG. 2.22 Diagrama de sistema de deposição por CSS

Alguns parâmetros da deposição influenciam fortemente a taxa de nucleação e, conseqüentemente, as propriedades dos filmes produzidos por CSS. Os principais parâmetros são:

- Distância entre a fonte e o substrato (d)
- Pressão do sistema (P)
- Tempo de deposição (t)

- Temperaturas da fonte e do substrato (T_F e T_S , respectivamente);
- Diferença entre a temperatura da fonte e a temperatura do substrato (ΔT)
- Tipos de gases presentes durante a deposição (O_2 , H_2 , N_2 , He, Ar)

Alguns destes parâmetros possuem uma interdependência. Assim, por exemplo, quanto menor a temperatura da fonte T_F , menor deve ser a pressão P do sistema para conseguir sublimar o material. Quanto menor a distância d entre a fonte e o substrato, mais difícil será obter uma grande diferença de temperatura entre eles (ΔT). Além disso, certas propriedades do material que se quer depositar, como pressão de vapor e coeficiente de difusão no tipo de gás presente na atmosfera do sistema, devem ser levadas em consideração na escolha dos parâmetros de deposição.

A temperatura de substrato tem grande efeito no tamanho de grão de filmes finos policristalinos produzidos por CSS. Filmes finos de ZnTe, por exemplo, podem apresentar tamanho de grão variando entre 25 Å, quando a temperatura de substrato durante a deposição é de aproximadamente 150°C, até 400 Å quando esta temperatura é de aproximadamente 400°C, considerando que os demais parâmetros de deposição se mantenham constantes (Ali, 2005).

No caso da produção de filmes finos em escala industrial, a escolha de uma técnica de deposição também deve levar em consideração fatores econômicos, como:

- Pressão do sistema - Pressões abaixo de 10^{-2} Torr necessitam de bombas mais potentes e mais caras;
- Tempo de deposição - Quanto menor a taxa de deposição maior o tempo de deposição e maior o gasto de energia;
- Material - Relação entre quantidade de material usado na deposição e material depositado.

Considerando os fatores econômicos citados acima, a técnica de deposição por CSS apresenta vantagens industriais que justificam seu uso (ARAMOTO, KUMAZAWA, HIGUCHI, ARITA, SHIBUTANI, NISHIO, NAKAJIMA, TSUJI, HANAFUSA, HIBINO, OMURA, OHYAMA e MUROZONO, 1997), como as seguintes:

- A distância entre fonte e substrato é da ordem de mm, possibilitando que a deposição ocorra em poucos minutos e com um mínimo de perda, economizando energia e material;
- Tem boa reprodutibilidade, por se tratar de uma técnica baseada em fenômenos físicos (PVD);
- O nível de vácuo durante a deposição é geralmente acima de 10^{-2} Torr, dispensando equipamentos de bombeamento mais caros;
- Produz filmes com grãos grandes, alta orientação cristalográfica e propriedades adequadas para aplicações em dispositivos optoeletrônicos (AQILI, MAQSSOD e ALI, 2002).

As principais desvantagens do sistema de deposição por CSS são:

- Não é possível monitorar a taxa de crescimento do filme durante a deposição;
- Nem todos os tipos de materiais podem ser depositados, apenas os materiais com pressão de vapor que permitam a sublimação em temperaturas relativamente baixas ($< 800^{\circ}\text{C}$);

Os valores típicos dos parâmetros de deposição por CSS das camadas da célula solar de CdS/CdTe e dos filmes finos de ZnTe são mostrados na TAB. 2.2 :

TAB. 2.2 Parâmetros típicos de deposição por CSS para o CdS, CdTe e ZnTe

Material	T_F ($^{\circ}\text{C}$)	T_S ($^{\circ}\text{C}$)	P (Torr)	t (min)	d (mm)	Atmosfera
CdS	650-770	480-600	10^{-2} -100	2-15	0,5-20	O_2 , H_2 , He, Ar
CdTe	550-750	375-650	10^{-2} -100	4	0,2-10	O_2 , He, Ar
ZnTe	600-700	300-600	10^{-2} -5	1-10	2-8	He, Ar

2.6.2 DEPOSIÇÃO DE ZnTe POR CSS

A sublimação da fonte de ZnTe origina moléculas gasosas monoatômicas de zinco e moléculas gasosas diatômicas de telúrio, como mostra a EQ. 2.28. Estas moléculas se

deslocam por difusão para o substrato, onde ressublimam e se recombinam formando o filme de ZnTe, como mostra a EQ. 2.29 (SU e SHA, 1995).



A EQ. 2.28 e a EQ. 2.29 indicam que o fluxo de chegada das moléculas de telúrio (F_{Te_2}) no substrato deve ser metade do fluxo de chegada das moléculas de zinco (F_{Zn}) no substrato a fim de se obter a relação de 1/1 que estes dois elementos possuem na molécula de ZnTe.

Uma vez que a molécula de zinco é monoatômica e existe um único átomo de zinco em cada molécula de ZnTe, o fluxo de chegada das moléculas de zinco (F_{Zn}) no substrato corresponde ao fluxo de moléculas de ZnTe (F_{ZnTe}) que são formadas durante a deposição, conforme mostrado na EQ. 2.30. Por esta razão, neste trabalho só será deduzido o fluxo de moléculas de zinco (F_{Zn}) que chegam ao substrato, embora o desenvolvimento para o fluxo de moléculas de telúrio (F_{Te_2}) seja análogo.

$$F_{\text{ZnTe}} = F_{\text{Zn}} = 2F_{\text{Te}_2} \quad \text{EQ. 2.30}$$

O número de moléculas de zinco (F_{Zn}) e de telúrio (F_{Te}) que chegam ao substrato por unidade de área por tempo é dado pela EQ. 2.31 e pela EQ. 2.32 (ANTHONY, FAHRENBRUCH e BUBE, 1984).

$$F_{\text{Zn}} = \frac{D_{\text{Zn}}}{kd} \left[\frac{r_{\text{ZnTe}}^{1/3} K_F^{2/3}}{T_F} - \frac{2^{1/3} K_S^{2/3}}{T_S} \right] \quad \text{EQ. 2.31}$$

$$F_{\text{Te}_2} = \frac{D_{\text{Te}_2}}{kd} \left[\frac{r_{\text{ZnTe}}^{1/3} K_F^{2/3}}{T_F} - \frac{2^{1/3} K_S^{2/3}}{T_S} \right] \quad \text{EQ. 2.32}$$

onde: $r_{\text{ZnTe}} = 2D_{\text{Te}_2}/D_{\text{Zn}}$ é a relação entre o coeficiente de difusão do telúrio e do zinco

k = Constante de Boltzmann

d = Distância fonte-substrato

T_F e T_S = Temperatura da fonte e do substrato, respectivamente

D_{Zn} e D_{Te} = Coeficiente de difusão do zinco e do telúrio, respectivamente, em atmosfera de argônio

K_F e K_S = Constante de equilíbrio da reação de sublimação na fonte e no substrato, respectivamente.

As constantes de equilíbrio das reações de sublimação na fonte (K_F) e no substrato (K_S) são definidas para o ZnTe pela EQ. 2.33 e pela EQ. 2.34, respectivamente (SU e SHA, 1995).

$$\log K_F = -\frac{16350}{T_F} + 9,68 \quad \text{EQ. 2.33}$$

$$\log K_S = -\frac{16350}{T_S} + 9,68 \quad \text{EQ. 2.34}$$

Os coeficientes de difusão do zinco (D_{Zn}) e do telúrio (D_{Te2}) em atmosfera de argônio são obtidos pela EQ. 2.35 e pela EQ. 2.36, respectivamente (JOST, 1960).

$$D_{Zn} = \frac{3kT}{2(P_{Zn} + P_{Ar})(\sigma_{Zn} + \sigma_{Ar})^2} \left[\frac{kT(m_{Zn} + m_{Ar})}{2\pi m_{Zn} m_{Ar}} \right]^{1/2} \quad \text{EQ. 2.35}$$

$$D_{Te2} = \frac{3kT}{2(P_{Te2} + P_{Ar})(\sigma_{Te2} + \sigma_{Ar})^2} \left[\frac{kT(m_{Te2} + m_{Ar})}{2\pi m_{Te2} m_{Ar}} \right]^{1/2} \quad \text{EQ. 2.36}$$

Na EQ. 2.35 e na EQ. 2.36, k é a constante de Boltzmann, T é a média aritmética simples entre a temperatura da fonte e do substrato, m é a massa molar, que corresponde à razão entre um mol da substância e o número de Avogadro, P é a pressão parcial da substância no sistema. As pressões de zinco, P_{Zn} , e de telúrio, P_{Te2} , são cerca de duas ordens de grandeza menores do que a pressão de argônio, P_{Ar} , no sistema, não contribuindo de forma significativa nos valores de (D_{Zn}) e (D_{Te2}).

O termo σ se refere ao diâmetro de colisão das moléculas. Este termo depende da temperatura T e seus valores para o zinco, telúrio e argônio podem ser obtidos pela EQ. 2.37, pela EQ. 2.38 e pela EQ. 2.39, respectivamente (LANDOLT-BOERNSTEIN, 1965).

$$\sigma_{Zn} = 0,232 \sqrt{\left(1 + \frac{876}{T}\right)} \quad \text{EQ. 2.37}$$

$$\sigma_{Te2} = 0,445 \sqrt{\left(1 + \frac{548}{T}\right)} \quad \text{EQ. 2.38}$$

$$\sigma_{Ar} = 0,299 \sqrt{\left(1 + \frac{142}{T}\right)} \quad \text{EQ. 2.39}$$

Usando a EQ. 2.31 até a EQ. 2.39, é possível obter o fluxo de zinco para o substrato (F_{Zn}). Como foi dito anteriormente, F_{Zn} é igual ao fluxo de formação de moléculas de ZnTe no substrato F_{ZnTe} , em número de átomo por metro quadrado por segundo .

A taxa (Γ) de deposição do ZnTe no substrato é obtida pela EQ. 2.40 (SU e SHA, 1995).

$$\Gamma = F \frac{M_{ZnTe}}{N_A \rho_{ZnTe}} \quad \text{EQ. 2.40}$$

onde: M_{ZnTe} = Massa molar do ZnTe (193 g/mol);

ρ_{ZnTe} = Densidade do ZnTe (5,9 g/cm³);

N_a = Número de Avogadro (6,02 x 10²³ mol⁻¹)

A TAB. 2.3 mostra a variação do fluxo (F) em átomos/m².s e da taxa (Γ) de deposição em nm/min do ZnTe com a temperatura da fonte, considerando uma atmosfera de argônio, pressão total do sistema de 1Torr, distância fonte substrato de 2 mm, e temperatura de substrato de 480°C.

Considerando a TAB. 2.3 e que apenas 10% dos átomos de ZnTe sublimados na fonte se depositem no substrato, é necessário realizar deposições de 1 minuto, a fim de obter filmes de ZnTe com espessuras de cerca de 319 nm.

TAB. 2.3 Variação do fluxo (F) e da taxa (Γ) de sublimação do ZnTe com a temperatura da fonte

T_F (°C)	F (átomos/m².s)	Γ (nm/min)
550	$2,91 \times 10^{19}$	94,77
600	$1,99 \times 10^{20}$	651,31
650	$9,78 \times 10^{20}$	3190,33
700	$3,99 \times 10^{21}$	13030,68

3 TRABALHOS ANTERIORES

LUSCHITZ, LAKUS-WOLLNY, KLEIN E JAEGERMANN (2007) produziram a estrutura vidro/ITO/SnO₂/CdS/CdTe pela técnica de CSS sem quebra de vácuo. O método consiste em usar o sistema chamado de “Darmstadt Integrated SYstem for SOLar cell research” (DAISY-SOL), mostrado na FIG. 3.1, para depositar uma camada de CdS com 180 nm de espessura sobre a estrutura com vidro/ITO/SnO₂ seguida da deposição da camada de CdTe com 5 µm de espessura.

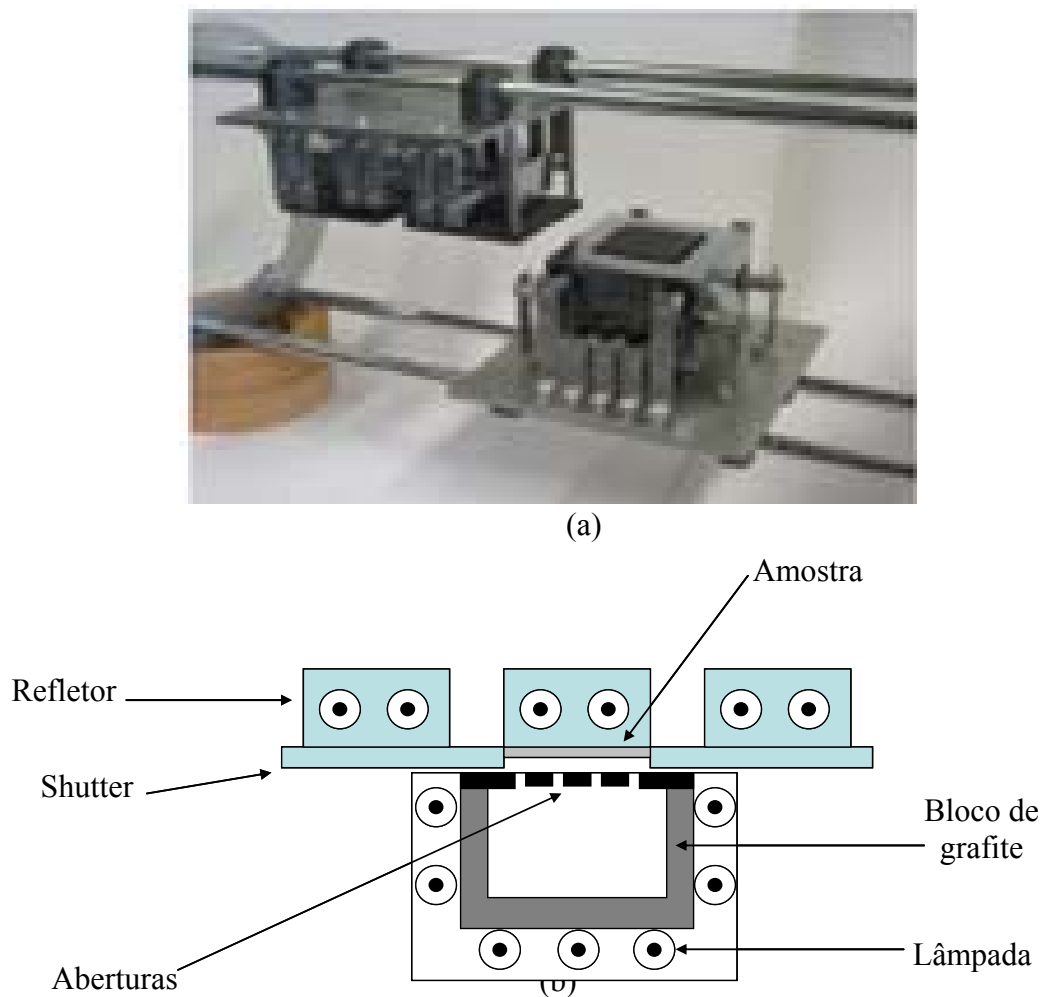


FIG. 3.1 Sistema de deposição por CSS “DAISY-SOL”: a) Montagem e b) diagrama

Os pesquisadores produziram filmes de CdTe com temperatura da fonte de 610°C e temperatura do substrato de 523°C. Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura estão mostrados nas FIG. 3.2a e FIG. 3.2b. As escalas correspondem a 5 µm.

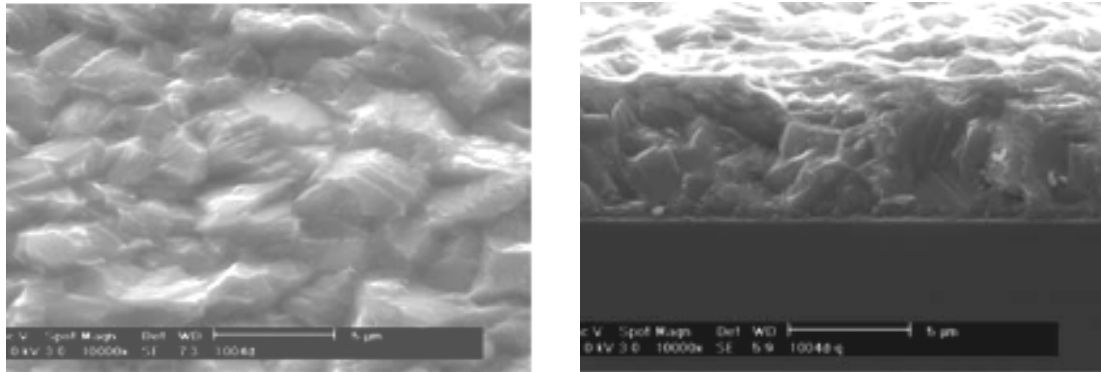


FIG. 3.2 Micrografias obtidas por MEV (10000x) de filmes de CdTe depositados por CSS:
a) superfície e b) corte transversal

As FIG. 3.2a e FIG. 3.2b correspondem à deposição de CdTe realizada. Nestes filmes a estrutura aparenta ser densa com grãos grandes aparentemente equiaxiais.

DEMTSU (2006) e SITES (2006) realizaram estudos do comportamento da junção CdTe/metal em células solares de CdS/CdTe. Os pesquisadores observaram que o fator de preenchimento diminui devido ao surgimento de barreira Schottky com altura maior do que 0,5 eV. Os pesquisadores também observaram que o grau de “roll-over” depende da temperatura e da altura da barreira Schottky.

SALEM, DAHY e EL-GENDY (2008) produziram filmes de ZnTe sobre substrato de vidro Corning 7059 utilizando a técnica de evaporação por feixe de elétrons. A deposição foi realizada em pressão de 10^{-7} Torr e com taxa constante de aproximadamente $8 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Os pesquisadores obtiveram filmes estequiométricos com índice de refração variando de 2,548 (para o filme com espessura de 564 nm) até 2,611 (para o filme com espessura de 880 nm).

MAQSOOD e SHAFIQUE (2004) produziram filmes finos de ZnTe:Cu sobre substrato de vidro (sodalime) utilizando a técnica de CSS. Os parâmetros de deposição foram: temperatura da fonte de 600°C, temperatura de substrato de 400°C, tempo de deposição de 5 minutos, pressão de sistema de 10^{-2} Torr. Após a deposição os filmes foram mantidos em 400°C por 20 minutos. A dopagem foi feita pela imersão do filme em uma solução contendo 0,4g de

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ por litro de água deionizada aquecida a 80°C . O tempo de imersão dos filmes na solução variou entre 5 e 40 minutos.

Os pesquisadores verificaram através do método de quatro pontas (Van der Pauw) que o tratamento com $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ por 40 minutos reduziu a resistividade do $\text{ZnTe}:\text{Cu}$ de $10^6 \Omega\cdot\text{cm}$ para $0,5 \Omega\cdot\text{cm}$, entretanto o uso do cobre em células solares de CdS/CdTe não é indicado, pois o mesmo tem a tendência de difundir até a camada de CdTe causando a diminuição da resistência em paralelo da célula (DZHAFAROV,2005).

ALI (2005) realizou tratamento químico de filmes de ZnTe com $\text{Ag}(\text{NO}_3)$. O filme foi depositado em substrato de vidro corning 7059, a partir da evaporação térmica de duas fontes, uma de zinco e uma de telúrio, aquecidas a 540°C e 480°C , respectivamente. Os demais parâmetros de deposição foram: temperatura de substrato de 400°C , pressão de deposição de 10^{-6} Torr, tempo de deposição de 5 minutos e distância fonte-substrato de 12 cm. Após a deposição o filme foi mantido na câmara de deposição por 30 minutos com temperatura de substrato de 400°C . Com estes parâmetros foram produzidos filmes de ZnTe com aproximadamente $1\mu\text{m}$ de espessura.

O pesquisador verificou que quanto menor a razão entre o fluxo de zinco e de telúrio, menor a resistividade do filme. Também foi observado que ao emergir os filmes de ZnTe por 4 minutos em solução contendo 0,4g de $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ por 1000 ml de água deionizada aquecida a 60°C , a resistividade dos mesmos era reduzida de $10^6 \Omega\cdot\text{cm}$ para $550 \Omega\cdot\text{cm}$

4 SISTEMA DE DEPOSIÇÃO POR SUBLIMAÇÃO EM ESPAÇO REDUZIDO

Neste capítulo serão mostrados os detalhes de construção do equipamento utilizado nesta dissertação para fabricar os filmes de ZnTe.

4.1 CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA

A primeira etapa deste trabalho consistiu da conversão de um sistema de deposição por paredes quentes presente no Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia em um sistema de deposição por sublimação em espaço reduzido (CSS) com as seguintes características:

- Temperatura máxima de fonte (T_F): 700°C
- Variação máxima de temperatura entre fonte e substrato (ΔT): 200°C
- Distância mínima entre fonte e substrato (d): 2 mm
- Atmosfera: argônio
- Pressão mínima de sistema: 10^{-2} Torr

O material fonte e o substrato foram colocados em contato com blocos de grafite com dimensões de 6,8 cm x 6,8 cm x 1,5 cm, afastados por espaçadores de quartzo com 2 mm de espessura, conforme mostrado na FIG. 4.1.

Este conjunto de blocos de grafite foi montado em suportes cilíndricos de quartzo de 21 cm de comprimento por 1 cm de diâmetro. O aquecimento foi realizado por meio de quatro lâmpadas halógenas com bulbo de quartzo de 1000 W/220 V, duas colocadas abaixo do bloco da fonte e duas colocadas acima do bloco do substrato (FIG. 4.2).

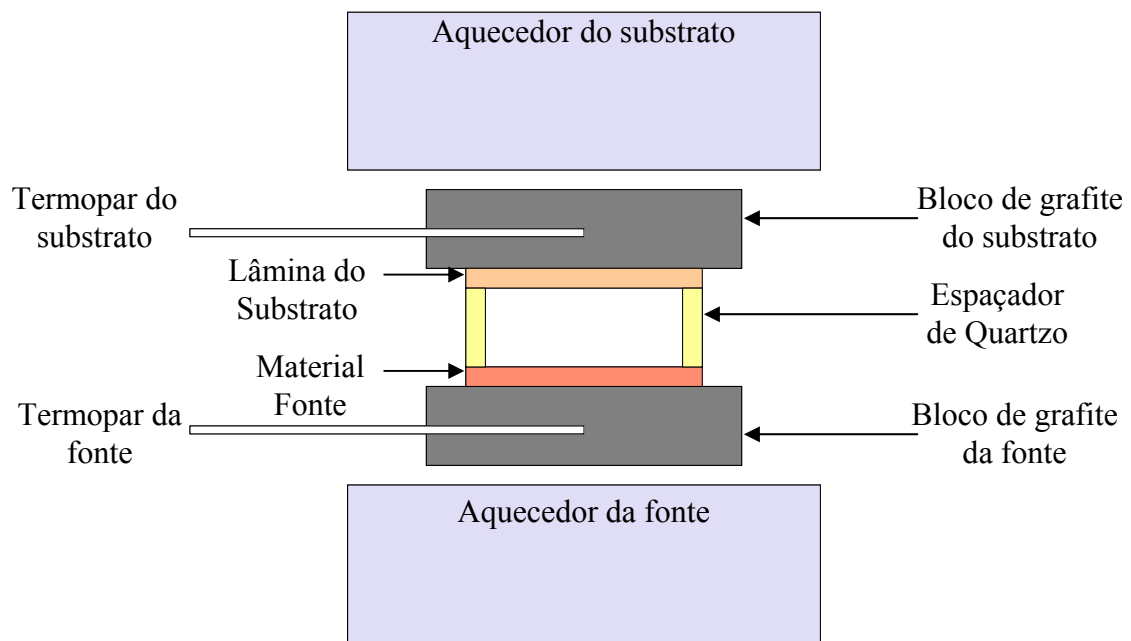


FIG. 4.1 Diagrama esquemático do sistema

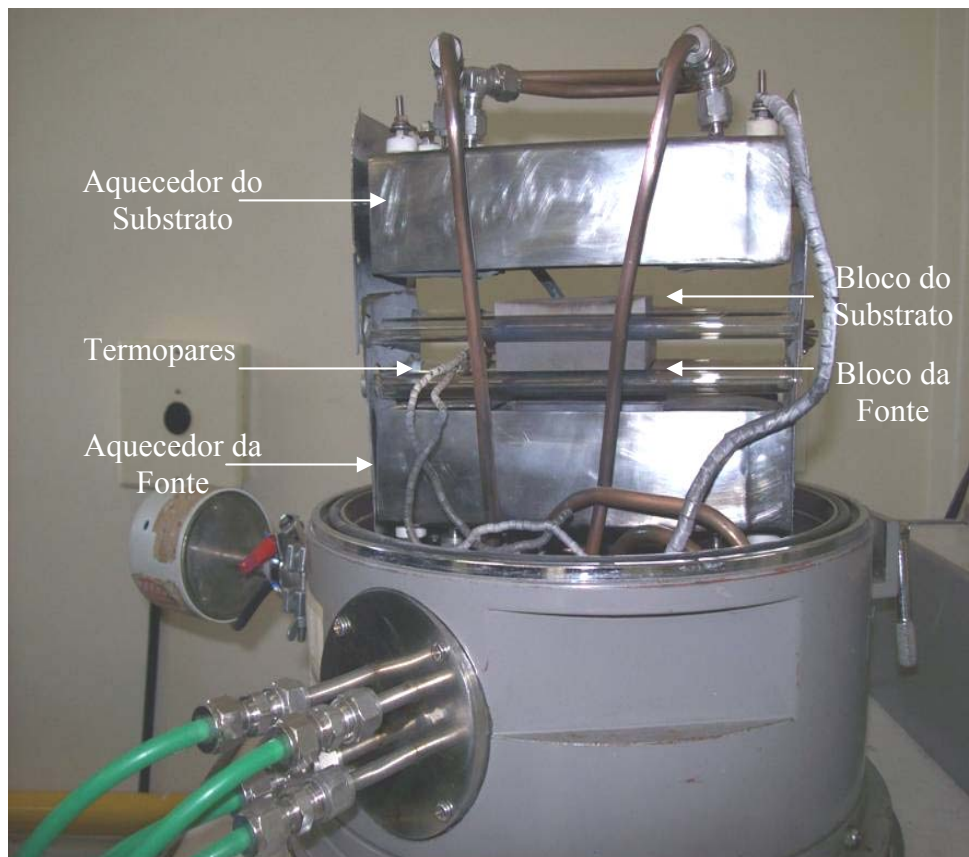


FIG. 4.2 Sistema de deposição por CSS

As lâmpadas responsáveis pelo aquecimento dos blocos de grafite foram inseridas dentro da câmara de vácuo para melhorar o desempenho térmico do sistema, uma vez que estarão a poucos centímetros dos blocos e operando em atmosfera rarefeita.

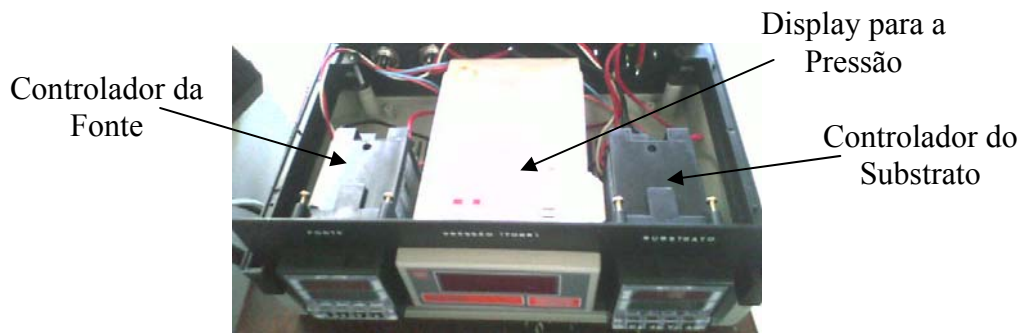
4.2 CONTROLE DE TEMPERATURA

O monitoramento e controle das temperaturas da fonte e do substrato foram realizados por dois termopares do tipo-K (cromel-alumel), ligados a dois controladores universais microprocessados da marca Therma Instrumentos de Medição, Automação e Projetos Ltda, modelo TH90DP. Na mesma unidade de montagem foi colocado o sistema para medição de pressão contendo um display de cristal líquido de quatro dígitos da marca COEL, modelo UL1480, conforme mostrado na FIG. 4.3a e na FIG. 4.3c. Este display está calibrado para indicar o sinal fornecido pelo medidor em pressões entre 20 Torr e 10^{-2} Torr.

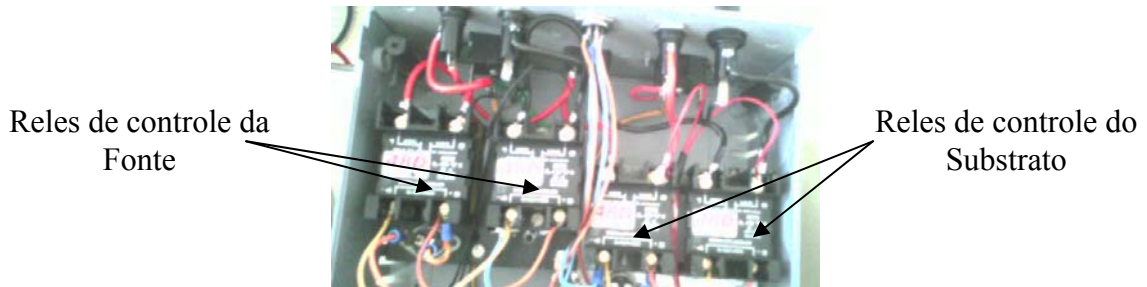
Os controladores estão ligados a quatro relés de estado sólido da marca Loti, modelo 48D-40 de 40 A de corrente, que aplicam as tensões de 220 V nos terminais das lâmpadas, dependendo dos sinais enviados pelos controladores, conforme mostrado na FIG. 4.3b.

Quando a temperatura indicada pelo termopar (em vermelho) está abaixo da temperatura desejada (em verde), o controlador envia uma tensão para os relés que comutam e ativam as respectivas lâmpadas, aquecendo o bloco de grafite correspondente. Da mesma forma, quando a temperatura indicada pelo termopar (em vermelho) está acima da temperatura desejada (em verde), o controlador deixa de enviar uma tensão para os relés que desativam as respectivas lâmpadas, permitindo que os blocos de grafite correspondentes resfriem naturalmente.

Com este sistema foi possível controlar e programar as temperaturas aplicadas na fonte e no substrato com precisão de aproximadamente $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Este sistema também possibilitou a aplicação de taxas controladas de aquecimento e a manutenção dos blocos em determinada temperatura pelo tempo desejado.



(a)



(b)



(c)

FIG. 4.3 Montagem do módulo com os controladores de temperatura e leitura de pressão:
a) Módulo aberto, b) reles de estado sólido e c) painel frontal

A FIG. 4.4 mostra o diagrama esquemático do sistema usado no aquecimento tanto da fonte quanto do substrato.

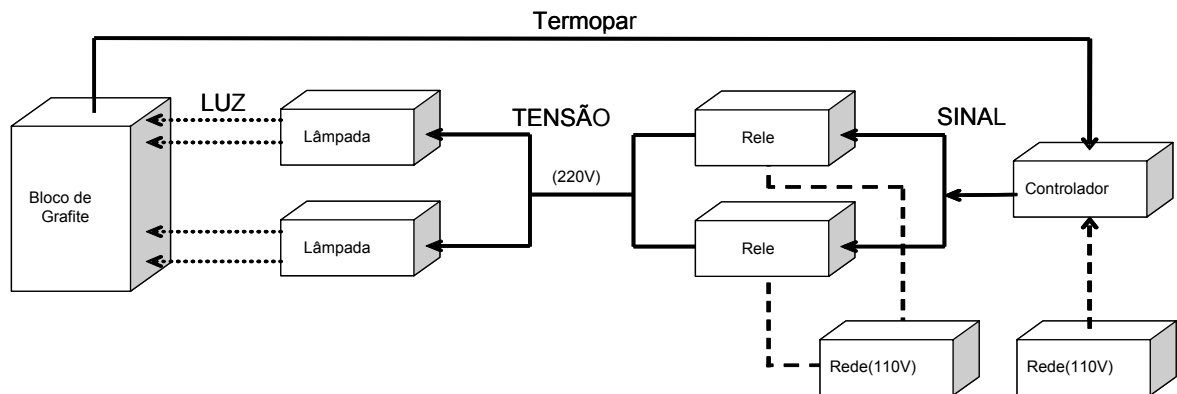


FIG. 4.4 Diagrama esquemático do sistema de aquecimento

4.3 SISTEMA DE REFRIGERAÇÃO DO AQUECEDOR

Conforme ilustrado na FIG. 4.5, a refrigeração do sistema foi realizada com tubos de cobre, uma vez que mangueiras plásticas comuns não seriam adequadas para trabalharem em alta temperatura e em vácuo. Foram realizados testes de vácuo no sistema e foi verificado que não havia vazamento de água dentro do sistema, mesmo quando submetido à pressão de até 10^{-6} Torr.



FIG. 4.5 Tubos de cobre para refrigeração dos aquecedores da a)Fonte e do b) substrato

4.4 SISTEMA DE BOMBEAMENTO

A pressão do sistema durante as deposições está acima de 1Torr, possibilitando que o bombeamento do sistema fosse realizado através de uma bomba mecânica seca tipo scroll, modelo XDS10 da BOC Edwards, conforme mostrado na FIG. 4.6. Como este tipo de bomba não utiliza óleo para selagem e nem para lubrificação, ela não oferece risco de contaminação do sistema por vapores de óleo presentes em outros tipos de bombas mecânicas e dispensa o uso de armadilha criogênica.

A bomba mecânica tipo scroll mostrou ser muito sensível à condutância dos dutos que a unem à câmara de deposição. Inicialmente o duto de conexão tinha cerca de 80 cm de comprimento e a bomba necessitava de aproximadamente 5 minutos para estabelecer uma

pressão de 0,7 Torr dentro da câmara de deposição. Ao reduzir o comprimento do duto para 45 cm a bomba passou a ser capaz de bombear a câmara de deposição desde a pressão atmosférica até a pressão de 5×10^{-2} Torr em menos de 3 minutos.

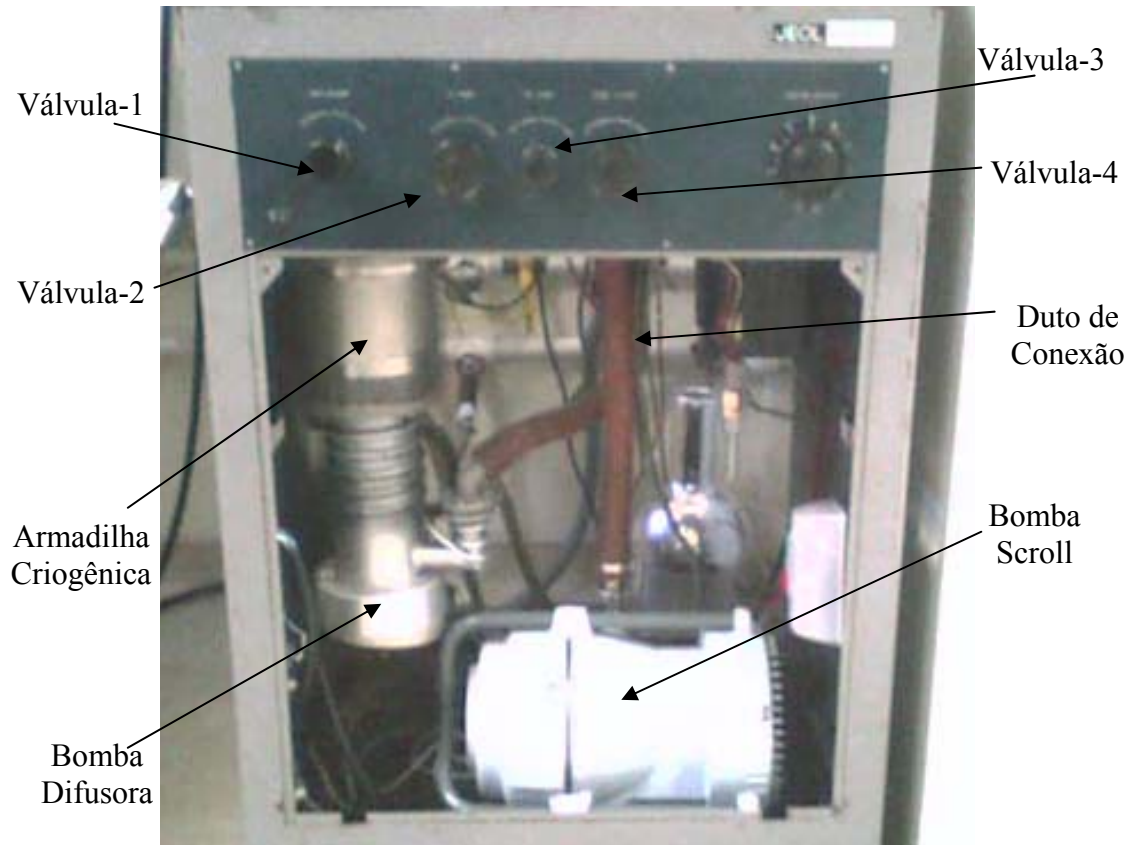


FIG. 4.6 Sistema de bombeamento

A FIG. 4.6 também mostra o sistema de bombeamento original que é constituído de uma bomba de difusão, também da marca BOC Edwards, equipada com armadilha criogênica. A bomba de difusão permite que sejam realizadas deposições em níveis de pressão de até 10^{-6} Torr, se for necessário.

A atmosfera residual de argônio foi obtida através da admissão controlada do gás por uma válvula agulha localizada na lateral do sistema, conforme mostrado na FIG. 4.7a. A pressão do sistema é medida por um medidor de membrana tipo capacitivo, modelo 600A-100T-R12-H12X-1, da Edwards (FIG. 4.7b), que apresenta precisão de $\pm 0,01$ Torr na faixa do baixo e médio vácuo.

A FIG. 4.8 mostra o diagrama esquemático do sistema de bombeamento utilizado.

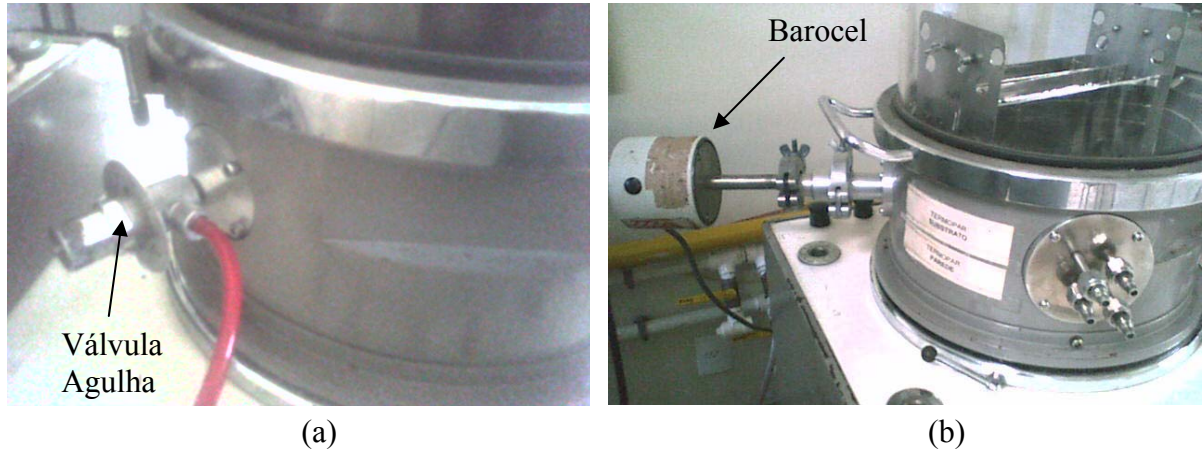


FIG. 4.7 a) Admissão de argônio, b) Medidor de Pressão

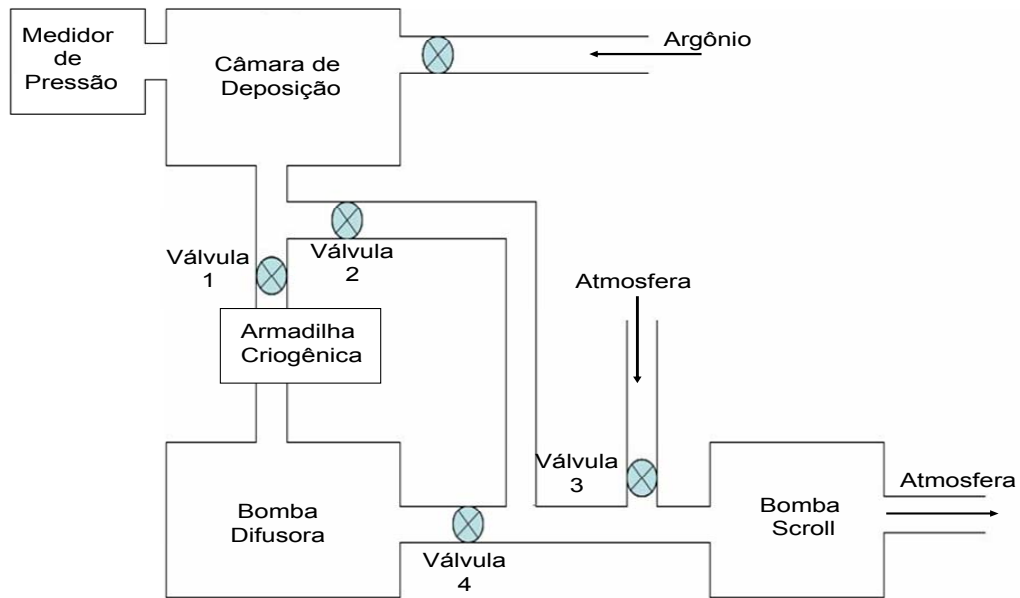


FIG. 4.8 Diagrama esquemático do sistema de bombeamento da câmara de deposição

4.5 SISTEMA ELÉTRICO

O fato de o contato elétrico que alimenta as lâmpadas ficar localizado dentro da câmara de deposição gera uma série de problemas devido às temperaturas e pressões envolvidas durante as deposições que foram levados em consideração durante este trabalho.

O primeiro problema está no fato de que a alta temperatura pode danificar os terminais das lâmpadas. Para evitar esse dano foram usinados tarugos de cobre onde os terminais das lâmpadas foram acondicionados, aumentando a dissipação de calor nesta área e diminuindo a temperatura nos terminais.

A FIG. 4.9 mostra os suportes com as lâmpadas e os tarugos de cobre cromados mencionados.

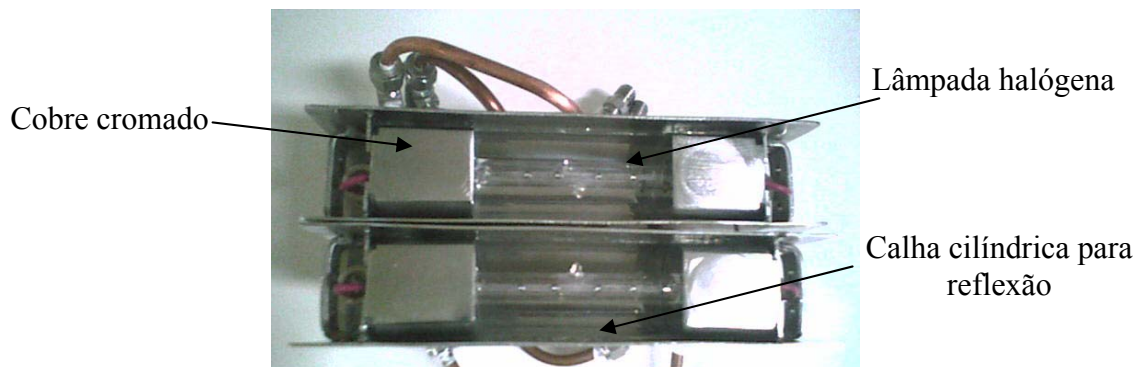


FIG. 4.9 Sistema de aquecimento com as lâmpadas halógenas montadas nos suportes

Outro problema é o fato de o material sublimado se depositar em todas as áreas da câmara de deposição, incluindo os suportes da lâmpada. Os suportes das lâmpadas têm formato de calhas côncavas para que a luz produzida seja refletida na direção dos blocos de grafite, aumentando a taxa de aquecimento da fonte e do substrato.

Quando o material fonte se deposita nas calhas a reflexão da luz diminui e a velocidade de aquecimento dos blocos de grafite é alterada. No bloco de grafite do substrato este efeito não é muito significativo, pois a potência das lâmpadas é suficiente para aquecer o mesmo da temperatura ambiente até 500°C em aproximadamente 3 minutos.

No bloco da fonte este efeito é muito significativo, podendo fazer com que o tempo necessário para aquecer o bloco da fonte da temperatura ambiente até 700°C aumente de 5 minutos para 15 minutos, o que dificulta a realização de uma deposição controlada e causa gasto desnecessário de material fonte.

Para bloquear a passagem do material sublimado para a região das lâmpadas foram colocadas placas de aço inoxidável entre os blocos e os aquecedores, como mostrado na FIG. 4. 10. Cada placa possui uma abertura central nas dimensões dos blocos de grafite para que o calor produzido pelas lâmpadas possa incidir nos mesmos.

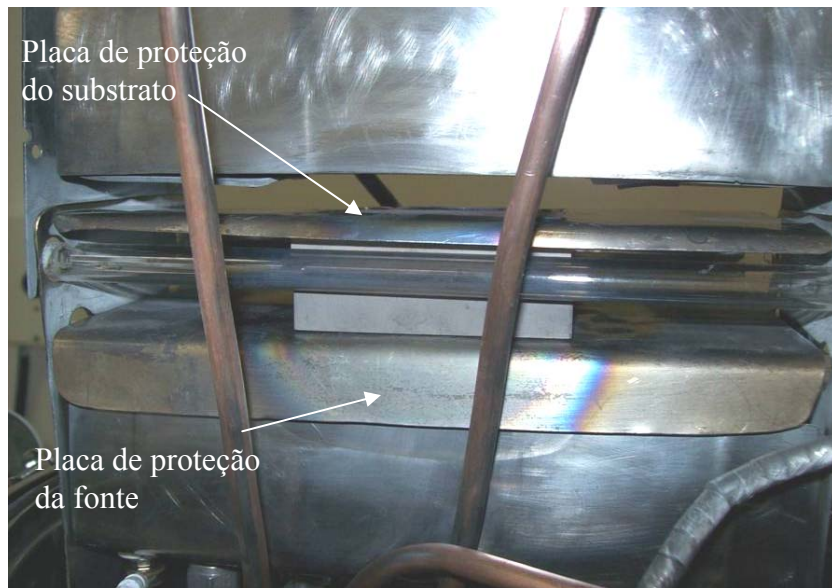


FIG. 4. 10 Placas de aço inox para proteção dos aquecedores

O uso das placas de aço inoxidável diminui a quantidade de material depositado nas calhas côncavas dos suportes das lâmpadas até níveis que podem ser retirados sem a necessidade de desmontar o sistema. Este procedimento permitiu que o aquecimento da fonte e do substrato ocorresse sempre no tempo desejado, aumentando o controle e a reprodutibilidade da deposição. Apesar de o uso das placas metálicas ter alterado as taxas de aquecimento da fonte e do substrato, as taxas ainda se mantiveram em aproximadamente $130^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para a fonte e em cerca de $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para o substrato, ainda adequadas para a deposição por CSS.

Como a deposição ocorre em uma atmosfera rarefeita com argônio, o mesmo pode ser ionizado. A ocorrência desta ionização depende da pressão do sistema, da voltagem presente nos terminais das lâmpadas e da distância entre estes terminais. A ionização do argônio abre um arco voltaico danificando os componentes eletro-eletrônicos de controle do sistema, como os relês de estado sólido.

Além do problema da ionização do argônio presente na atmosfera do sistema, há telúrio e zinco na forma de vapor que podem se depositar nos contatos elétricos dos terminais da lâmpada causando curto-circuito no sistema.

Para solucionar estes problemas o revestimento plástico da fiação elétrica foi trocado por miçangas cerâmicas e posteriormente toda a parte elétrica que se encontra dentro da câmara de deposição foi recoberta com fita de teflon, desde os terminais das lâmpadas até os bornes de contato externo, conforme mostrado na FIG. 4.11.

Para obter um melhor isolamento elétrico também foram colocados cilindros de teflon nos terminais de saída do sistema.

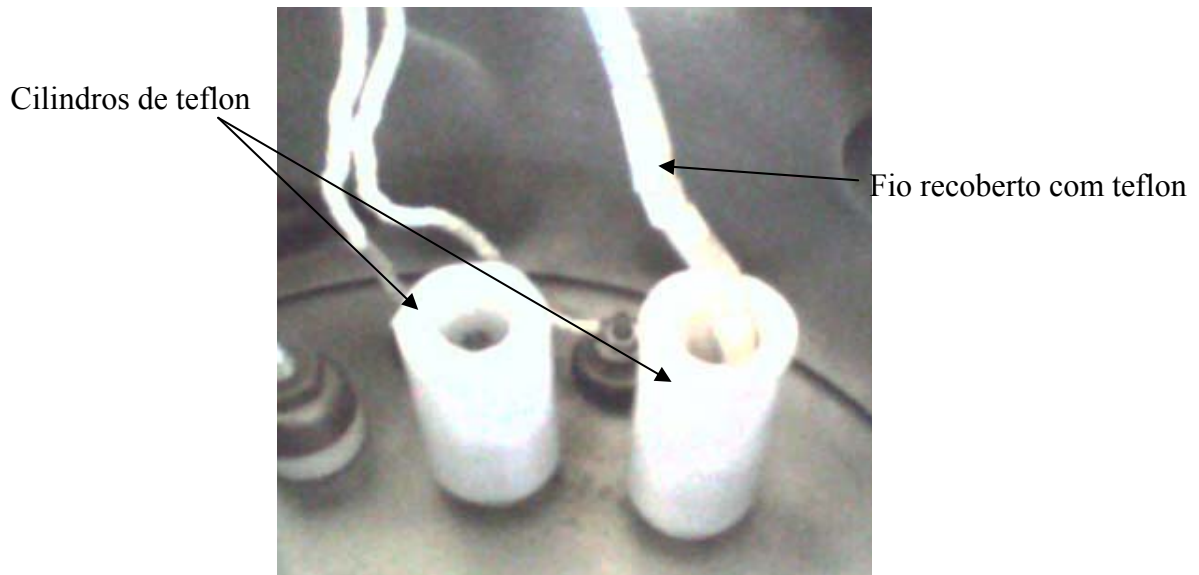


FIG. 4.11 Contatos elétricos isolados com teflon

4.6 CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA

O sistema de deposição por CSS após estar operacional apresenta as seguintes características:

- Temperatura máxima de fonte (T_F): 700°C
- Variação máxima de temperatura entre fonte e substrato (ΔT): 250°C
- Distância mínima entre fonte e substrato (d): 2 mm
- Taxa de aquecimento da fonte: 130°C/min
- Taxa de aquecimento do substrato: 150°C/min
- Atmosfera: argônio
- Pressão mínima de sistema: 10^{-6} Torr

A FIG. 4.12 mostra o sistema durante uma deposição de ZnTe.



FIG. 4.12 Sistema de deposição por CSS em funcionamento

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 FABRICAÇÃO DOS FILMES DE ZnTe POR CSS

5.1.1 SUBSTRATO

Os substratos utilizados nesta dissertação foram de vidro sodalime e de sodalime/SnO₂ dopado com flúor (vidro/SnO₂:F). O vidro sodalime foi doado pelo National Renewable Energy Laboratory (NREL/EUA) e o vidro/SnO₂:F foi adquirido na FlexiTec Eletrônica Orgânica. Inicialmente foram cortados com ponta de diamante no tamanho desejado (10x15 mm²) e sua espessura é de 1 mm. Para realizar a limpeza dos substratos de vidro, foi seguido o seguinte procedimento:

- Limpeza com éter de petróleo;
- Aquecimento em solução com 5% de detergente neutro até a fervura;
- Banho ultra-sônico por 20 minutos;
- Três Enxágüe em água destilada aquecida três vezes;
- Aquecimento em água deionizada até a fervura;
- Secagem em estufa.

Para realizar a limpeza dos substratos de vidro/SnO₂:F foi seguido o mesmo procedimento, com exceção da etapa com éter de petróleo.

5.1.2 FONTE DE ZnTe

A matéria-prima utilizada nas deposições foi ZnTe (99,99% de pureza) na forma de pó, fabricado pela Sigma-Aldrich.

Foi utilizado um filme espesso de ZnTe como placa fonte para as deposições.

Para a obtenção da placa fonte, 2 g de ZnTe na forma de pó foi diluído com propilenoglicol a fim de produzir uma pasta homogênea que foi posteriormente espalhada uniformemente no bloco de grafite da fonte. O bloco com a pasta foi colocado em estufa a 100°C por 30 minutos para evaporar o solvente.

Após a secagem, o bloco com ZnTe foi levado ao sistema de CSS onde foi usado como fonte para a deposição de um filme espesso em substrato de Vidro/SnO₂:F. Os parâmetros de deposição usados para produzir o filme espesso foram :

- Temperatura da Fonte: 660°C
- Temperatura do Substrato: 480°C
- Pressão do sistema: 1 Torr
- Atmosfera: argônio
- Tempo de deposição: 1 hora
- Distância fonte-substrato: 2 mm

Com estes parâmetros foi obtido um filme espesso de ZnTe com dimensões de 5,5 cm X 5,5 cm X 6,0 µm.

5.1.3 PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO

A FIG. 5.1 mostra o perfil de temperatura utilizado nas deposições, onde T_F é a temperatura da fonte, T_S é a temperatura do substrato e T_A é a temperatura ambiente. Este perfil foi escolhido por sua simplicidade e adequação ao equipamento utilizado.

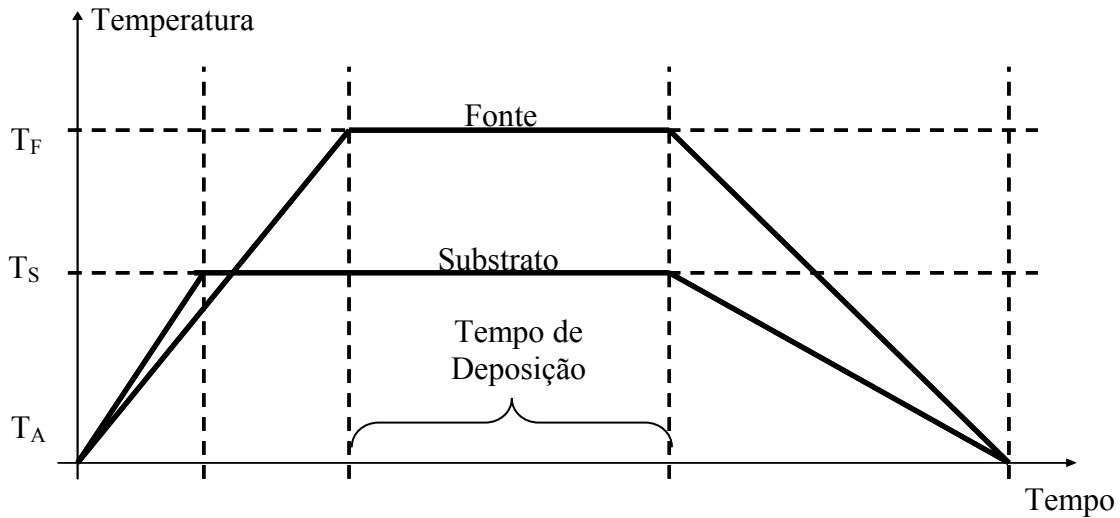


FIG. 5.1 Perfil de temperatura utilizado nas deposições

A seguir são descritos os passos utilizados para as deposições dos filmes de ZnTe neste trabalho:

- Colocar a fonte de ZnTe (filme espesso) sobre o bloco de grafite;
- Colocar os espaçadores de quartzo sobre o filme espesso;
- Colocar o substrato sobre os espaçadores;
- Colocar o segundo bloco de grafite sobre o substrato;
- Colocar os suportes inferiores de quartzo nos respectivos encaixes;
- Colocar a chapa de aço inoxidável de proteção dos aquecedores da fonte, citada no item 3.5, sobre os suportes inferiores de quartzo;
- Colocar os blocos de grafite (fonte e substrato) sobre a chapa de aço inoxidável;
- Colocar os termopares da fonte e do substrato nos respectivos encaixes;
- Colocar os suportes laterais de quartzo nos respectivos encaixes;
- Colocar a chapa de aço inoxidável de proteção dos aquecedores do substrato sobre os suportes superiores de quartzo;
- Colocar as placas de aço inoxidável laterais;
- Colocar a campânula de pirex e selar o sistema;
- Bombear o sistema com a bomba mecânica scroll até a pressão base de 5×10^{-2} Torr;
- Introduzir argônio no sistema através da válvula agulha até a pressão de 1 Torr;

- Manter a pressão de 1 Torr por 1 minuto;
- Fechar a válvula agulha;
- Aguardar até que o sistema volte para a pressão de 5×10^{-2} Torr;
- Repetir os 4 procedimentos anteriores 3 vezes;
- Introduzir argônio no sistema através da válvula agulha;
- Aguardar que o sistema esteja na pressão de trabalho (pressão de deposição);
- Realizar as deposições em modo dinâmico, ou seja, o sistema é bombeado enquanto o argônio é admitido no sistema, mantendo a pressão do sistema em 1 Torr;
- Acionar os aquecedores da fonte e do substrato através dos respectivos controladores;
- Aguardar até que a fonte e o substrato estejam nas respectivas temperaturas de deposição;
- Aguardar o tempo desejado de deposição;
- Desligar os aquecedores através dos controladores;
- Fechar a válvula agulha;
- Aguardar até que o sistema esteja em temperatura ambiente;
- Desligar a bomba scroll e abrir a válvula de admissão de ar atmosférico;
- Retirar os filmes depositados.

5.1.4 VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO

Durante esta dissertação de mestrado foram feitas algumas deposições de ZnTe com o objetivo de obter e controlar os parâmetros de deposição do sistema CSS. Foi utilizado argônio para criar atmosfera residual em todas as deposições e a distância fonte-substrato foi mantida em 2 mm pelo uso dos espaçadores de quartzo.

Com relação às temperaturas de fonte (T_F), temperatura de substrato (T_S), pressão do sistema (P) e tempo de deposição (t) foram utilizados os seguintes valores: $T_F = 700, 680, 660$ e 640°C ; $T_S = 500, 480, 460$ e 440°C ; $P = 1, 2$ e 3 Torr; $t = 1, 3$ e 5 min. Foi adotado o procedimento de só variar um parâmetro de deposição em cada série, por exemplo: variou-se a temperatura da fonte e manteve-se todos os outros parâmetros constantes; a seguir variou-se a temperatura de substrato e foram mantidos constantes o parâmetro da série anterior (T_F , P e

t). Do mesmo modo foram produzidas as amostras com variação de pressão e de tempo de deposição, conforme mostrado na TAB. 5.1.

TAB. 5.1 Parâmetros das deposições realizadas

Parâmetro	Vidro/SnO ₂ :F	Vidro	T _F (°C)	T _S (°C)	ΔT(°C)	P(Torr)	t(min)
Fonte	S700480	V700480	700	480	220	1	1
	S680480	V680480	680	480	200	1	1
	S660480	V660480	660	480	180	1	1
	S640480	V640480	640	480	160	1	1
Substrato	S660500	V660500	660	480	160	1	1
	S660460	V660460	660	460	200	1	1
	S660440	V660440	660	440	220	1	1
Pressão	S0101	V0101	660	480	180	1	1
	S0201	V0201	660	480	180	2	1
	S0301	V0301	660	480	180	3	1
Tempo	S0101	V0101	660	480	180	1	1
	S0103	V0103	660	480	180	1	3
	S0105	V0105	660	480	180	1	5

Também foram realizados alguns tratamentos térmicos após algumas deposições com a finalidade de melhorar as propriedades dos filmes. Após a deposição esperou-se até que o substrato atingisse naturalmente a temperatura de tratamento, sendo mantido nesta temperatura pelo tempo de tratamento, ainda com pressão de sistema em 1 Torr de argônio.

O tempos de tratamento (t_{Trat}) usados foram de 20 e 30 min, e as temperaturas de tratamento (T_{Trat}) usadas foram de 440 e 400°C. Estes valores foram escolhidos a partir de referências bibliográficas (MAQSOOD, 2004) para que fosse possível analisar o efeito do tempo e da temperatura de tratamento nas propriedades do filme. Com este procedimento foi montada a TAB. 5.2.

TAB. 5.2 Parâmetros dos tratamentos térmicos realizados

Vidro/SnO ₂ :F	Vidro	T _F (°C)	T _S (°C)	P(Torr)	t(min)	T _{Trat} (°C)	t _{Trat} (min)
S400T20	V400T20	660	480	1	1	400	20
S440T20	V440T20	660	480	1	1	440	20
S400T30	V400T30	660	480	1	1	400	30

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ZnTe

5.2.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

A análise morfológica dos filmes foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca JEOL, modelo JSM 5800LV, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME. Com esta análise foi possível observar a rugosidade, o formato dos grãos e avaliar o tamanho de grão dos filmes produzidos.

Para determinação de tamanho de grão (TG), foi utilizado o método de interceptos. Este método consiste em utilizar uma grade, com espaçamento conhecido, disposta aleatoriamente sobre a micrografia em análise (MANNHEIMER, 2002). Quando da existência de vazios entre grãos, o tamanho de grão foi determinado através da EQ. 5.1 (PADILHA e AMBROZIO, 1985).

$$TG = \frac{2V_{ZnTe}}{(2N_{LZnTe/ZnTe} + N_{LZnTe/Vazio})} \quad \text{EQ. 5.1}$$

Na EQ. 5.1 V_{ZnTe} é a fração volumétrica de ZnTe no filme, determinada pelo método de pontos de grade, isto é, a razão do número de pontos dentro dos grãos do filme pelo número total de pontos da grade. Os termos do denominador da EQ. 5.1, $N_{LZnTe/ZnTe}$ e $N_{LZnTe/Vazio}$ são, respectivamente, os números de interseções de interfaces ZnTe/ZnTe e ZnTe/vazio com uma linha da grade escolhida como referência, divididos pelo comprimento da linha.

5.2.2 ANÁLISE QUÍMICA

Para realizar a análise qualitativa da composição dos filmes foi utilizada a técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) usando o acessório para este fim da marca

NORAN, modelo 688A-1SSS, instalado no MEV do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME citado anteriormente.

5.2.3 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

Para analisar as propriedades ópticas dos filmes produzidos foi utilizada a técnica de espectrofotometria. As análises foram realizadas no espectrofotômetro de feixe duplo da marca Varian, modelo Cary 5000, do Núcleo de Catálise da Universidade Federal do Rio de Janeiro (NUCAT/DEP/COPPE/UFRJ) e no espectrofotômetro de feixe duplo da marca Varian, modelo Cary 5000, do LFF-IME.

A partir da espessura (d), da transmitância do conjunto filme/substrato (T_{FS}), da transmitância do substrato sem o filme (T_S), da refletância do conjunto filme/substrato (R_{FS}) e da refletância do substrato sem o filme (R_S) é possível obter o coeficiente de absorção do filme (α_F) usando a EQ. 5.2 (CORTES, GOMEZ, MAROTTI, RIVEROS e DALCHIELE, 2004):

$$\alpha_F = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{T_{FS}(1-R_S)}{T_S(1-R_{FS})} \right) \quad \text{EQ. 5.2}$$

Uma vez que os acessórios para as medidas de refletância de ambos os equipamentos não estavam disponíveis, algumas considerações tiveram de ser realizadas para obter o coeficiente de absorção do material a partir da EQ. 5.2.

Como mencionado anteriormente os substratos utilizados foram de vidro (sodalime) e vidro (sodalime)/SnO₂:F. Tanto o vidro como o vidro/SnO₂:F possuem refletância muito baixa ($R_S \rightarrow 0$) e transmitância muito alta ($T_S \rightarrow 1$). O conjunto vidro/SnO₂/ZnTe também possui refletância muito baixa ($R_{FS} \rightarrow 0$). Levando em conta estas considerações a EQ. 5.2 pode ser simplificada para a EQ. 5.3.

$$\alpha_F = -\frac{1}{d} \ln(T_{FS}) \quad \text{EQ. 5.3}$$

O coeficiente de absorção de um material depende do comprimento de onda da radiação incidente e a energia ($E = h\nu$) necessária para que os elétrons realizem uma transição da banda de valência para a banda de condução também depende do comprimento de onda da luz incidente, logo é possível correlacionar α com E , segundo a EQ. 5.4, uma vez que o ZnTe é um semiconductor de transição direta, onde C é uma constante e E_g é a energia de banda proibida do material.

$$(\alpha \cdot E)^2 = C(E - E_g) \quad \text{EQ. 5.4}$$

A extrapolação da região linear do gráfico de α^2 em função da energia do fóton incidente (E) até o eixo das abcissas fornece o valor da energia de banda proibida (E_g) do ZnTe (MATHEW e ENRIQUE, 2000).

5.2.4 MEDIDAS DE ESPESSURA

As espessuras dos filmes foram medidas através do perfilômetro da marca Veeco, modelo Dektak 3, de propriedade do Laboratório Van de Graaff do Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC/RJ) e do perfilômetro da marca VEECO, modelo Dektak 150, de propriedade do LFF-IME. Foi escolhida esta técnica de medida de espessura em virtude de os filmes não apresentarem franjas de interferência impossibilitando o uso da técnica de interferometria óptica.

5.2.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

A análise da estrutura cristalina dos filmes foi realizada pela técnica de difração de raios X. Foi utilizado o difratômetro da marca Philips, modelo Panalytical, de propriedade do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Os difratogramas foram analisados utilizando as fichas do Joint Committee for Powder Diffraction Standard (JCPDS).

Através do espectro de DRX, foi determinado o parâmetro de rede para cada plano presente nos difratogramas utilizando a EQ. 5.5.

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin\theta} \quad \text{EQ. 5.5}$$

Após calcular os valores individuais do parâmetro de rede para cada plano dos difratogramas, foi usado o método de extrapolação de (TAYLOR-SINCLAIR e NELSON-RILEY, 1985) para obter o valor mais preciso do parâmetro de rede.

As orientações preferenciais das amostras foram obtidas a partir dos coeficientes de textura (C_i), calculado pela EQ. 5.6.

$$C_i = \frac{\frac{I_i}{I_{0i}}}{\left(\frac{1}{N}\right) \sum \frac{I_i}{I_{0i}}} \quad \text{EQ. 5.6}$$

onde I_i = Intensidade do pico analisado presente no espectro;

I_{0i} = Intensidade do pico para uma amostra padrão completamente aleatória (valor obtido através do Joint Committee for Powder Diffraction Standard – JCPDS);

N = Número de reflexões consideradas na análise.

Valores de C_i iguais a 1 indicam que a amostra possui uma distribuição de grãos aleatória, enquanto que valores de C_i acima de 1 indicam que a amostra possui orientação preferencial naquela direção.

Para obter o grau de orientação preferencial da amostra foi usada a EQ. 5.7.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (C_i - 1)^2}{N}} \quad \text{EQ. 5.7}$$

Quanto menor for o grau de orientação preferencial, mais aleatória será a amostra.

5.3 FABRICAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES DE CdS/CdTe/ZnTe

Após as caracterizações óptica, morfológica e estrutural das amostras foram confeccionadas células solares com estrutura vidro/SnO₂:F/CdS/CdTe/ZnTe/Au e células solares com estrutura vidro/SnO₂:F/CdS/CdTe/Au para avaliar a influência da camada de ZnTe no contato ôhmico das células solares.

O procedimento de fabricação da célula ocorreu com a deposição da camada de CdS seguida da deposição da camada de CdTe, tratamento da camada de CdTe com CdCl₂, ataque NP, deposição da camada de ZnTe e deposição do contato de fundo de ouro.

5.3.1 DEPOSIÇÃO DA CAMADA DE CdS

A camada de CdS da célula solar foi produzida pela técnica de deposição por banho químico (CBD) sobre substratos de vidro sodalime recobertos com aproximadamente 350 nm de filme de óxido de estanho dopado com flúor (SnO₂:F) produzidos pela Flexitec.

Antes de depositar a camada de CdS foi realizada a limpeza dos substratos de vidro/SnO₂:F segundo o procedimento citado no item 4.1.1.

Para a fabricação do filme de CdS foi realizada através da técnica de deposição por banho químico (CBD) foi utilizado o mesmo procedimento adotado por Caboclo (CABOCLO, 2008), ou seja, o acetato de cádmio (Cd(CH₃COO)₂) como fonte de cádmio, a tiuréia (CS(NH₂)₂) como fonte de enxofre e o acetato de amônia (NH₄CH₃COO) como complexante.

O banho químico foi realizado com:

- 137,5 ml de água deionizada
- 6 ml de acetato de cádmio (0,033M)
- 3,6 ml de acetato de amônia (1,0M)
- 6 ml de tiuréia (0,067M)

Antes da deposição uma fita adesiva Kapton foi colada em uma pequena parte da superfície condutora do substrato com o objetivo de manter o contato frontal acessível.

Os substratos foram fixados em um suporte de teflon, que foi posto em um béquer contendo água deionizada aquecida e agitada magneticamente a uma velocidade de 1850 rpm. Este béquer foi posto em um banho de silicone mantido a 115°C para que a água deionizada dentro do béquer fosse aquecida a 90°C.

Quando a temperatura desejada para a deposição foi atingida o acetato de cádmio e o acetato de amônia foram adicionados à água, juntamente com um medidor de pH, o qual indicava o decréscimo do pH de 7,5 (água deionizada) para valores próximos a 6 (após a introdução dos acetatos). Em seguida, a amônia foi adicionada à solução por gotejamento até que fosse atingido o pH 9, quando o medidor de pH foi retirado do banho. O volume da tiuréia foi adicionado à solução fracionado em 4 partes, sendo cada fração introduzida a cada 10 minutos, o que implicou no tempo total de deposição de 40 minutos.

Ao término da deposição o conjunto vidro/SnO₂:F/CdS foi colocado em um béquer contendo água destilada aquecida, levado ao banho ultra-sônico por 2 minutos, colocado em outro béquer contendo água destilada aquecida e levado novamente ao banho ultra-sônico por mais 2 minutos. Foi utilizado um cotonete com solução diluída de HCl para remover a camada de CdS formada no verso do substrato. Os filmes foram então lavados em água destilada e secos em estufa.

5.3.2 DEPOSIÇÃO DA CAMADA DE CdTe

A deposição de CdTe foi realizada através da técnica de sublimação em espaço reduzido com temperaturas de fonte e de substrato de 610°C e 480°C, respectivamente, pressão do sistema de 1 Torr, tempo de deposição de 5 min e distância fonte-substrato de 2 mm. Como placa fonte foi utilizado um vidro de borossilicato recoberto por um filme de CdTe de 300 µm de espessura, previamente depositado por CSS.

A atmosfera de deposição foi inicialmente constituída predominantemente de argônio, mas algumas deposições ao final do trabalho também foram realizadas em atmosfera constituída predominantemente de uma mistura de argônio e oxigênio. A razão disto será discutida no item 6.7.

5.3.3 TRATAMENTO COM CdCl₂

Após a deposição do CdTe o conjunto vidro/SnO₂:F/CdS/CdTe foi mergulhado em uma solução de CdCl₂ aquecida a 60°C por 15 minutos. A seguir foi realizado um recozimento a 380°C a uma pressão de aproximadamente 100 Torr de argônio. Após 30 minutos de recozimento o conjunto Vidro/SnO₂/CdS/CdTe foi limpo com água deionizada aquecida a 50°C. O tratamento com CdCl₂ é realizado em células solares de CdS/CdTe com a finalidade de promover o crescimento dos grãos e a passivação dos sítios de recombinação dos contornos de grãos.

5.3.4 ATAQUE NP

O ataque com solução aquosa de ácidos nítrico e ácido fosfórico (NP) foi realizado com o principal objetivo de remover óxidos superficiais formados durante o tratamento com CdCl₂. Também foi verificado que este ataque afeta a topografia do filme de CdTe, conforme será discutido no item 6.7.

O conjunto vidro/SnO₂:F/CdS/CdTe foi colocado em solução 1 HNO₃ (65%) + 79 H₃PO₄ (85%) + 33 H₂O por 20 segundos, até que a superfície do filme de CdTe ficasse completamente coberta de bolhas. Em seguida o conjunto foi lavado com água deionizada e seco com jato de ar.

5.3.5 DEPOSIÇÃO DA CAMADA DE ZnTe

Após o conjunto vidro/SnO₂:F/CdS/CdTe ser submetido ao ataque NP foi depositada uma camada de ZnTe com aproximadamente 300 nm de espessura (AMIN, SOPIANB e KONAGAIC, 2007).

A deposição foi realizada pela técnica de CSS com temperatura de fonte de 660°C, temperatura de substrato de 480°C, pressão de 1 Torr de argônio, tempo de deposição de

1 minuto e distância fonte-substrato de 2 mm. Como placa fonte foi utilizado um substrato de sodalime recoberto por um filme de $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ de 350 nm de espessura, que por sua vez havia recebido um filme de ZnTe com 6 μm de espessura, previamente depositado por CSS.

5.3.6 TRATAMENTO COM AgNO_3

Com a finalidade de diminuir a resistividade da camada de ZnTe foi realizado em alguns conjuntos um tratamento com nitrato de prata (AgNO_3) baseado no estudo realizado pelo grupo de Akram K.S.Aqili (AQILI, MAQSSOD e ALI, 2002). O procedimento do tratamento consistiu em manter o filme imerso por 4 minutos em 250 ml de solução de água destilada aquecida a 60°C contendo 0,1 g de AgNO_3 . Após este tempo o filme foi colocado em banho ultra-sônico com água destilada por 10 minutos.

5.3.7 DEPOSIÇÃO DO CONTATO DE FUNDO

Após o tratamento com nitrato de prata o contato de fundo da célula solar foi depositado sobre a superfície do filme de ZnTe. Como contatos foram utilizados as seguintes opções:

- Aplicação de cola prata;
- Deposição por evaporação resistiva de filme fino de ouro com espessura de aproximadamente 200 nm.

5.4 MEDIDAS DE EFICIÊNCIA DAS CÉLULAS SOLARES

As medidas de eficiência das células solares foram realizadas no LFF-IME. Uma célula padrão de silício (com características conhecidas) foi exposta à iluminação de uma lâmpada halógena de 300 W com regulagem de potência através de uma fonte variável de tensão.

Quando a corrente de curto circuito (I_{sc}) alcançava o valor de 127,3 mA (valor fornecido pelo fabricante) assumia-se que a intensidade da radiação era de 1 kW/m^2 , que consiste no valor padrão para a densidade de potência da radiação solar. As curvas $I \times V$ das células solares iluminadas foram obtidas conectando-se as células ao diagrama de blocos mostrado na FIG. 5.2.

A tensão aplicada era variada por meio de uma fonte de tensão digital com interface computadorizada da Marca PASCO, modelo Science Workshop 750. Esta interface registrava automaticamente a corrente gerada pelas células, plotando o resultado em gráficos $I \times V$. Com estes gráficos e com a área das células analisadas foram obtidos os parâmetros fotovoltaicos J_{sc} e V_{oc} das células e calculados os respectivos valores de eficiência η e do fator de preenchimento FF.

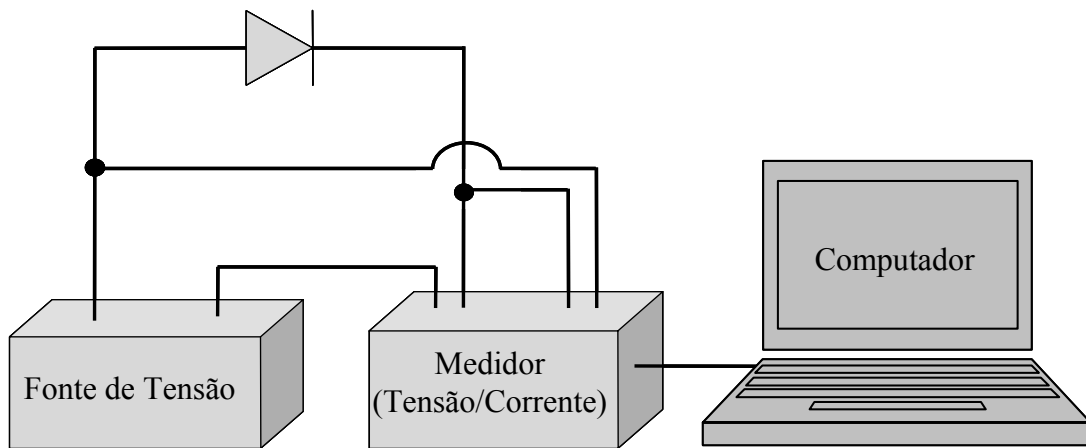


FIG. 5.2 Configuração experimental para obtenção da curva $I \times V$ da célula

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 DEPOSIÇÃO DE ZnTe EM VIDRO E EM VIDRO/SnO₂:F

Algumas deposições realizadas sobre vidro não produziram filmes, conforme mostrado na FIG. 6.1a, onde a deposição foi realizada com temperatura de fonte de 660°C, temperatura de substrato de 480°C, tempo de deposição de 1 minuto e pressão de 1 Torr. O tempo de deposição foi aumentado de 1 minuto para 10 minutos e os resultados foram os mesmos.

Outras deposições realizadas sobre vidro produziram filmes muito descontínuos, conforme mostrado na FIG. 6.1b, onde a deposição foi realizada com temperatura de fonte de 680°C, temperatura de substrato de 480°C, tempo de deposição de 1 minuto e pressão de 1 Torr. O tempo de deposição também foi aumentado de 1 minuto para 10 minutos e os resultados também foram os mesmos.

Algumas deposições realizadas sobre vidro produziram filmes contínuos e com degraus bem definidos, conforme mostrado na FIG. 6.1c, onde a deposição foi realizada com temperatura de fonte de 700°C, temperatura de substrato de 480°C, tempo de deposição de 1 minuto e pressão de 1 Torr.

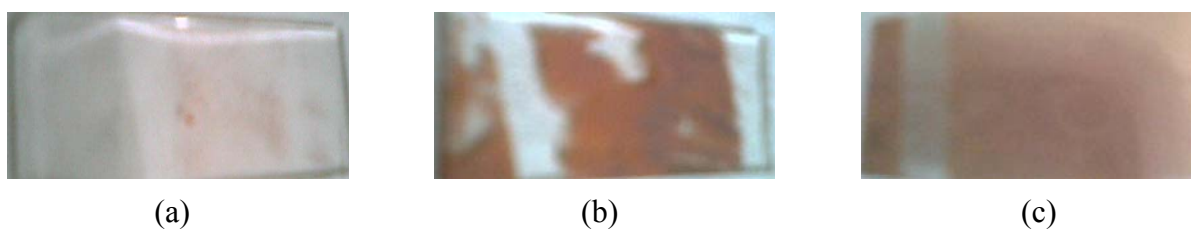


FIG. 6.1 Filmes de ZnTe depositados sobre vidro com diferentes temperaturas de fonte:
a) 660°C; b) 680°C; c) 700°C

As TAB. 6.1 e TAB. 6.2 mostram os resultados das demais deposições realizadas sobre vidro e sobre vidro/SnO₂:F, respectivamente.

Para obter filmes finos contínuos utilizando a técnica de CSS é necessário, entre outros fatores, que a temperatura da fonte forneça energia suficiente ao material fonte para ocorrer sublimação do ZnTe e a difusão até o substrato. Também é necessário que a temperatura de

substrato não forneça energia às moléculas vindas da fonte que, somada a energia que as mesmas já possuem, favoreça a ressublimação. Os resultados mostrados na TAB. 6.1 sugerem que para produzir filmes de ZnTe contínuos sobre substrato de vidro a temperatura da fonte deve ser superior a 660°C e que a temperatura de substrato deve estar cerca de 220°C abaixo do valor da temperatura da fonte, para que não haja ressublimação do material no substrato.

TAB. 6.1 Deposições de ZnTe realizadas sobre vidro

Parâmetro Variado	Nome	T _F (°C)	T _S (°C)	ΔT(°C)	P (Torr)	t (min)	Resultado
T _F (°C)	V700500	700	480	220	1	1	Filme contínuo
	V680480	680	480	200	1	1	Filme descontínuo
	V660480	660	480	180	1	1	Não depositado
	V640480	640	480	160	1	1	Não depositado
T _S (°C)	V660500	660	480	160	1	1	Não depositado
	V660460	660	460	200	1	1	Filme descontínuo
	V660440	660	440	220	1	1	Filme contínuo
P (Torr)	V0101A	660	480	180	1	1	Não depositado
	V0201A	660	480	180	2	1	Não depositado
	V0301A	660	480	180	3	1	Não depositado
T (min)	V0101A	660	480	180	1	1	Não depositado
	V0103A	660	480	180	1	3	Não depositado
	V0105A	660	480	180	1	5	Não depositado

TAB. 6.2 Deposições de ZnTe realizadas sobre vidro/SnO₂:F

Parâmetro Variado	Nome	T _F (°C)	T _S (°C)	ΔT(°C)	P(Torr)	t(min)	Resultado
T _F (°C)	S700500	700	500	200	1	1	Filme contínuo
	S680480	680	480	200	1	1	Filme contínuo
	S660480	660	480	180	1	1	Filme contínuo
	S640480	640	480	160	1	1	Filme contínuo
T _S (°C)	S660500	660	480	160	1	1	Filme contínuo
	S660460	660	460	200	1	1	Filme contínuo
	S660440	660	440	220	1	1	Filme contínuo
P (Torr)	S0101A	660	480	180	1	1	Filme contínuo
	S0201A	660	480	180	2	1	Filme contínuo
	S0301A	660	480	180	3	1	Filme contínuo
T (min)	S0101A	660	480	180	1	1	Filme contínuo
	S0103A	660	480	180	1	3	Filme contínuo
	S0105A	660	480	180	1	5	Filme contínuo

Os resultados mostrados na TAB. 6.2 sugerem que deposições realizadas com temperaturas da fonte superiores a 640°C e com temperaturas de substrato 160°C abaixo do valor da temperatura da fonte produzem filmes de ZnTe contínuos sobre substrato de vidro/SnO₂:F.

A FIG. 6.2 mostra um filme de ZnTe depositado em Vidro/SnO₂:F pela técnica de CSS com temperatura de fonte de 660°C, temperatura de substrato de 480°C e pressão de sistema de 1 Torr.



FIG. 6.2 Filme de ZnTe depositado por CSS sobre vidro/SnO₂:F

A comparação entre as deposições realizadas em vidro e as realizadas em vidro/SnO₂:F mostram que o ZnTe é depositado com mais facilidade no SnO₂:F do que no vidro. Esta diferença se deve provavelmente ao fato de a superfície do vidro possuir menos pontos de ancoragem que propiciem a formação de centros de nucleação do que a superfície do SnO₂:F.

6.2 ANÁLISE DE ESPESSURA

A TAB. 6.3 mostra como a espessura e a taxa de deposição dos filmes finos de ZnTe depositados variaram com a temperatura de fonte (T_F), com a temperatura de substrato (T_S), com a diferença entre as temperaturas de fonte e de substrato (ΔT), com a pressão do sistema (P) e com o tempo de deposição (t). Não foi realizada uma análise da variação da taxa de deposição com a distância fonte-substrato (d), pois este parâmetro foi sempre mantido igual a 2 mm.

Como a maioria das espessuras dos filmes depositados em vidro não foram uniformes, somente as deposições realizadas sobre vidro/SnO₂:F e as duas deposições sobre vidro mostradas nas duas últimas linhas da TAB. 6.3 foram consideradas para análise.

TAB. 6.3 Medidas das espessuras dos filmes de ZnTe produzidos por CSS

Substrato	T _F (°C)	T _S (°C)	ΔT(°C)	P(Torr)	t(min)	Esp (μm)	Taxa de Dep (μm/min)
Vidro/SnO ₂ :F	700	480	220	1	1	0,49	0,49
Vidro/SnO ₂ :F	680	480	200	1	1	0,40	0,40
Vidro/SnO ₂ :F	660	480	180	1	1	0,26	0,26
Vidro/SnO ₂ :F	640	480	160	1	1	0,11	0,11
Vidro/SnO ₂ :F	660	480	180	1	1	0,26	0,26
Vidro/SnO ₂ :F	660	460	200	1	1	0,30	0,30
Vidro/SnO ₂ :F	660	440	220	1	1	0,33	0,33
Vidro/SnO ₂ :F	660	480	180	1	1	0,26	0,26
Vidro/SnO ₂ :F	660	480	180	2	1	0,10	0,10
Vidro/SnO ₂ :F	660	480	180	3	1	0,06	0,06
Vidro/SnO ₂ :F	660	480	180	1	1	0,26	0,26
Vidro/SnO ₂ :F	660	480	180	1	3	0,69	0,23
Vidro/SnO ₂ :F	660	480	180	1	5	0,94	0,19
Vidro	700	480	220	1	1	0,44	0,44
Vidro	660	440	220	1	1	0,14	0,14

A FIG. 6.3 mostra a relação entre a taxa de deposição e a temperatura da fonte durante as deposições.

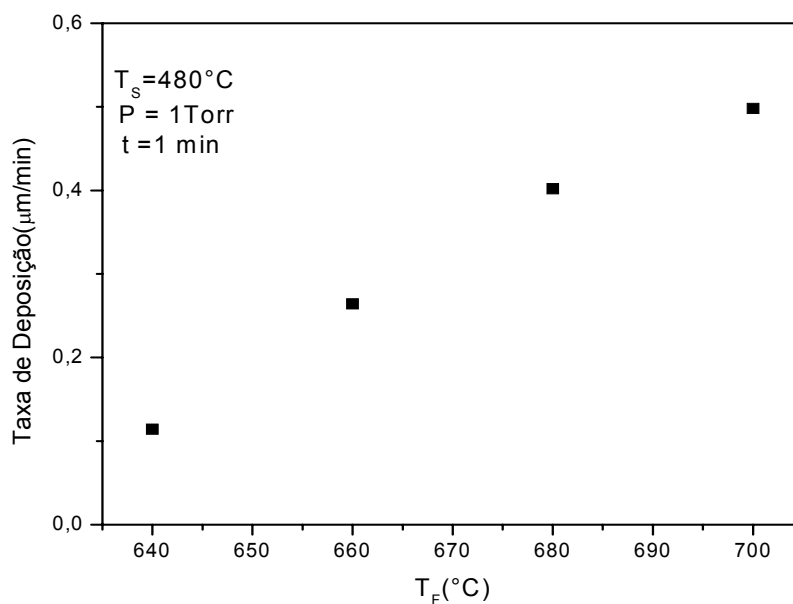


FIG. 6.3 Variação da taxa de deposição em função da temperatura da fonte

A FIG. 6.3 mostra uma relação aproximadamente linear entre a taxa de deposição e a temperatura da fonte. Isto se deve ao fato de que menores temperaturas de fonte causam um baixo fluxo de moléculas da fonte para o substrato, uma vez que estão se difundindo em um meio rarefeito (1 Torr), causando uma proporcional variação da taxa de deposição com a variação da temperatura da fonte.

A partir dos valores experimentais obtidos diretamente da TAB. 6.3 e dos valores teóricos calculados a partir da EQ. 2.40 foi construído o gráfico apresentado na FIG. 6.4 comparando os valores teóricos e experimentais das taxas de deposição em função do inverso da temperatura da fonte.

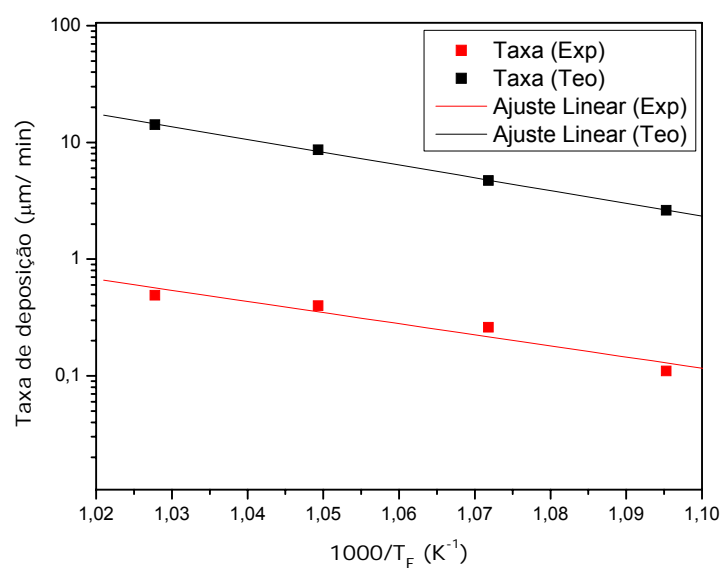


FIG. 6.4 Taxas de deposição experimental (Exp) e teórica (Teo) em função da temperatura da fonte, com $T_S = 480^\circ\text{C}$, $P = 1$ Torr e $t = 1$ minuto.

A partir do gráfico mostrado na FIG. 6.4 foi possível obter a energia de ativação experimental do processo de deposição como sendo igual a 0,94 eV e a energia de ativação teórica do processo de deposição como sendo igual a 0,82 eV.

O modelo teórico não leva em consideração possíveis gradientes de temperatura existentes entre a fonte (colocada acima do bloco de grafite) e seu respectivo termopar (colocado dentro do bloco de grafite) nem entre o substrato (colocado abaixo do bloco de grafite) e seu respectivo termopar (colocado dentro do bloco de grafite). Esses gradientes podem fazer com que a temperatura real da fonte seja menor do que a temperatura medida e com que a temperatura real do substrato seja maior do que a temperatura medida diminuindo o valor da taxa de deposição experimental em relação ao valor teórico.

A influência da temperatura do substrato na taxa de deposição foi verificada mantendo os demais parâmetros de deposição constantes em $T_F = 660^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ Torr}$, $t = 1 \text{ min}$, $d = 2 \text{ mm}$ e atmosfera de argônio.

A FIG. 6.5 mostra a relação entre a taxa de deposição e a temperatura do substrato durante as deposições.

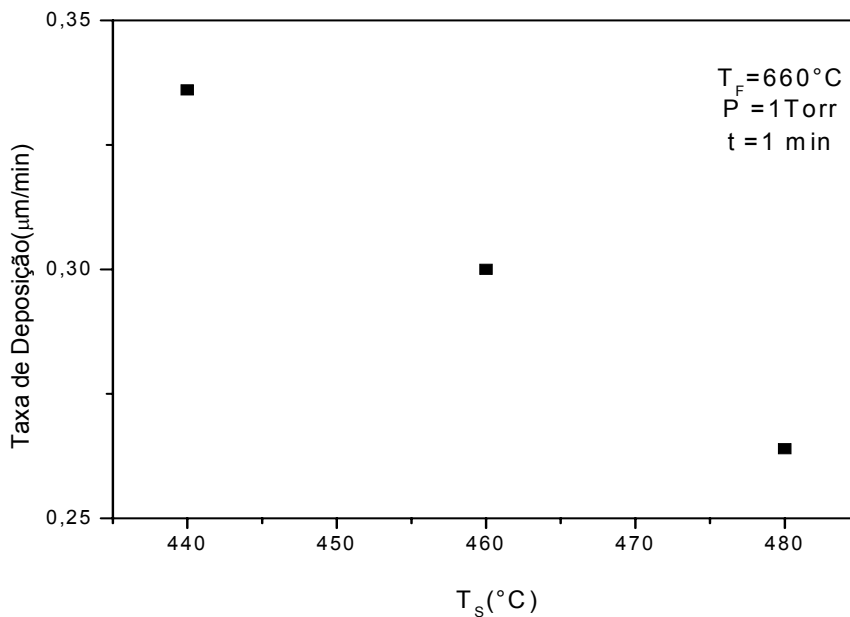


FIG. 6.5 Taxa de deposição em relação à temperatura do substrato (T_s)

A partir da FIG. 6.5 pode-se observar que a taxa de deposição do filme diminui linearmente com o aumento da temperatura do substrato.

Uma vez que o mecanismo de transporte das moléculas da fonte para o substrato é dominado por difusão, o aumento de T_s levou a uma diminuição de ΔT (uma vez que T_F foi mantido constante em 660°C) e a diminuição do fluxo de partículas da fonte para o substrato (uma vez que foram usados os mesmos valores de pressão (1 Torr) e de tempo de deposição (1 minuto)). O menor fluxo de chegada de partículas no substrato causou a diminuição da taxa de deposição. A possibilidade de ressublimação do material não foi levada em consideração devido às temperaturas de substrato envolvidas.

Para realizar a análise da influência da pressão do sistema na taxa de deposição os demais parâmetros foram mantidos constantes em $T_F = 660^\circ\text{C}$, $T_s = 480^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ minuto}$, $d = 2 \text{ mm}$ e atmosfera de argônio.

A FIG. 6.6 mostra a relação entre a taxa de deposição e a pressão do sistema durante as deposições. É possível perceber que a taxa de deposição diminui com o aumento da pressão.

Isto se deve ao fato de o mecanismo de transporte das moléculas da fonte para o substrato ser dominado por difusão e, como tal, depende da densidade do meio onde as partículas estão se difundindo. O aumento da pressão do sistema dificulta a difusão das moléculas da fonte para o substrato diminuindo a taxa de moléculas que chegam ao substrato e a taxa de deposição.

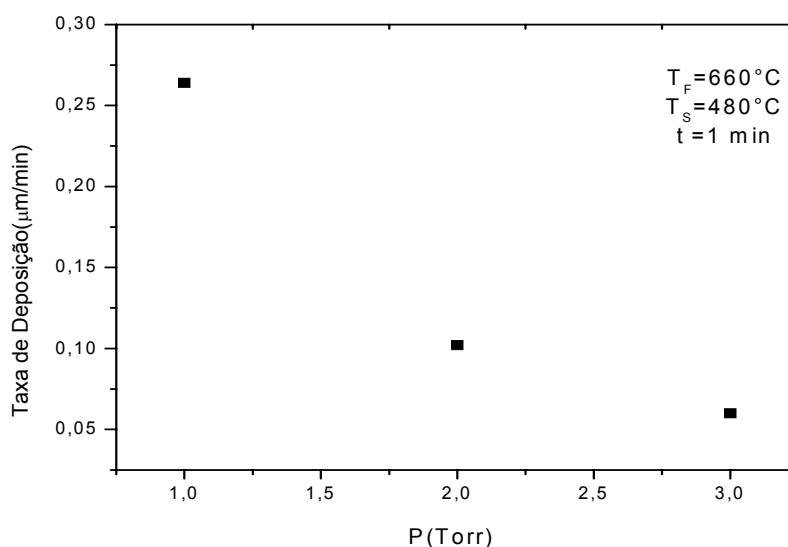


FIG. 6.6 Taxa de deposição em relação à pressão do sistema (P)

As amostras que sofreram tratamentos térmicos apresentaram as espessuras mostradas na TAB. 6.4. Conforme já mencionado anteriormente, os parâmetros de deposição foram: $T_F = 660^\circ\text{C}$, $T_S = 480^\circ\text{C}$, $P = 1$ Torr, $t = 1$ minuto, $d = 2$ mm e atmosfera de argônio.

Como esperado, a TAB. 6.4 mostra que não houve uma mudança significativa na espessura dos filmes devido aos tratamentos térmicos aplicados.

A pouca variação observada nos valores de espessura leva a crer que o material ficou mais denso devido à eliminação de vazios provocada pelo crescimento de grãos. A ocorrência de perda de material por ressublimação é pouco provável devido às temperaturas e pressões envolvidas.

TAB. 6.4 Espessuras das amostras tratadas

Substrato	Tempo_Trat (min)	Temperat_trat ($^\circ\text{C}$)	Esp (nm)
Amostra NT	0	0	265
Vidro/SnO ₂ :F	20	400	277
Vidro/SnO ₂ :F	20	440	258
Vidro/SnO ₂ :F	30	400	245

6.3 ANÁLISE MORFOLÓGICA

Nas FIG. 6.7 e FIG. 6.8 são apresentadas micrografias correspondentes às amostras de filmes finos de ZnTe depositados em substrato de vidro/SnO₂:F e em substrato de vidro, respectivamente. Estas deposições foram realizadas com $T_F = 700^\circ\text{C}$, $T_S = 480^\circ\text{C}$, $P = 1$ Torr, $d = 2$ mm e $t = 1$ minuto.

Através das FIG. 6.7 e FIG. 6.8 pode-se observar que a deposição em substrato de vidro produziu filmes com maiores grãos do que a deposição em substrato de vidro/SnO₂:F, devido à menor taxa de nucleação do ZnTe no vidro do que no SnO₂:F. A diferença entre tamanhos médios de grãos observados nas FIG. 6.7 e FIG. 6.8 é atribuída, conforme mencionado anteriormente, ao fato de o vidro ser amorfo, não favorecendo a formação de centros de nucleação, enquanto o SnO₂, por ser policristalino, possui defeitos e contornos de grãos que favorecem a formação de centros de nucleação.

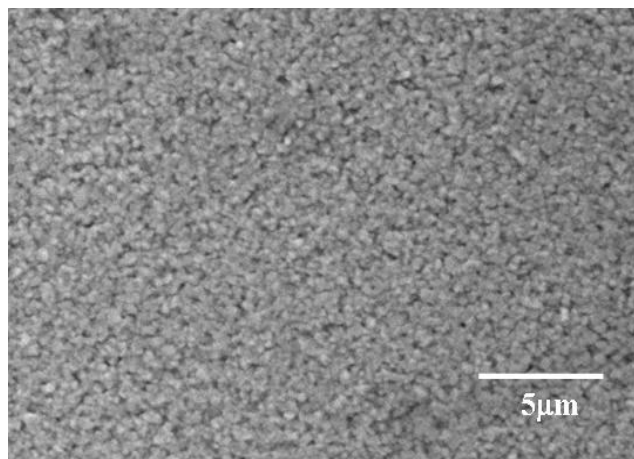


FIG. 6.7 Micrografias obtidas por MEV (10000x) de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO₂:F

Também é possível observar nas FIG. 6.7 e FIG. 6.8 que embora o filme depositado em substrato de vidro tenha aparência contínua quando depositado a 700°C (FIG. 6.1c), microscopicamente possui áreas de aglomerados e vazios, provavelmente devido às imperfeições na superfície do substrato que favoreceram a formação de sítio de nucleação em maior densidade nestas imperfeições.

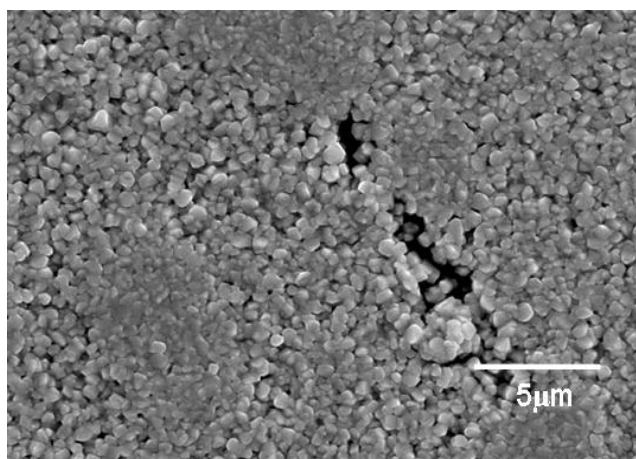


FIG. 6.8 Micrografias obtidas por MEV (10000x) de filmes de ZnTe depositados sobre vidro

Nas FIG. 6.9, FIG. 6.10 e FIG. 6.11 são apresentadas micrografias correspondentes às amostras depositadas em substrato de vidro/SnO₂:F em diferentes temperaturas dos mesmos. Os parâmetros mantidos constantes foram a temperatura de fonte ($T_F = 660^\circ\text{C}$), a pressão do sistema ($P = 1$ Torr), o tempo de deposição ($t = 1$ min) e a atmosfera de argônio.

O pequeno aumento observado no tamanho médio de grão das amostras das FIG. 6.9, FIG. 6.10 e FIG. 6.11 com o aumento da temperatura do substrato se deve a maior mobilidade dos átomos na superfície dos substratos com maior temperatura.

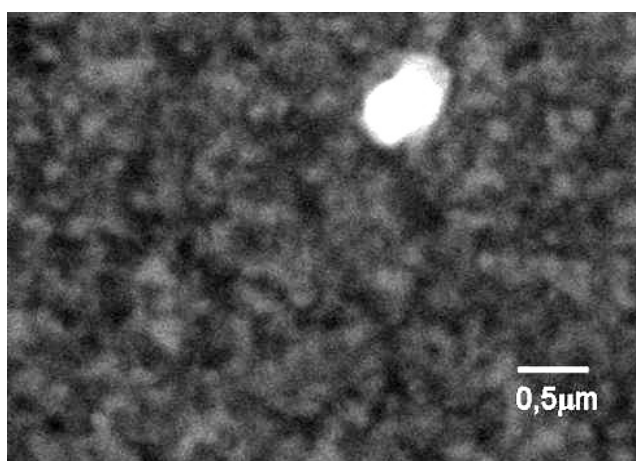


FIG. 6.9 Micrografias obtidas por MEV (30000x) de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO₂:F com temperatura de substrato de 440°C.

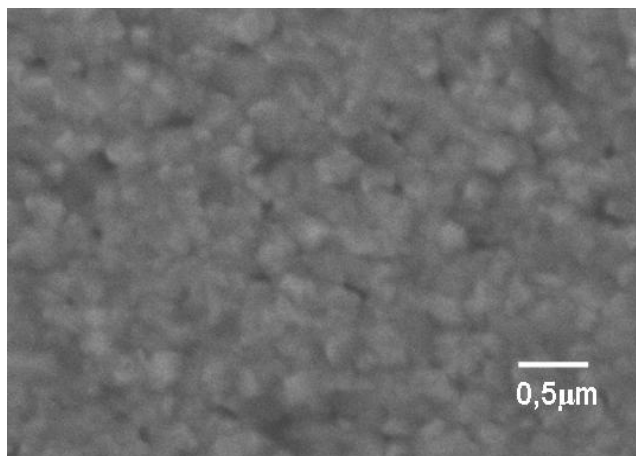


FIG. 6.10 Micrografias obtidas por MEV (30000x) de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO₂:F com temperatura de substrato de 460°C.

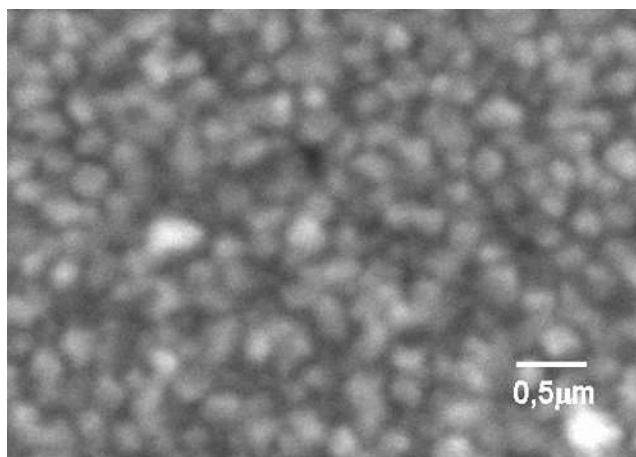


FIG. 6.11 Micrografias obtidas por MEV (30000x) de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO₂:F com temperatura de substrato de 480°C.

Nas FIG. 6.12, FIG. 6.13 e FIG. 6.14 são mostradas micrografias correspondentes às amostras depositadas em substratos de vidro/ SnO₂:F em diferentes temperaturas de fonte, em uma mesma temperatura de substrato (480°C) e com espessuras muito próximas. A razão deste procedimento foi o fato de que o efeito da espessura sobre o tamanho de grão pode se sobrepor ao efeito da temperatura de fonte e causar análises morfológicas incorretas quando são comparados filmes com diferentes espessuras.

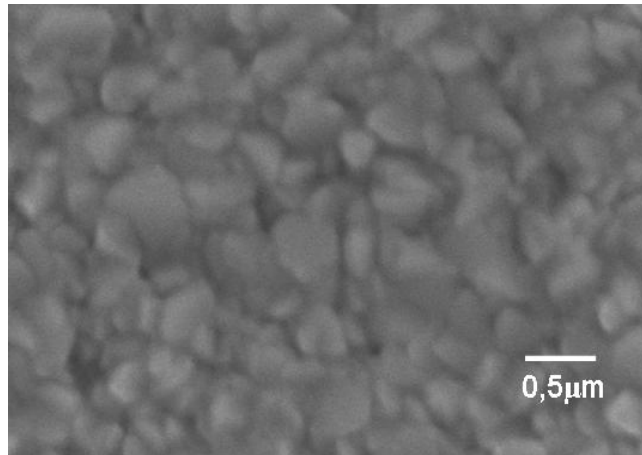


FIG. 6.12 Micrografias obtidas por MEV (30000x) de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO₂:F com temperatura de fonte de 640°C.

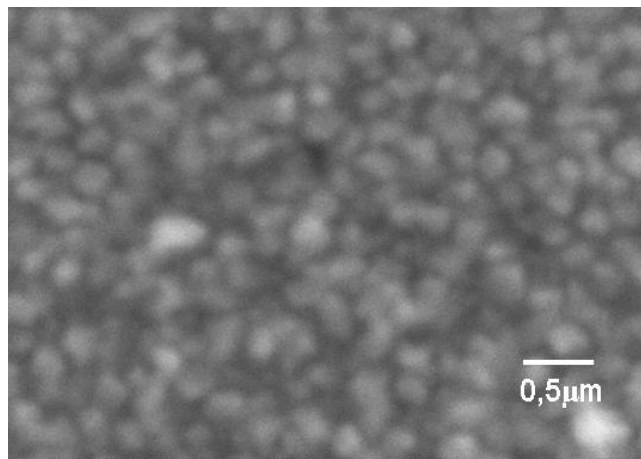


FIG. 6.13 Micrografias obtidas por MEV (30000x) de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO₂:F com temperatura de fonte de 660°C.

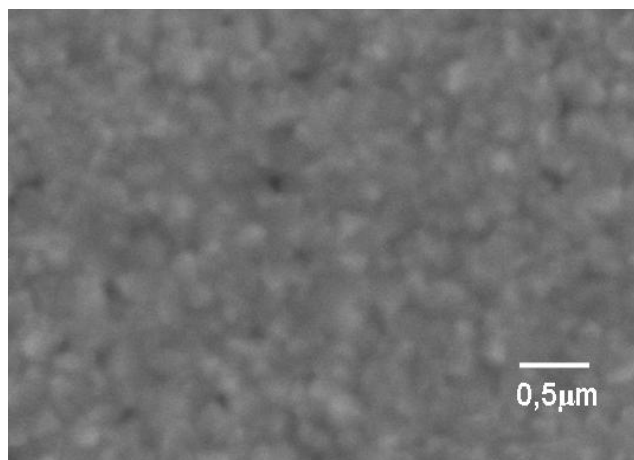


FIG. 6.14 Micrografias obtidas por MEV (30000x) de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO₂:F com temperatura de fonte de 680°C.

Através das FIG. 6.12, FIG. 6.13 e FIG. 6.14 pode-se observar que, nas condições de deposição utilizadas, o tamanho médio de grão dos filmes diminui de forma significativa com o aumento da temperatura da fonte. Isto ocorreu devido ao fato de que o aumento da T_F causou o aumento da taxa de deposição e, conseqüentemente, uma menor mobilidade atômica com uma formação de grãos menores, conforme comentado durante as análises de espessuras.

Nas FIG. 6.15, FIG. 6.16, FIG. 6.17, e FIG. 6.18 são mostradas micrografias correspondentes a amostras depositadas com os mesmos parâmetros, mas submetidos a diferentes tratamentos térmicos. Os parâmetros de deposição utilizados foram $T_F = 660^\circ\text{C}$, $T_S = 480^\circ\text{C}$, $P = 1$ Torr (argônio) e $t = 1$ minuto.

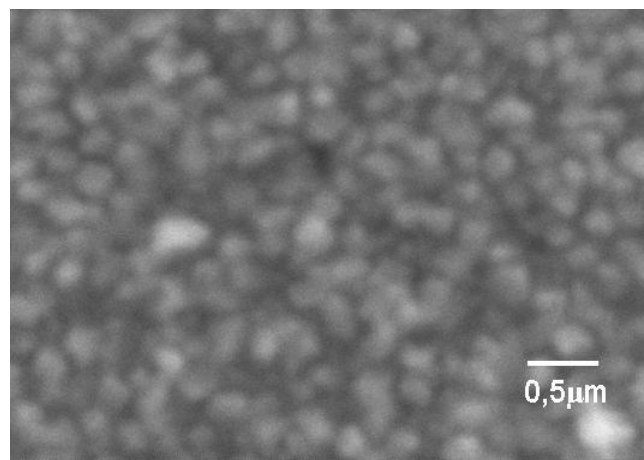


FIG. 6.15 Micrografias obtidas por MEV (30000x) de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO₂:F sem tratamento térmico

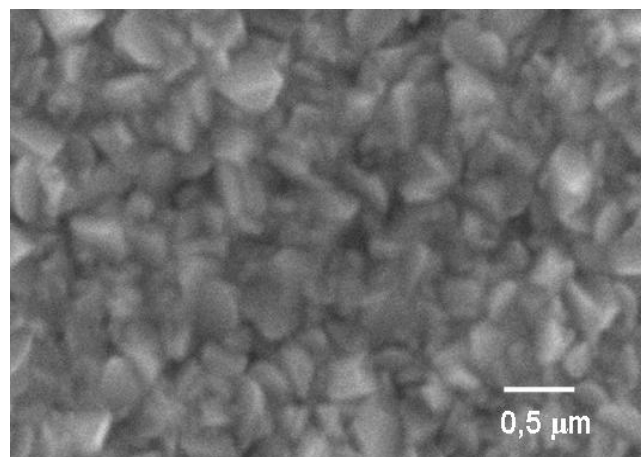


FIG. 6.16 Micrografias obtidas por MEV (30000x) de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO₂:F com tratamentos térmicos de 400°C por 20 minutos

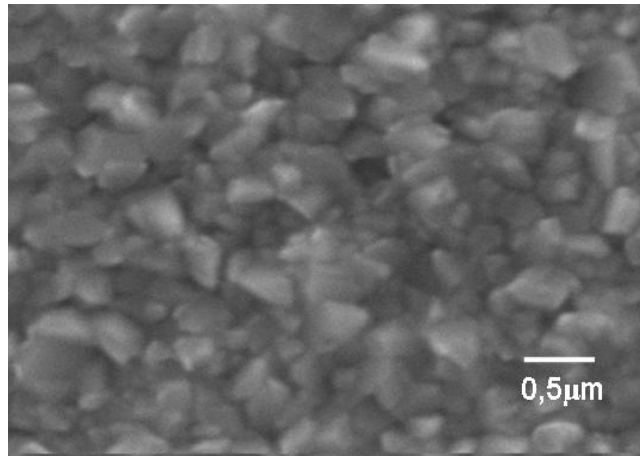


FIG. 6.17 Micrografias obtidas por MEV (30000x) de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO₂:F com tratamentos térmicos de 400°C por 30 minutos

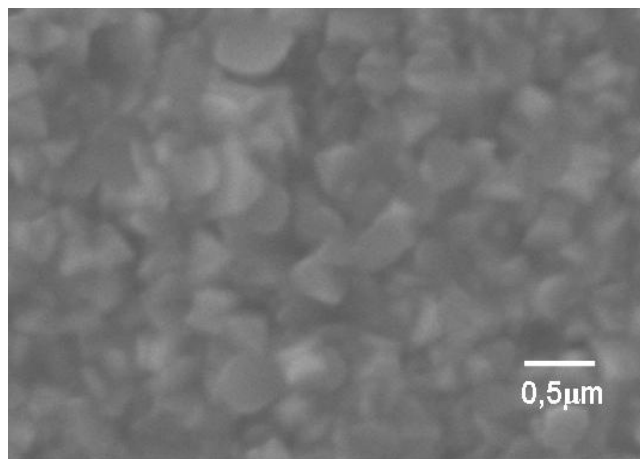


FIG. 6.18 Micrografias obtidas por MEV (30000x) de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO₂:F com tratamentos térmicos de 440°C por 20 minutos

Comparando a FIG. 6.15 com as FIG. 6.16, FIG. 6.17, e FIG. 6.18 é possível observar que ocorreu um aumento no tamanho médio de grão dos filmes com o tratamento térmico. Porém, ao comparar o tamanho médio de grãos dos filmes tratados entre si é possível observar que não houve uma diferença significativa do tamanho de grãos dos filmes tanto com o aumento do tempo de tratamento térmico quanto com o aumento da temperatura de tratamento, nas condições de deposição utilizadas. A falta de alteração significativa na morfologia do filme tratado a 440°C em relação ao filme tratado a 400°C é um indicativo de que tais alterações provavelmente ocorreram em temperaturas inferiores a 400°C. Da mesma

forma, a falta de alteração significativa na morfologia do filme tratado por 30 minutos em relação ao filme tratado por 20 minutos é um indicativo de que o crescimento de grão provavelmente ocorreu com tempos de tratamentos inferiores a 20 minutos, atingindo-se a estabilidade.

A microscopia eletrônica também foi usada para confirmar alguns resultados de espessura obtidos por perfilometria, conforme pode ser observado na FIG. 6.19 e na FIG. 6.20.

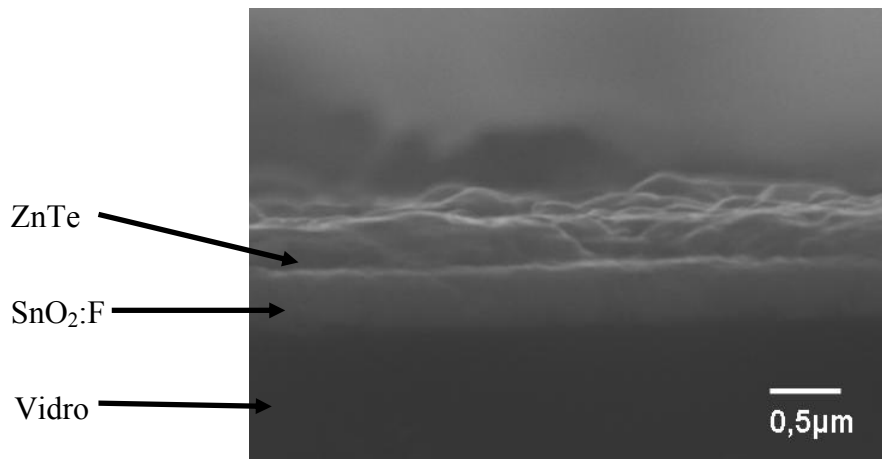


FIG. 6.19 Micrografias obtidas por MEV (30000x) de filme de ZnTe depositados sobre vidro/SnO₂:F

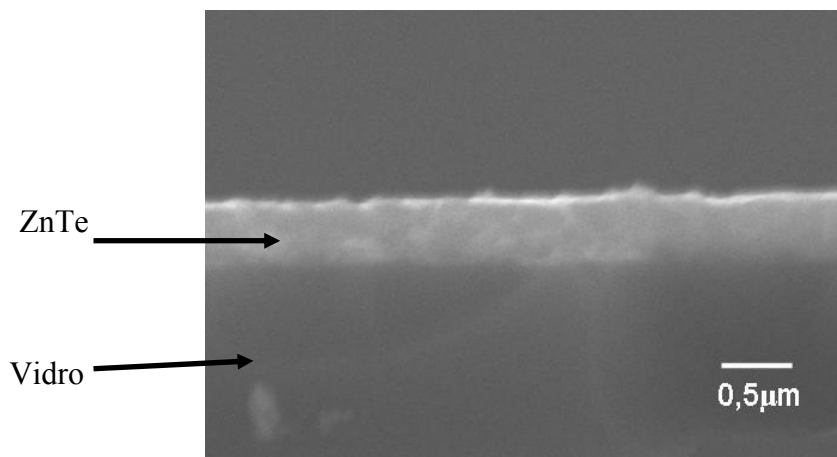


FIG. 6.20 Micrografias obtidas por MEV (30000x) de filme de ZnTe depositados sobre vidro

A micrografia mostrada na FIG. 6.19 corresponde a amostra S660440 ($T_F = 660^\circ\text{C}$, $T_S = 440^\circ\text{C}$, $P = 1$ Torr e $t = 1$ minuto). Para esta amostra a espessura do filme de ZnTe obtida por perfilometria foi de $0,337 \mu\text{m}$, um valor compatível com a medida de espessura obtida por

observação da micrografia ($\approx 0,380 \mu\text{m}$). A micrografia mostrada na FIG. 6.20 corresponde à amostra V700480 ($T_F = 700^\circ\text{C}$, $T_S = 480^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ Torr}$ e $t = 1 \text{ minuto}$). Para esta amostra a espessura do filme de ZnTe obtida por perfilometria foi de $0,445 \mu\text{m}$, um valor compatível com a medida de espessura obtida por observação da micrografia ($\approx 0,450 \mu\text{m}$).

6.4 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

A FIG. 6.21 mostra o espectro de EDS da amostra S660480, para a qual a deposição foi realizada com $T_F = 660^\circ\text{C}$, $T_S = 480^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ Torr}$, $t = 1 \text{ minuto}$.

A FIG. 6.22 mostra o espectro de EDS da amostra S700480, para a qual a deposição foi realizada com $T_F = 700^\circ\text{C}$, $T_S = 480^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ Torr}$, $t = 1 \text{ minuto}$.

A FIG. 6.23 mostra o espectro de EDS da amostra S660440, para a qual a deposição foi realizada com $T_F = 660^\circ\text{C}$, $T_S = 440^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ Torr}$, $t = 1 \text{ minuto}$.

A FIG. 6.24 mostra o espectro de EDS da amostra S0103, para a qual onde a deposição foi realizada com $T_F = 660^\circ\text{C}$, $T_S = 480^\circ\text{C}$, $P = 3 \text{ Torr}$, $t = 1 \text{ minuto}$.

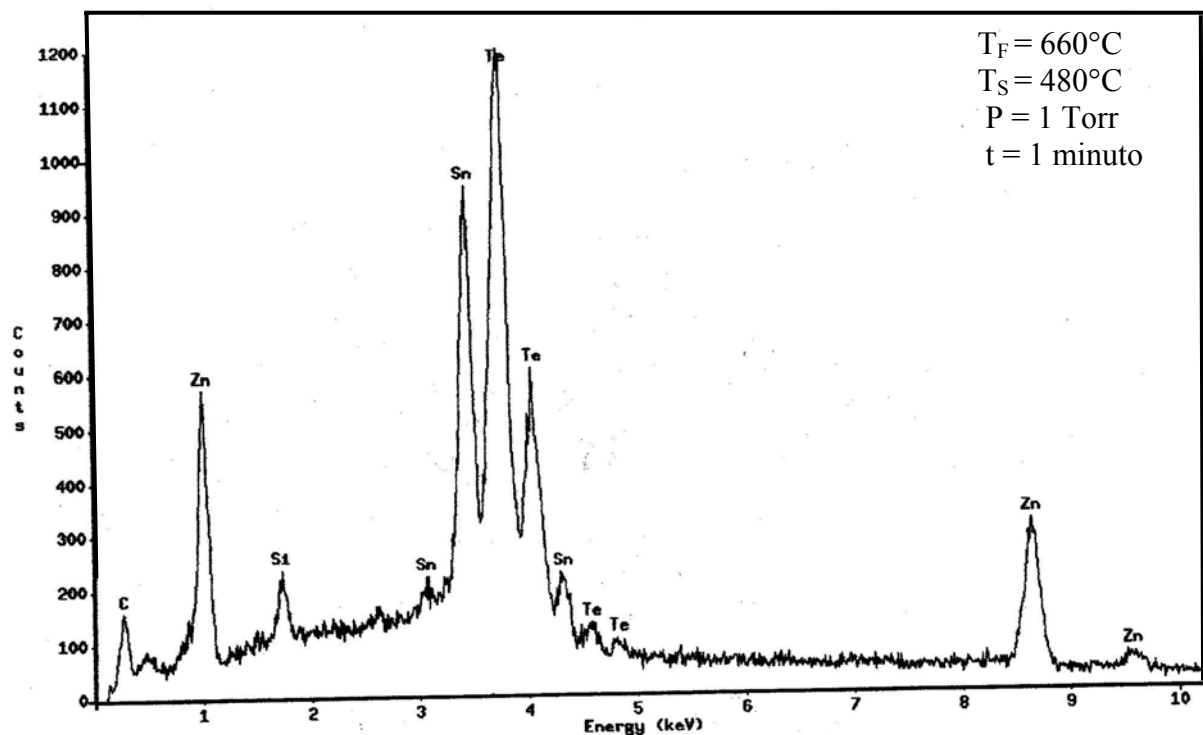


FIG. 6.21 Espectro de EDS da amostra S660480

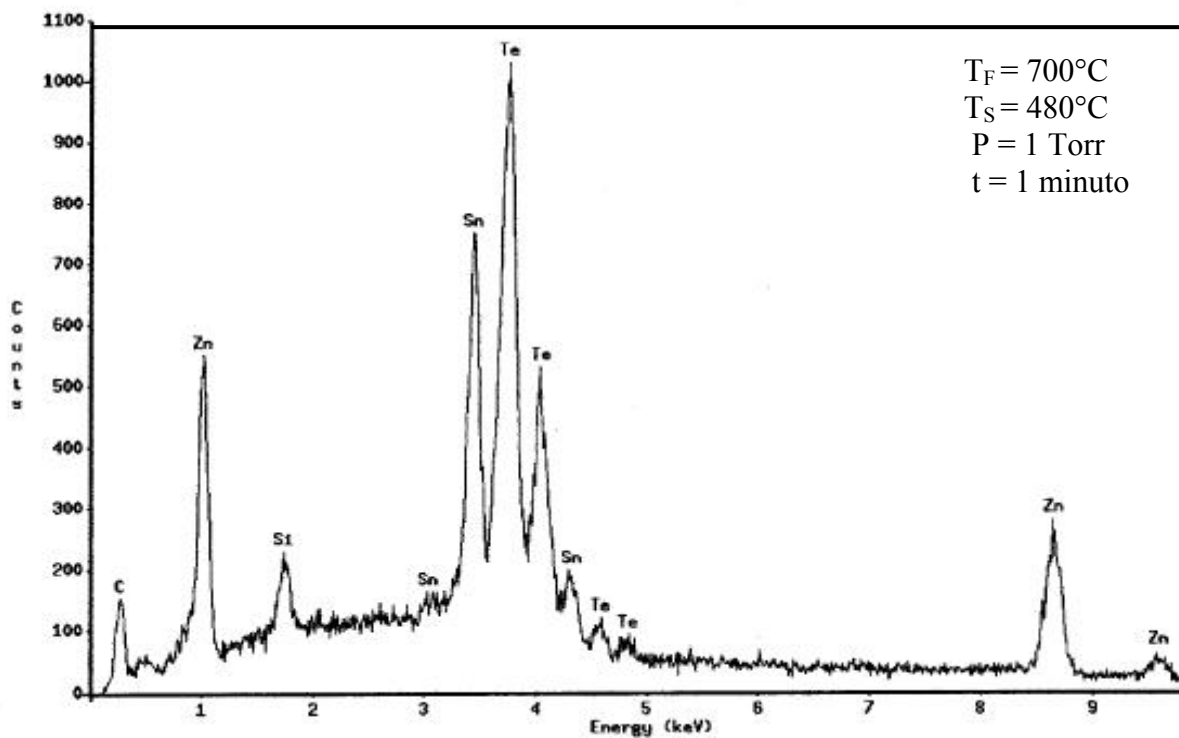


FIG. 6.22 Espectro de EDS da amostra S700480

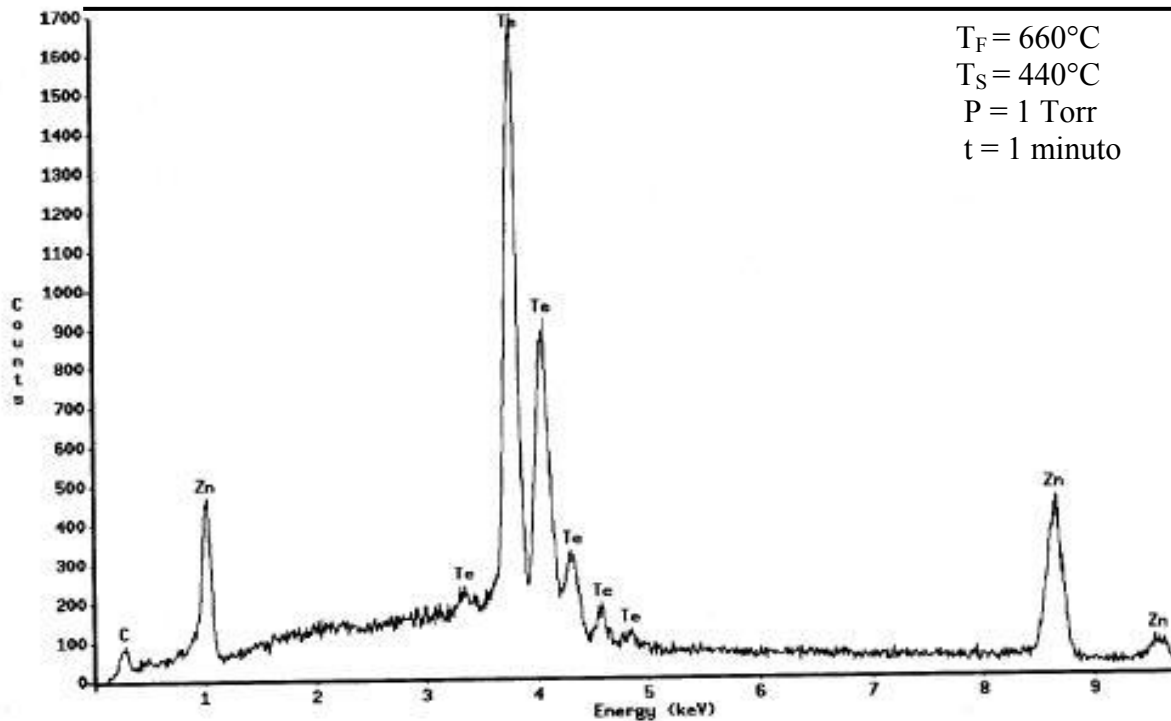


FIG. 6.23 Espectro de EDS da amostra S660440

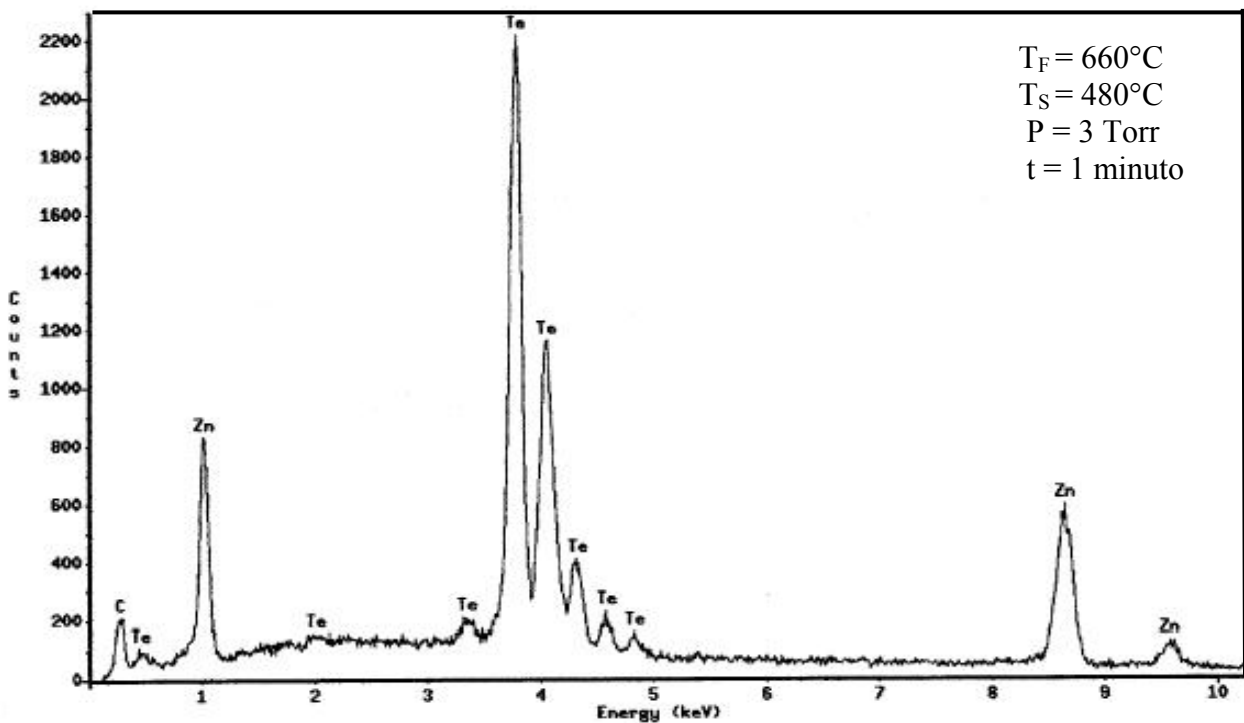


FIG. 6.24 Espectro de EDS da amostra S0103

A análise dos espectros mostrados nas FIG. 6.21, FIG. 6.22, FIG. 6.23 e FIG. 6.24 mostra que, para os parâmetros de deposição utilizados, não houve alteração significativa na composição das amostras depositadas com diferentes temperaturas de substrato, com diferentes temperaturas de fonte ou em diferentes pressões.

6.5 ANÁLISE ÓPTICA

6.5.1 EFEITO DA TEMPERATURA DA FONTE

A FIG. 6.25 mostra o espectro de transmitância dos filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO₂:F com diferentes temperaturas de fonte (T_F), mantendo-se fixo os seguintes parâmetros: $T_S = 480^\circ\text{C}$, $P = 1$ Torr, $t = 1$ minuto e $d = 2$ mm.

Os filmes depositados com $T_F = 640^\circ\text{C}$ e com $T_F = 660^\circ\text{C}$ possuem transmitâncias maiores do que 60% para comprimentos de onda maiores 600 nm. O aumento da temperatura

da fonte para $T_F = 680^\circ\text{C}$ e para $T_F = 700^\circ\text{C}$ diminuiu a transmitância dos filmes para aproximadamente 50% para comprimentos de onda maiores que 600 nm porque as espessuras destes filmes são maiores que as espessuras dos filmes depositados com temperaturas de fonte de 640°C e 660°C .

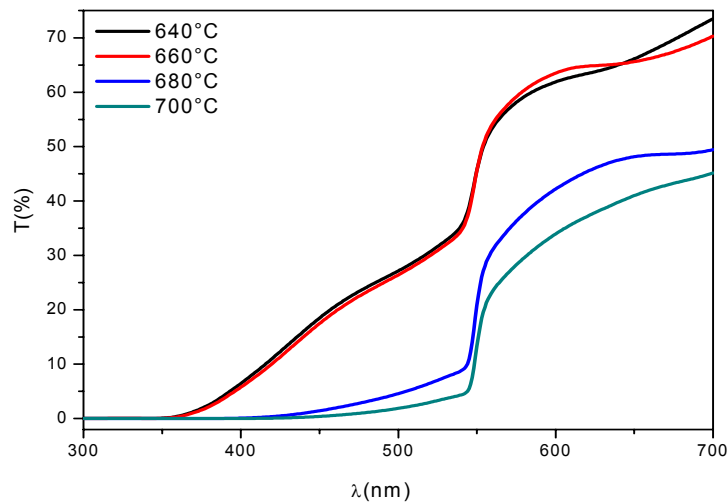


FIG. 6.25 Transmitância de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ com diferentes temperaturas de fonte

A partir das curvas de coeficiente de absorção mostradas na FIG. 6.26, percebe-se o efeito da T_F sobre a transição entre bandas de energia do filme.

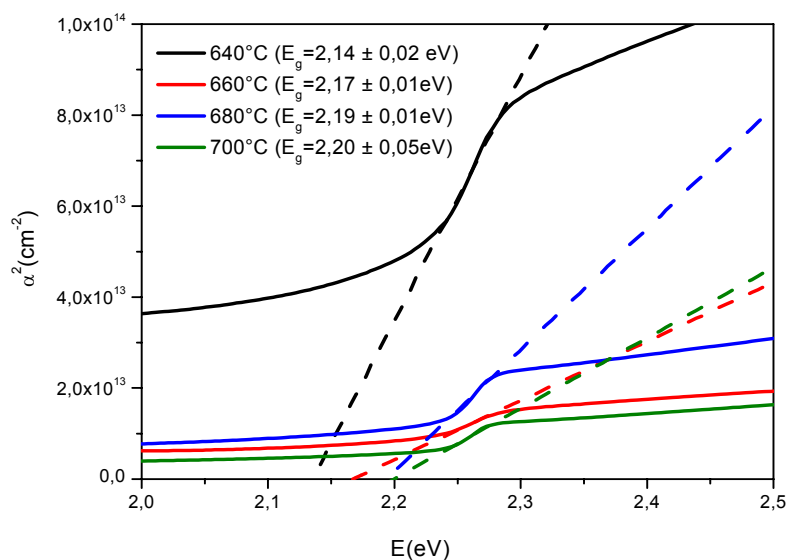


FIG. 6.26 Coeficiente de absorção óptica dos filmes de ZnTe depositados sobre vidro/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ com diferentes temperaturas de fonte

Na FIG. 6.26 é possível observar que os filmes depositados com menor temperatura de fonte possuem menor quantidade de defeitos dentro da banda proibida (transição mais abrupta entre bandas). Este resultado se deve ao fato que deposições realizadas com menores temperaturas de fonte dão origem a produção de filmes com menores taxas de deposições, maior mobilidade atômica e filmes com menos defeitos, que são fontes de introdução de estados de energia no interior da banda proibida.

Embora os valores calculados para a banda proibida (E_g) mostrados na FIG. 6.26 demonstrem uma pequena tendência de aumento em direção ao valor encontrado para o ZnTe (2,25eV) com o aumento da T_F , esta variação é tão pequena (da ordem de 10^{-2} eV) que pode estar ainda dentro do erro inserido no cálculo de E_g devido as aproximações realizadas para os valores de refletância dos filmes citadas no item 5.2.3.

6.5.2 EFEITO DA TEMPERATURA DO SUBSTRATO

A FIG. 6.27 mostra o espectro de transmitância dos filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO₂:F com duas temperaturas de substrato (T_S), mantendo-se constantes os seguintes parâmetros de deposição: $T_F = 660^\circ\text{C}$, $P = 1$ Torr, $t = 1$ minuto e $d = 2$ mm. Os filmes depositados com $T_S = 440^\circ\text{C}$ e com $T_S = 480^\circ\text{C}$ possuem curvas de transmitância com comportamentos semelhantes e diminuição de seu valor com o aumento da temperatura de substrato, provavelmente devido a variação de espessura dos filmes.

A partir das curvas de coeficiente de absorção mostradas na FIG. 6.28, percebe-se o efeito da temperatura de substrato (T_S) sobre a transição entre bandas do filme.

A FIG. 6.28 mostra que quanto maior o valor de T_S menos abrupta é a transição entre as bandas de energia, sugerindo a presença de uma maior quantidade de estados de energia dentro da banda proibida do filme. Isto ocorreu provavelmente devido ao fato de a temperatura de 480°C do substrato ser muito próxima da temperatura de amolecimento do substrato de sodalime, provocando tensões internas no filme que podem introduzir estados de energia no interior da banda proibida.

Assim como mencionado no item anterior, os valores calculados para a banda proibida (E_g) são muito próximos para se obter uma real conclusão da influência da T_S no valor de E_g .

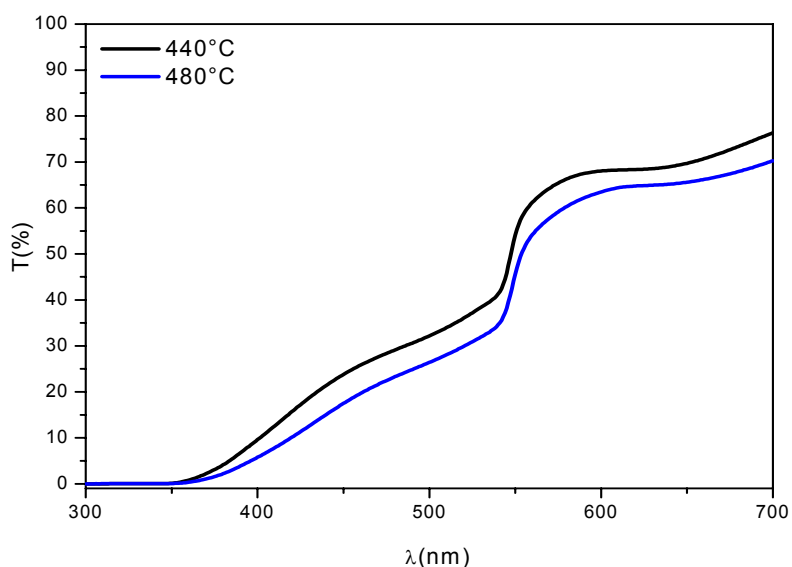


FIG. 6.27 Transmitância de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO₂:F com diferentes temperaturas de substrato

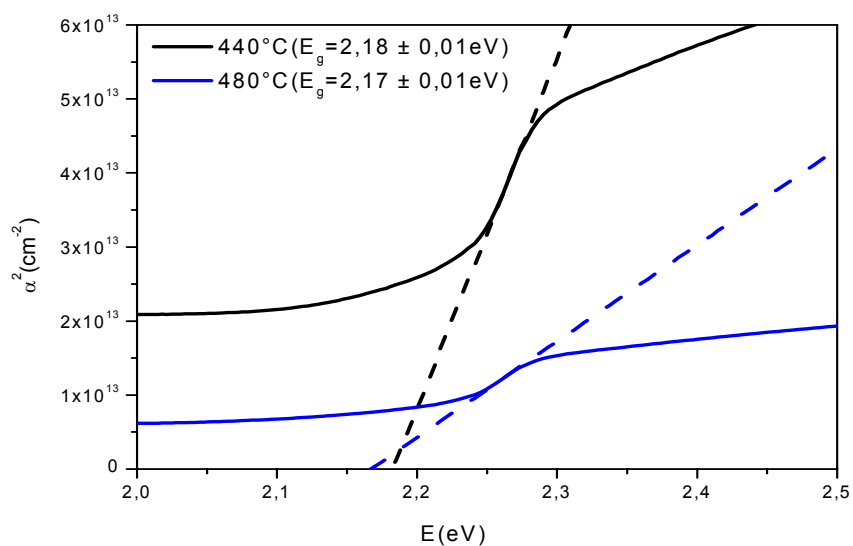


FIG. 6.28 Coeficiente de absorção óptica dos filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO₂:F com diferentes temperaturas de substrato

6.5.3 EFEITO DA PRESSÃO

A FIG. 6.29 mostra o espectro de transmitância dos filmes de ZnTe depositados sobre substrato de vidro/SnO₂:F com diferentes pressões de sistema, T_F = 660°C, T_S = 480°C, t = 1 minuto e d = 2 mm.

O filme depositado com pressão de sistema de 3 Torr apresenta uma menor transmitância ao longo de toda faixa de comprimento de onda avaliada. Entretanto os filmes depositados a 1 e 2 Torr apresentam transmitâncias aproximadamente da mesma ordem entre si e superiores aos filmes depositados a 3 Torr.

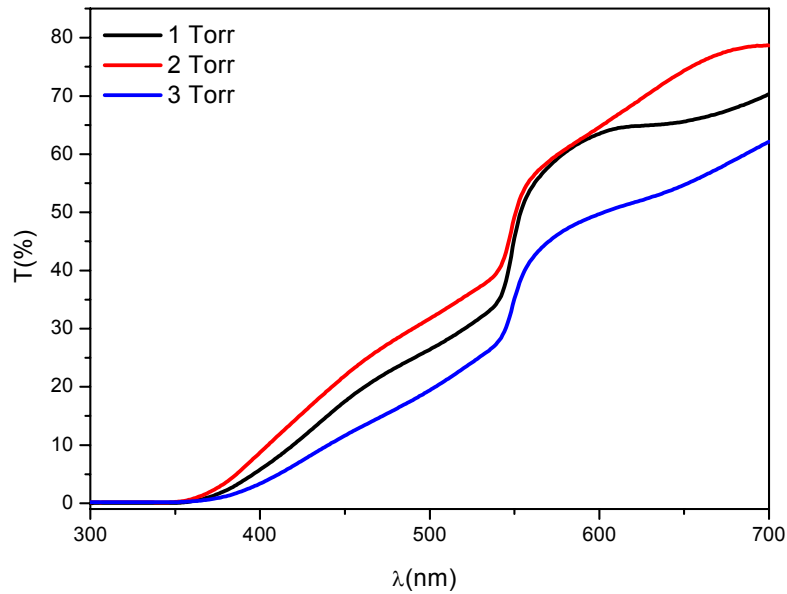


FIG. 6.29 Transmitância de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO₂:F com diferentes pressões de sistema

A FIG. 6.30 mostra as curvas de coeficiente de absorção para várias pressões do sistema durante as deposições.

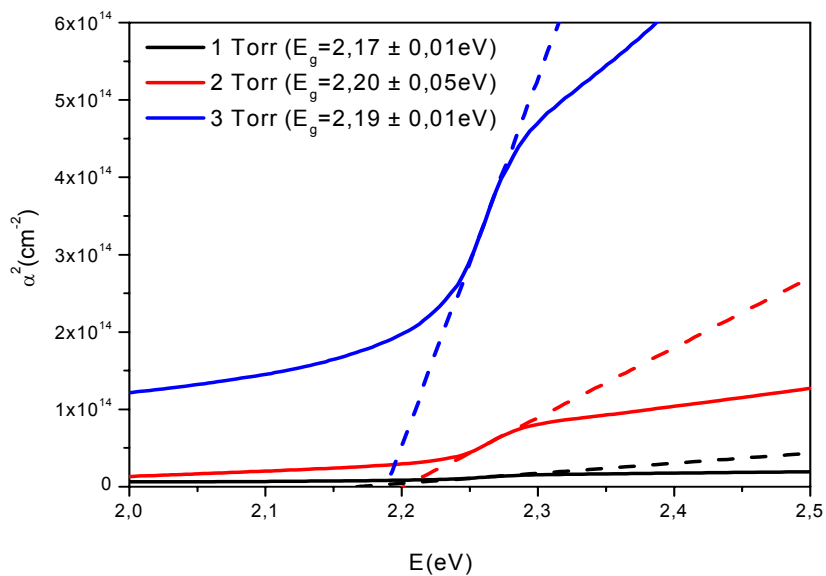


FIG. 6.30 Coeficiente de absorção óptica dos filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO₂:F com diferentes pressões de sistema

Através da FIG. 6.30 percebe-se que quanto maior o valor da pressão mais abrupta é a transição entre bandas do material. Isto ocorre porque aumentando a pressão há uma diminuição da taxa de deposição permitindo que os átomos tenham maior mobilidade. Uma vez que os átomos possuam maior mobilidade o filme é formado com menor quantidade de defeitos diminuindo a probabilidade de introdução de estados de energia dentro da banda proibida do material.

De modo semelhante ao ocorrido nos itens 5.5.1 e 5.5.2, o aumento no valor da energia de banda proibida do material com o aumento da pressão também não foi significativo para análise.

6.5.4 EFEITO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO

A FIG. 6.31 mostra o espectro de transmitância dos filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO₂:F depositados com $T_F = 660^\circ\text{C}$, $T_S = 480^\circ\text{C}$, $P = 1$ Torr, $t = 1$ minuto e $d = 2$ mm, e submetidos a diferentes temperaturas de tratamento térmico. O filme tratado a 440°C apresenta transmitância um pouco menor para comprimentos de onda maiores que 600 nm do que o filme não tratado e o filme tratado a 400°C .

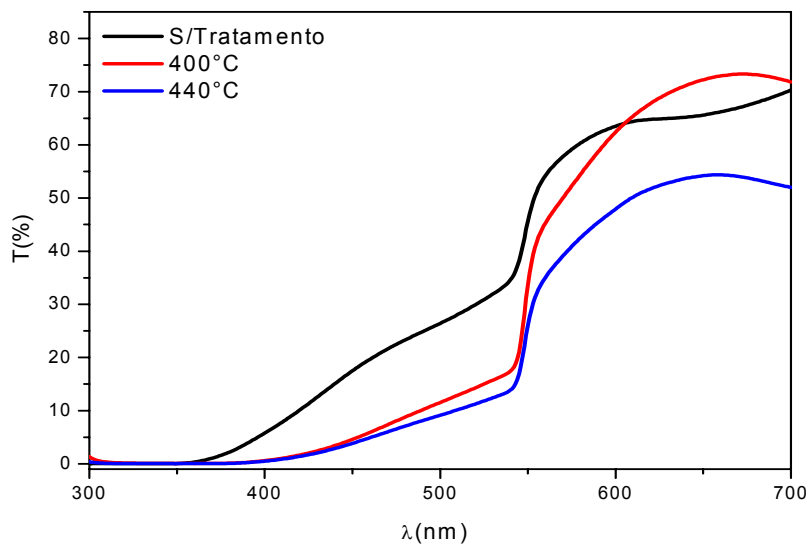


FIG. 6.31 Transmitância de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO₂:F e submetidos a diferentes temperaturas de tratamento térmico

A FIG. 6.32 mostra as curvas de coeficiente de absorção em função das temperaturas usadas nos tratamentos térmicos dos filmes.

A partir da FIG. 6.32 percebe-se que, embora o comportamento das curvas de coeficiente de absorção dos filmes tratados a 400°C e 440°C sejam semelhantes, o filme tratado a 440°C apresentou a maior inclinação da aresta de absorção em relação ao filme não tratado e ao filme tratado a 400°C.

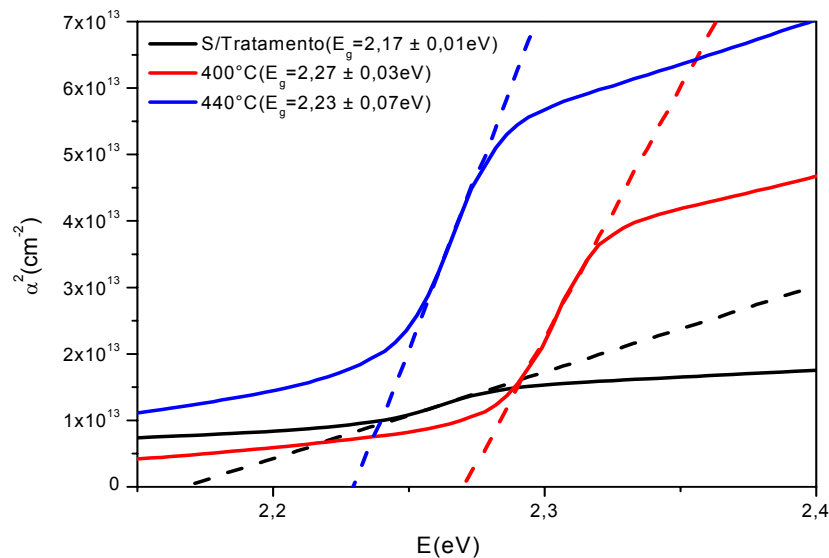


FIG. 6.32 Coeficiente de absorção óptica dos filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO₂:F e submetidos a diferentes temperaturas de tratamento térmico

O tratamento térmico tornou a transição entre bandas de energia do material mais abrupta, sugerindo que houve uma diminuição da densidade de estados de energia presentes dentro da banda proibida devido à migração destes para a superfície.

A inclinação das curvas correspondentes às duas temperaturas de tratamento térmico são aproximadamente paralelas indicando que o aumento da temperatura de tratamento de 400°C para 440°C não causou modificações significativas na densidade de defeitos do material. Este resultado indica que o uso do tratamento térmico a 440°C foi desnecessário para eliminar defeitos que possam introduzir estados de energia dentro da banda proibida, uma vez que o tratamento térmico a 400°C já havia eliminado a maioria destes defeitos.

6.5.5 EFEITO DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO

A FIG. 6.33 mostra o espectro de transmitância dos filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO₂:F depositados com $T_F = 660^\circ\text{C}$, $T_S = 480^\circ\text{C}$, $P = 1$ Torr, $t = 1$ minuto e $d = 2$ mm, e submetidos a diferentes tempos de tratamentos térmicos (Tempo_Trat).

Não houve uma significativa variação da transmitância entre o filme não tratado, o filme tratado por 20 minutos e o filme tratado por 30 minutos.

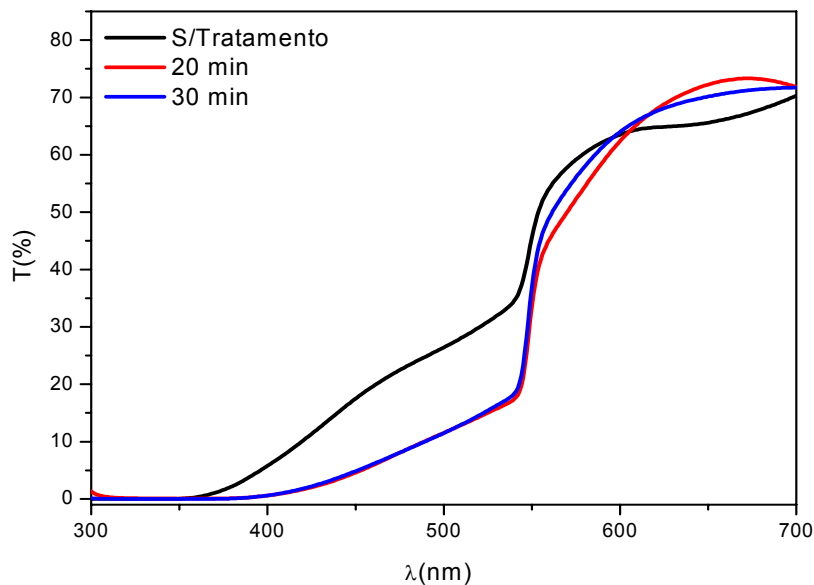


FIG. 6.33 Transmitância de filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO₂:F e submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico

A FIG. 6.34 mostra as curvas de coeficiente de absorção em função dos tempos de tratamentos térmicos aplicados aos filmes.

A curva do coeficiente de absorção do filme tratado por 30 minutos confirma o resultado do item 6.5.4 de que o tratamento térmico tornou a transição entre bandas de energia do material mais abrupta do que da amostra não tratada, o que indica a diminuição da densidade de estados de energia dentro da banda proibida do filme.

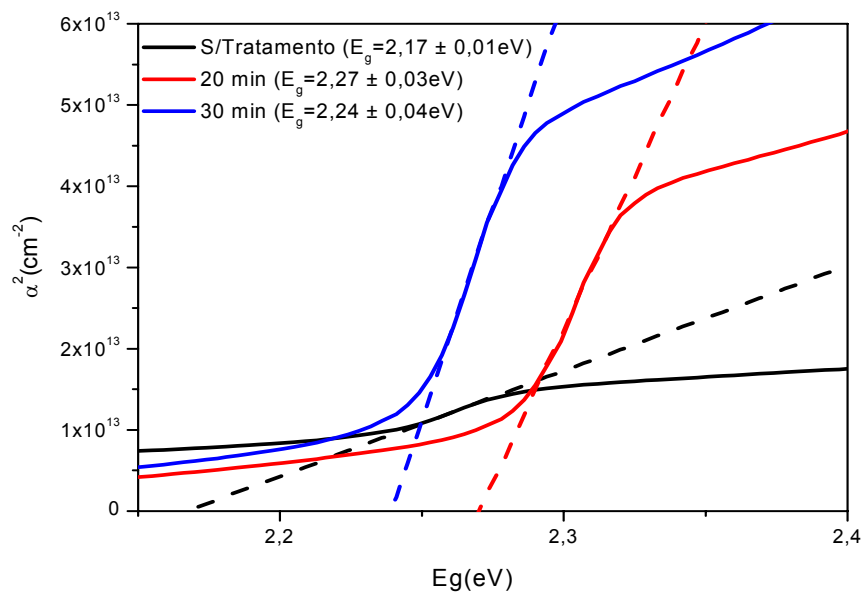


FIG. 6.34 Coeficiente de absorção óptica dos filmes de ZnTe depositados sobre vidro/SnO₂:F e submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico

Assim como ocorrido no item 6.5.4, a inclinação das curvas correspondentes aos dois tempos de tratamento térmico são aproximadamente paralelas indicando que o aumento do tempo de tratamento de 20 minutos para 30 minutos não causou modificações significativas na densidade de defeitos do material. Isto ocorreu provavelmente porque após os primeiros 20 minutos de tratamento térmico a maioria dos defeitos que poderiam gerar estados de energia dentro da banda proibida foi eliminada (ou migrou para a superfície) de modo que manter o tempo de tratamento por 30 minutos foi desnecessário para tratar a maioria dos defeitos presentes no filme.

6.6 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As FIG. 6.35 mostra o difratograma do ZnTe em pó como recebido da Sigma-Aldrich. Como pode ser observado os picos correspondem a fase cúbica do ZnTe e a relação de intensidades é a mesma da ficha JCPDS. Entretanto, o pico indexado em verde corresponde a uma fase pura de telúrio hexagonal e o pico indexado em violeta corresponde a fase do

alumínio, possivelmente do porta amostra. Os outros picos que aparecem no difratograma sem indexação não puderam ser identificados.

A FIG. 6.36 mostra o difratograma do filme fino de ZnTe produzido com os seguintes parâmetros de deposição: substrato de vidro/SnO₂:F, T_F = 700°C, T_S = 480°C, P = 1 Torr, t = 1 minuto e d = 2 mm.

Na FIG. 6.36, além dos planos correspondentes ao ZnTe (indexados em preto) e do plano correspondentes ao SnO₂ (indexados em vermelho), também é observada a existência de planos de zinicita (ZnO - indexados em azul) formada, provavelmente, devido ao fato de que na época desta deposição o sistema CSS onde ela foi realizada ainda apresentava variações nas rampas de aquecimento da fonte e do substrato, conforme mencionado no item 4.5.

O difratograma da FIG. 6.36 mostra que o filme possui boa cristalinidade com estrutura cúbica (tipo blenda de zinco), com crescimento preferencial na direção <220>. O crescimento preferencial do filme na direção <220>, e não na direção <111> que é a direção do plano mais estável para a estrutura cúbica do ZnTe, pode ser atribuído a presença da fase de ZnO, que possivelmente favoreceu o crescimento do filme em algumas direções e desfavoreceu em outras.

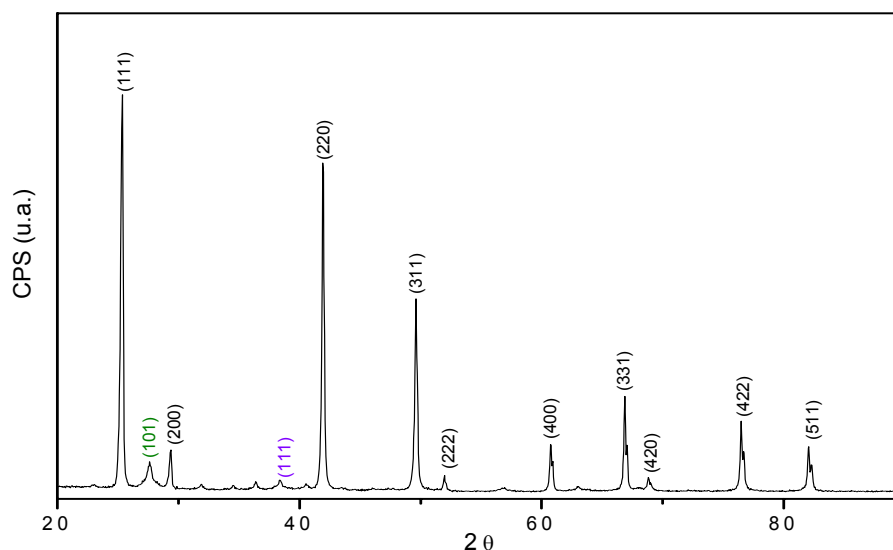


FIG. 6.35 Difratograma do ZnTe em pó

O substrato foi cortado em três partes de modo a ter uma amostra de controle e duas amostras que foram submetidas a tratamentos térmicos a 400°C em dois tempos (20 minutos e 30 minutos). Os difratogramas destes filmes estão apresentados na FIG. 6.37.

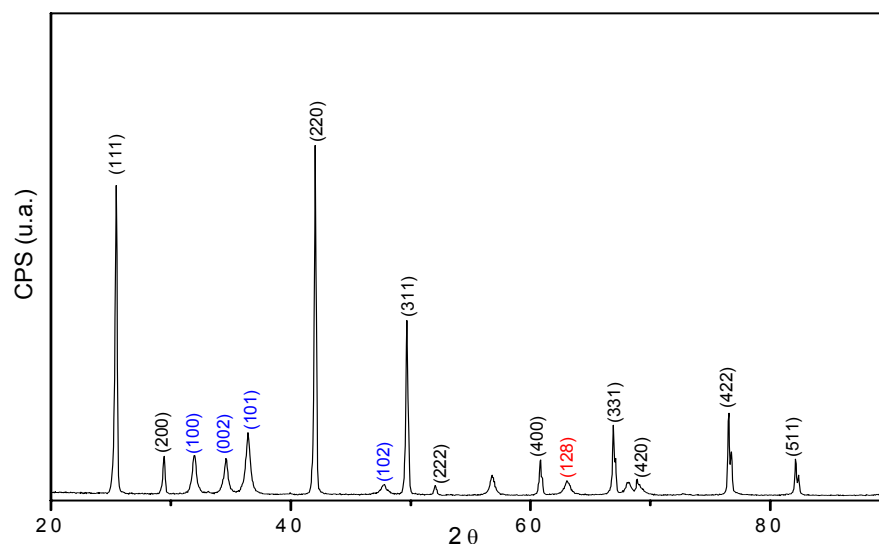


FIG. 6.36 Difratoograma de filme de ZnTe depositado sobre Vidro/SnO₂ com os seguintes parâmetros: $T_F = 700^\circ\text{C}$, $T_S = 480^\circ\text{C}$, $P = 1$ Torr, $t = 1$ minuto e $d = 2$ mm.

Na FIG. 6.37 as escala das intensidades de contagens foram igualadas para possibilitar a comparação visual dos difratogramas.

Assim como no difratograma da FIG. 6.36, os índices em preto no difratograma da FIG. 6.37 correspondem aos planos do ZnTe, os índices em vermelho correspondem ao plano do SnO₂ e os índices em azul correspondem aos planos do ZnO.

A ausência dos planos correspondentes ao ZnO nos difratogramas correspondentes aos filmes tratados, mostrados na FIG. 6.37, indica que o tratamento térmico a 400°C por 20 minutos forneceu energia suficiente para que houvesse o rearranjo atômico e a eliminação do ZnO. Entretanto a eliminação do ZnO (que possui uma estrutura hexagonal), possivelmente favoreceu o surgimento da fase hexagonal do ZnTe indexada em magenta nos difratogramas da FIG. 6.37, correspondentes aos tratamentos térmicos de 20 e 30 minutos.

A FIG. 6.37 mostra o surgimento de picos referentes ao SnO₂ (indexados em vermelho) após os tratamentos térmicos. O surgimento destes picos foi devido à mudança do ângulo de incidência do feixe de raios X na amostra, pois esta análise foi realizada na configuração θ - 2θ acoplados.

A TAB. 6.5 mostra a variação dos coeficientes de textura e do grau de orientação preferencial dos filmes com os tratamentos térmicos dos três picos mais intensos do filme de ZnTe. Pode-se observar nesta tabela que os tratamentos térmicos a 400°C tanto por 20 minutos quanto por 30 minutos causaram uma diminuição dos coeficientes de textura dos picos mais intensos. Isto pode ser explicado pelo fato de que nestas condições de tratamento

térmico (400°C por 20 e 30 minutos) a fase hexagonal foi favorecida devido a migração do zinco.

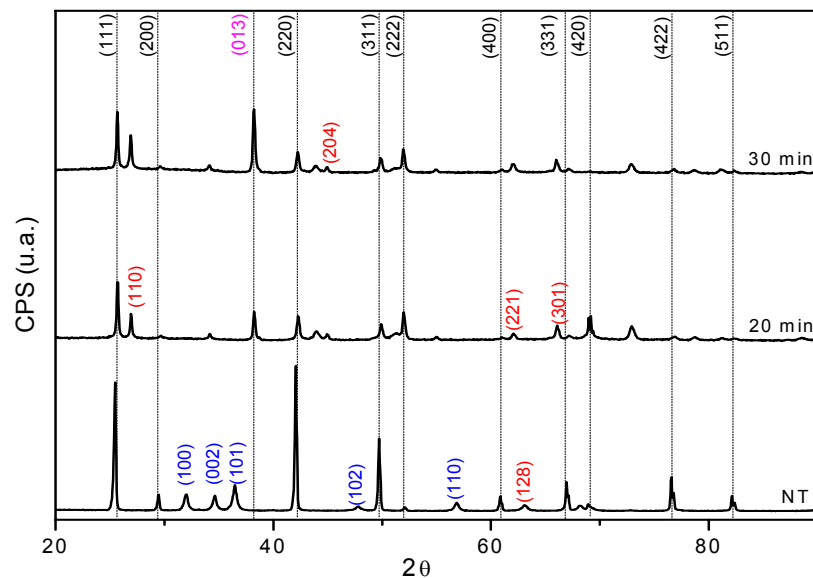


FIG. 6.37 Difratoograma de filmes de ZnTe tratados termicamente por 20 minutos, 30 minutos e não tratados.

A TAB. 6.5 mostra que a maioria dos planos da fase cúbica teve seus coeficientes de textura reduzidos após os tratamentos térmicos. Isto ocorreu porque o surgimento da fase hexagonal se deu através do rearranjo da fase cúbica, assim quanto mais intenso o pico correspondente à fase hexagonal, mais aleatória se tornou a fase cúbica, conforme pode ser observado pela FIG. 6.38.

TAB. 6.5 Coeficientes de textura do filme de ZnTe submetidos a tratamentos térmicos por diferentes tempos.

Plano	C_i (NT)	C_i (20 min)	C_i (30 min)
111	0,73	0,25	0,17
220	1,32	0,66	0,63
311	1,17	0,74	0,67
σ	1,29	0,58	0,32

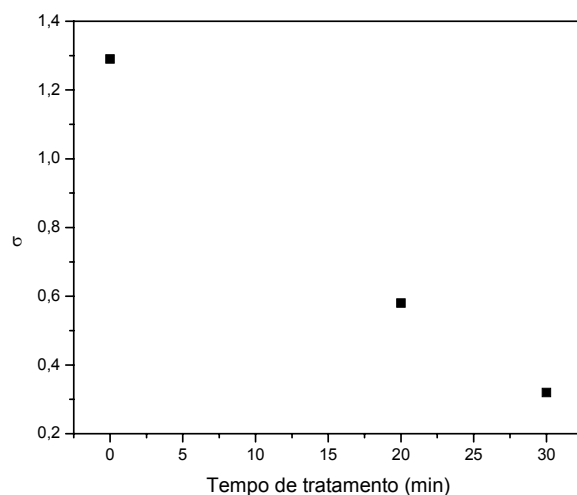


FIG. 6.38 Grau de orientação preferencial do filme de ZnTe em função do tempo de tratamento térmico

Após as modificações no equipamento mencionadas no item 4.5, houve maior controle nas taxas de aquecimento, tanto da fonte como do substrato, possibilitando a produção de filmes de ZnTe sem a presença da fase ZnO ou da fase hexagonal de ZnTe, conforme pode ser observado no difratograma da FIG. 6.39. As outras raiais presentes no difratograma pertencem ao substrato de SnO₂:F.

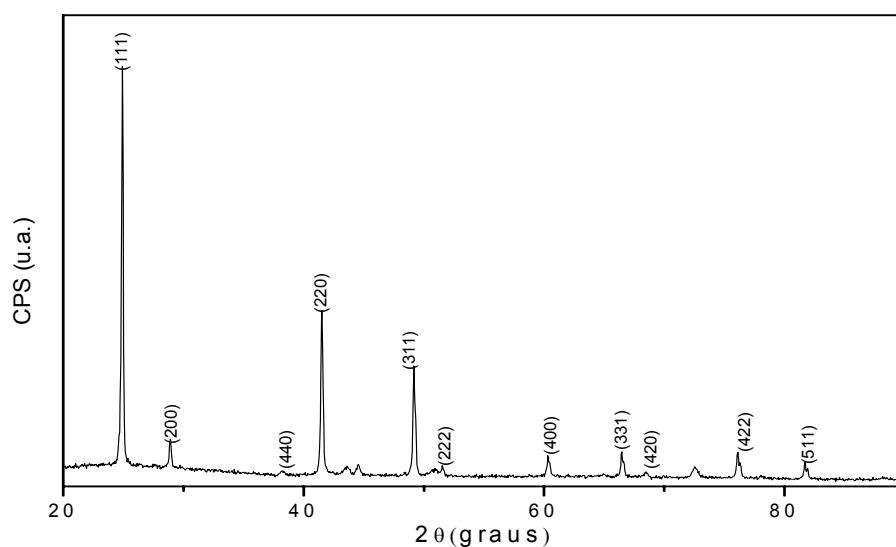


FIG. 6.39 Difratograma de filme fino de ZnTe depositado em Substrato de vidro/SnO₂, T_F = 700°C, T_S = 480°C, P = 1 Torr, t = 1 minuto e d = 2 mm.

O filme apresentou crescimento preferencial na direção $\langle 111 \rangle$ e grau de orientação preferencial (σ) igual a 1,56. Os parâmetros de deposição utilizados para produzir o filme que deu origem ao difratograma da FIG. 6.39 foram: substrato de vidro/SnO₂, T_F = 700°C, T_S = 480°C, P = 1 Torr, t = 1 minuto e d = 2 mm.

O cálculo do parâmetro de rede do ZnTe a partir do difratograma da FIG. 6.39 e da aproximação de Taylor-Sinclair resultou em 6,11 Å. Este é um valor próximo ao valor da literatura (6,10 Å (SIVARAMAN, 2003)).

De acordo com os resultados de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e propriedades ópticas, filmes depositados com T_F = 660°C, T_S = 480°C, P = 1 Torr, t = 1 minuto e d = 2 mm foram escolhidos para avaliar o efeito da camada de ZnTe no comportamento ôhmico do contato de fundo na célula de CdS/CdTe.

6.7 ANÁLISE DA ESTRUTURA vidro/SnO₂:F/CdS/CdTe/ZnTe/Au

Com o objetivo de avaliar a influência da camada de ZnTe no contato ôhmico da célula solar foram confeccionadas estruturas iniciais de vidro/SnO₂/CdS/CdTe para que fossem depositados os filmes finos de ZnTe pela técnica de CSS entre a camada de CdTe e a camada do contato de fundo. As deposições dos filmes finos de ZnTe foram realizadas com os seguintes parâmetros: T_F = 660°C, T_S = 480°C, P = 1 Torr (argônio), t = 1 minuto e d = 2 mm.

Após a deposição de ZnTe, foi observado que em algumas regiões do substrato a camada de CdTe da célula havia descolado, conforme mostrado na FIG. 6.40.

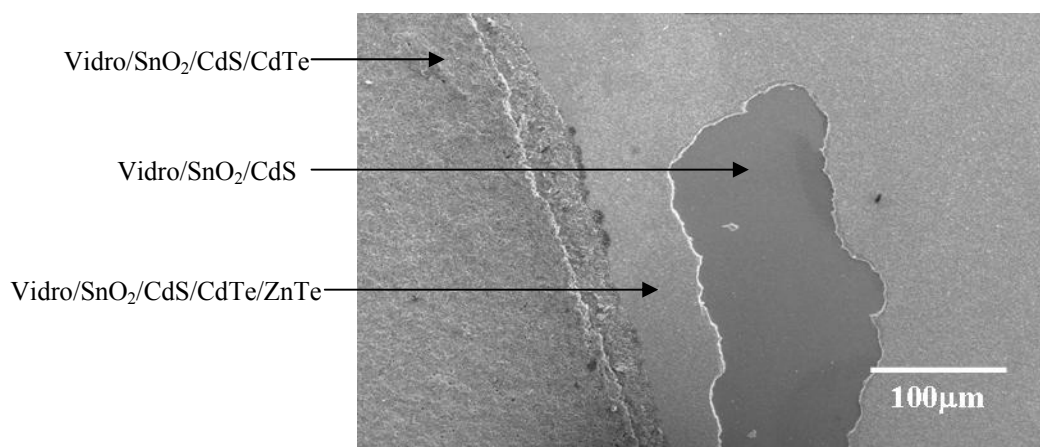


FIG. 6.40 Micrografia MEV (5000X) de filme de CdTe descolado da célula solar

O descolamento da camada de CdTe ocorreu, provavelmente, devido ao fato do CdTe ter sido submetido ao tratamento com CdCl_2 que tornou o material sensível a ponto de não resistir à temperatura do substrato de 480°C durante a deposição de ZnTe.

Com o objetivo de evitar o descolamento da camada CdTe foi realizada uma deposição de ZnTe com temperaturas mais baixas, tanto da fonte como do substrato. Os parâmetros de deposição utilizados foram: $T_F = 600^\circ\text{C}$, $T_S = 400^\circ\text{C}$, $P = 1$ Torr (Argônio), $t = 5$ minutos e $d = 2$ mm. Com esses parâmetros foi possível depositar o filme de ZnTe sem que houvesse descolamento de CdTe. O tempo de deposição foi aumentado de 1 minuto para 5 minutos com a finalidade de manter a espessura da camada de ZnTe em aproximadamente 300 nm.

Após a deposição da camada de ZnTe sobre a camada de CdTe e antes de receberem a camada de contato de fundo, uma amostra foi submetida ao tratamento térmico de 400°C por 20 minutos com a finalidade de melhorar as propriedades morfológicas dos filmes e outra foi submetida ao tratamento químico de AgNO_3 , conforme comentado no item 4.3.

Algumas amostras receberam como contato de fundo uma camada de cola prata e outras receberam um filme fino de ouro como contato de fundo. TAB. 6.6 mostra as amostras produzidas para análise da curva JxV.

TAB. 6.6 Amostras produzidas para análise da influência do ZnTe no contato da célula solar

Nº	Estrutura	Trat.Térmico	Trat.Químico
01	vidro/ SnO_2 /CdS/CdTe/Ag	Não	Não
02	vidro/ SnO_2 /CdS/CdTe/Au	Não	Não
03	vidro/ SnO_2 /CdS/CdTe/ZnTe/Ag	Não	Não
04	vidro/ SnO_2 /CdS/CdTe/ZnTe/Au	Não	Não
05	vidro/ SnO_2 /CdS/CdTe/ZnTe/Ag	Não	Sim
06	vidro/ SnO_2 /CdS/CdTe/ZnTe/Au	Sim	Não

Todas as curvas mostradas a seguir foram obtidas sob iluminação padrão de AM1.

A FIG. 6.41 mostra a curva JxV da amostra 01 (vidro/ SnO_2 /CdS/CdTe/Ag), que consiste na configuração da célula solar de CdS/CdTe com contato de fundo de cola prata.

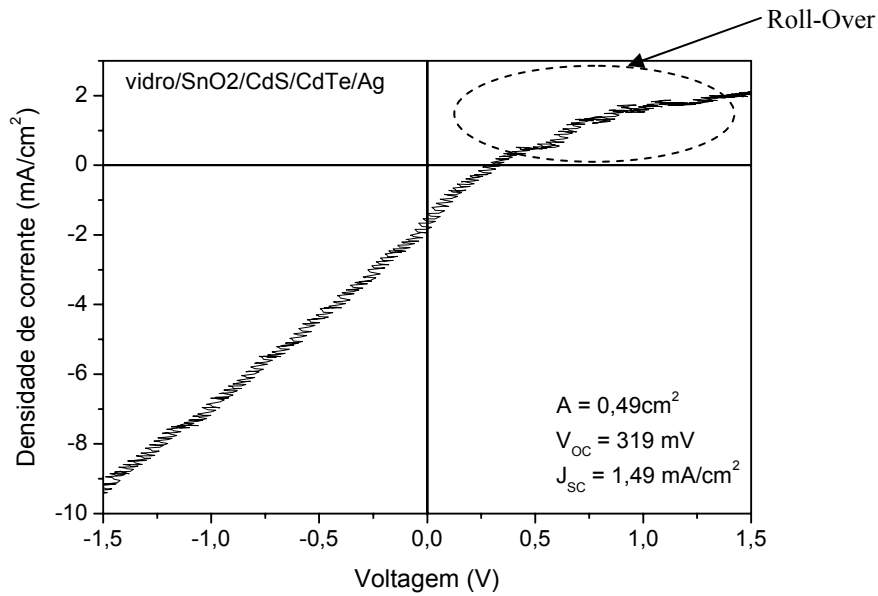


FIG. 6.41 Curva JxV da amostra vidro/SnO₂/CdS/CdTe/Ag

A forma da curva da FIG. 6.41 deixa bastante evidentes dois fatores: a existência do forte de efeito resistivo em série, responsável pela inclinação da curva no terceiro quadrante e o efeito retificador, evidenciado de maneira clara pelo “roll-over”, devido a barreira Schottky existente entre o CdTe e o contato de prata.

A FIG. 6.42 mostra a curva JxV da amostra 03 (vidro/SnO₂/CdS/CdTe/ZnTe/Ag).

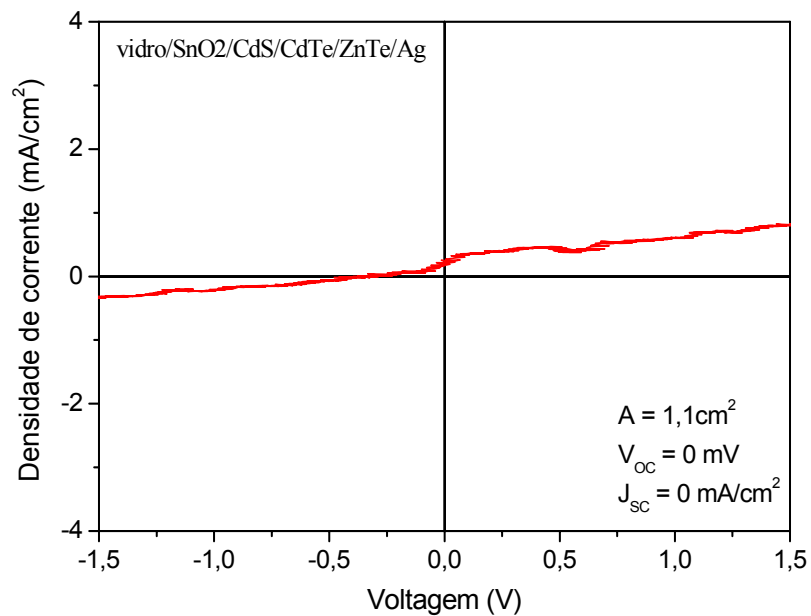


FIG. 6.42 Curvas JxV da amostra Vidro/SnO₂/CdS/CdTe/ZnTe/Ag

A curva mostrada na FIG. 6.42 deixa claro que a inserção da camada de ZnTe entre a camada de CdTe e a camada do contato metálico de fundo da célula solar aumentou significativamente a resistência em série do contato. Esse comportamento também foi observado por Aqili e colaboradores (AQILI, 2002) quando foi introduzida uma camada de ZnTe com resistividade da ordem de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ na estrutura da célula CdS/CdTe e o efeito fotovoltaico não pôde ser observado.

A FIG. 6.43 mostra a curva JxV da amostra 01 (Vidro/SnO₂/CdS/CdTe/Ag) em comparação com a curva JxV da amostra 05 (Vidro/SnO₂/CdS/CdTe/ZnTe/Ag), onde o ZnTe foi tratado quimicamente com AgNO₃ para diminuir a sua resistividade.

As curvas na FIG. 6.43 mostram que a inserção da camada de ZnTe entre a camada de CdTe e a camada do contato metálico de fundo da célula solar eliminou o efeito retificador entre o CdTe e o metal de contato. Isto fica claro pela ausência de roll-over no primeiro quadrante da curva (a) da FIG. 6.43.

Comparando a curva (a) da FIG. 6.43 com a curva da FIG. 6.42 pode-se concluir que o tratamento com AgNO₃ teve como efeito a diminuição significativa da resistividade do ZnTe. Entretanto, este valor ainda está acima do desejado para aplicações em células solares, conforme é possível perceber pela inclinação da curva no terceiro quadrante da curva (a) e pela baixa J_{SC}.

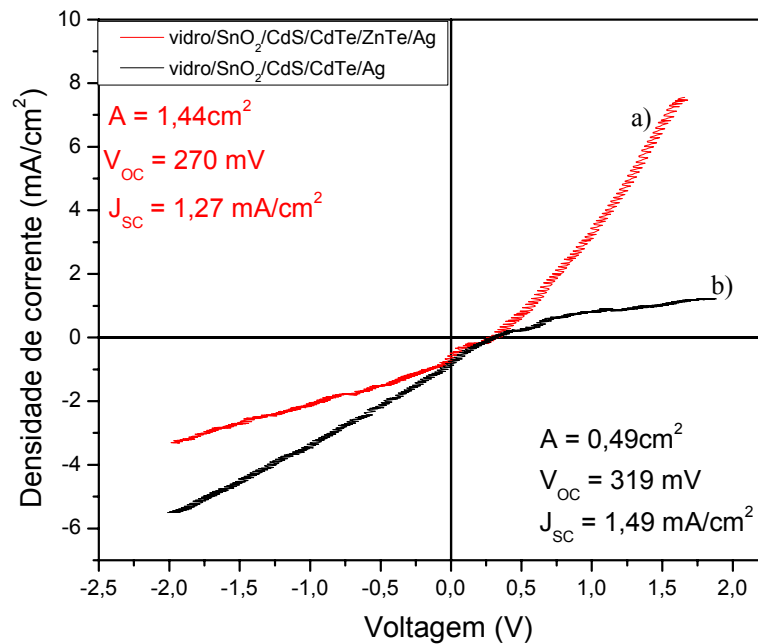


FIG. 6.43 Curvas JxV das amostras: a) vidro/SnO₂/CdS/CdTe/ZnTe/Ag e b) vidro/SnO₂/CdS/CdTe/Ag

A FIG. 6.44 mostra a curva JxV da amostra 02 (vidro/SnO₂/CdS/CdTe/Au), que consiste na configuração da célula solar de CdS/CdTe com um filme fino de ouro como contato de fundo.

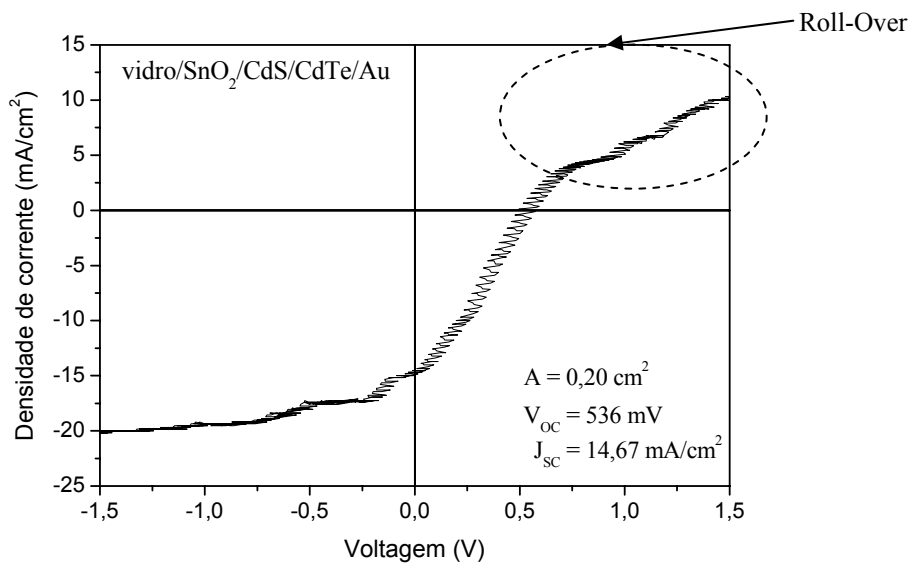


FIG. 6.44 Curva JxV da amostra Vidro/SnO₂/CdS/CdTe/Au

A forma da curva da FIG. 6.44, aproximadamente paralela ao eixo J sugere que não há efeitos intensos de resistência em série atuando na célula. Entretanto a presença do roll-over, define a existência de retificação devido a barreira Schottky entre o CdTe e o ouro do contato.

A FIG. 6.45 mostra a curva JxV da amostra 04 (vidro/SnO₂/CdS/CdTe/ZnTe/Au).

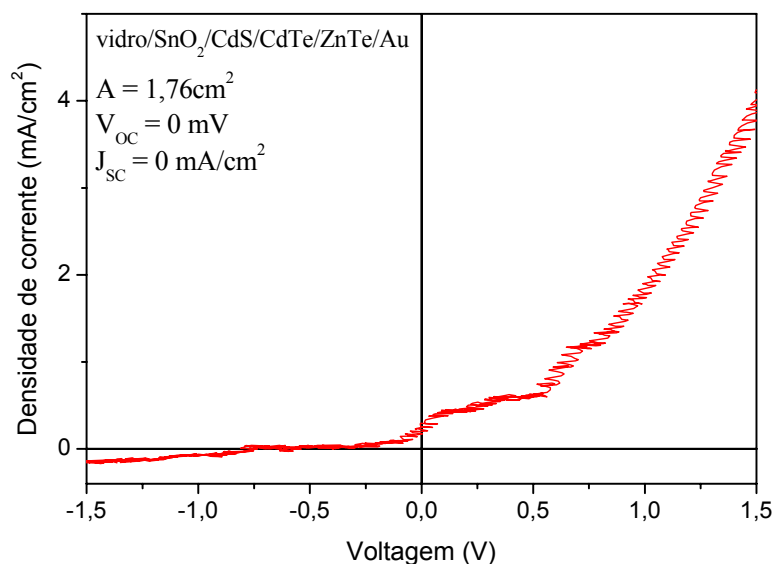


FIG. 6.45 Curva JxV da amostra Vidro/SnO₂/CdS/CdTe/ZnTe/Au

A FIG. 6.45 sugere que, uma vez que não se observa o “roll-over” na curva, o ZnTe proporciona um casamento ôhmico entre o CdTe e o contato de fundo, porém a resistividade do material ainda é muito alta para que o efeito fotovoltaico se faça notar.

As curvas FIG. 6.41 e FIG. 6.44 sugerem que a retificação causada pela barreira Schottky na junção CdTe/Metal independe do contato de fundo utilizado ser de filme fino de ouro ou de cola prata, pois ambos os materiais possuem função trabalho menor do que a função trabalho do CdTe. Da mesma forma, as curvas das FIG. 6.42 e FIG. 6.45 sugerem que o efeito de alta resistência introduzida na célula solar foi devido a camada de ZnTe, pois tal efeito pôde ser observado nas duas curvas independentemente do contato de fundo ser de filme fino de ouro ou de cola prata.

A FIG. 6.46 mostra a curva JxV da amostra 06 (vidro/SnO₂/CdS/CdTe/ZnTe/Au), em que o ZnTe foi submetido a um tratamento térmico de 400°C por 20 minutos.

A FIG. 6.46 não apresenta roll-over na curva, indicando que não há retificação pelo contato de fundo. Porém a forma da curva revela de forma qualitativa que a estrutura ainda apresenta altos fatores de resistividade em série, embora tais fatores sejam menores do que os presentes em células com ZnTe não tratado.

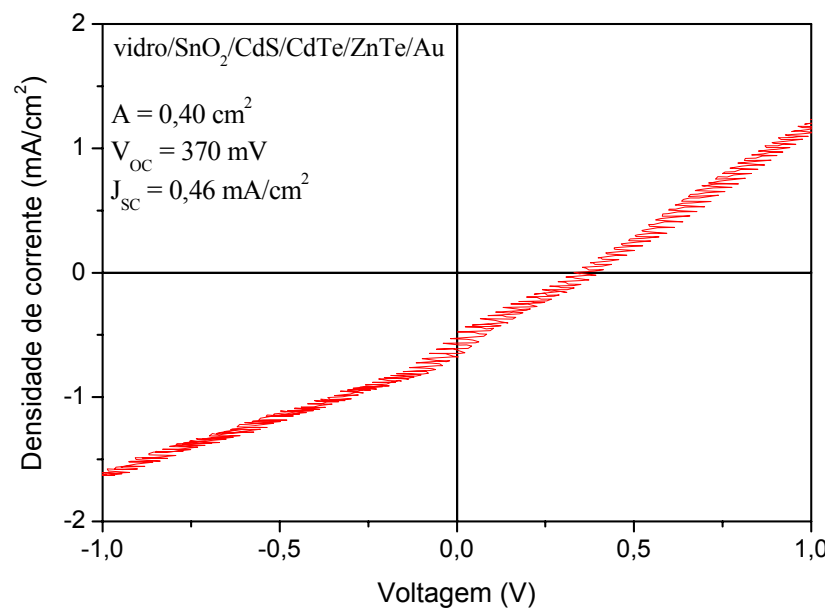


FIG. 6.46 Curva JxV da amostra vidro/SnO₂/CdS/CdTe/ZnTe/Au

É importante notar que estes parâmetros (V_{OC} e J_{SC}) sofrem influência de todas as camadas da célula solar de modo que pode ter ocorrido fatores, além dos atribuídos ao ZnTe, que tenham afetado os valores de V_{OC} e J_{SC}.

Outros fatores podem estar contribuindo no aumento da resistência em série do contato da célula solar e diminuindo a coleta de portadores no contato de fundo. Um destes fatores é a topografia de superfície do filme de CdTe. O filme de CdTe utilizado na fabricação das estruturas possui espessura da ordem de $6\ \mu\text{m}$, grãos com tamanho médio de aproximadamente $3\ \mu\text{m}$ e topografia da superfície piramidal, conforme pode ser observado na FIG. 6.47.

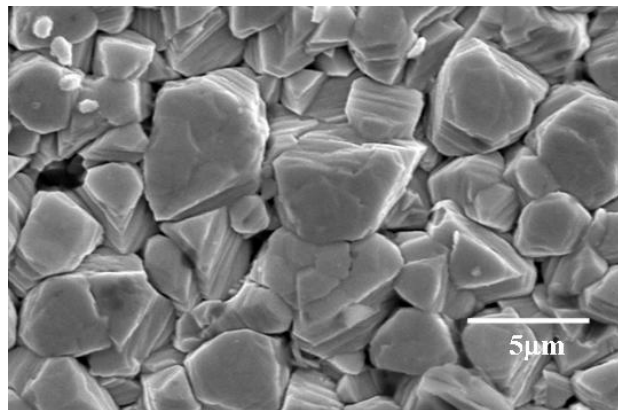


FIG. 6.47 Micrografia MEV (10000X) da superfície de filme de CdTe.

Como a espessura da camada de ZnTe é da ordem de poucas centenas de nm, o filme torna-se descontínuo revestindo apenas alguns grãos de CdTe e criando regiões sem contatos com o filme metálico utilizado como contato elétrico de fundo que é depositado sobre ele, conforme pode ser observado na FIG. 6.48.

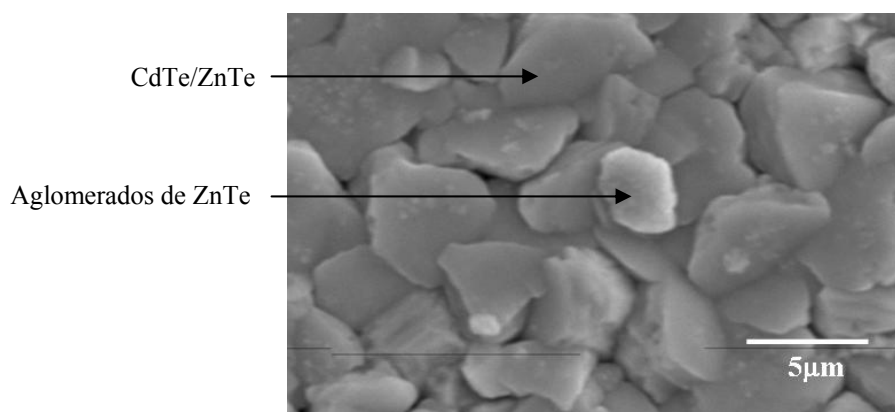


FIG. 6.48 Micrografia MEV (10000X) da superfície de filme de CdTe/ZnTe

O aumento da espessura da camada de ZnTe poderia minimizar este efeito de resistência de contato da célula solar causado pela topografia. Entretanto, segundo o trabalho realizado por Amin e colaboradores (Amin et al, 2000), o aumento da espessura da camada de ZnTe diminui a eficiência da célula solar de CdS/CdTe, de modo que tal espessura deve ser no máximo de 0,6 μm .

Com o objetivo de minimizar as perdas devido a este tipo de topografia da superfície do CdTe é comum realizar um ataque nitrofosfórico (NP) na camada de CdTe para tornar esta topografia mais plana. O resultado de um ataque NP realizado em um filme fino de CdTe depositado no LFF-IME ($T_F = 600^\circ\text{C}$, $T_S = 400^\circ\text{C}$, $P = 1$ Torr, $t = 5$ minutos e $d = 2$ mm) pode ser visto na FIG. 6.49, onde pode ser observado que a superfície está visivelmente mais plana.

Outra medida que minimiza o efeito da topografia do CdTe é realizar as deposições por CSS em presença de oxigênio. A FIG. 6.50 mostra uma micrografia de um filme fino de CdTe depositado nas seguintes condições: $T_F = 610^\circ\text{C}$, $T_S = 480^\circ\text{C}$, $P = 1$ Torr, $t = 5$ minutos e $d = 2$ mm. Pode-se notar da FIG. 6.50 que os grãos são menores, o filme é mais denso e a rugosidade diminuiu.

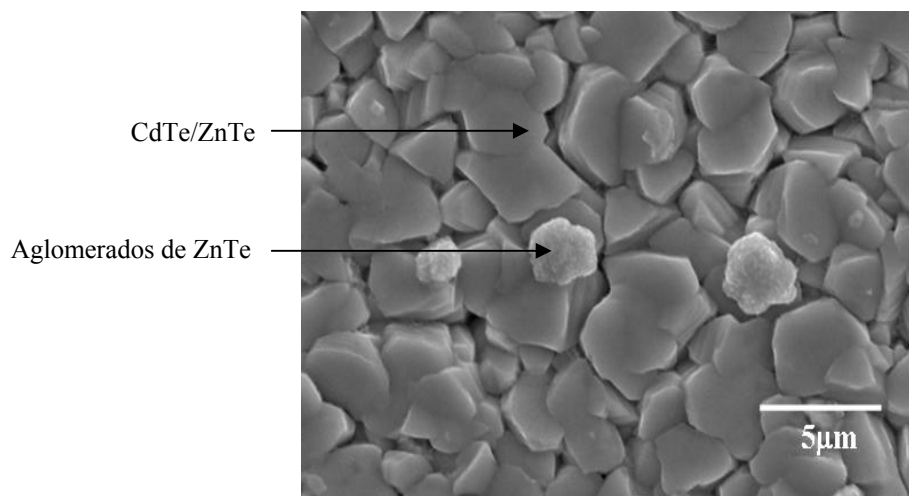


FIG. 6.49 Micrografia MEV (10000X) da superfície de filme de CdTe que sofreu ataque NP e foi depositado com ZnTe

Por uma questão de escassez de tempo não foi possível testar nenhuma das duas alternativas citadas com relação à continuidade do filme de ZnTe e a consequente diminuição da resistência em série da estrutura vidro/ $\text{SnO}_2:\text{F}$ /CdS/CdTe/ZnTe/Au.

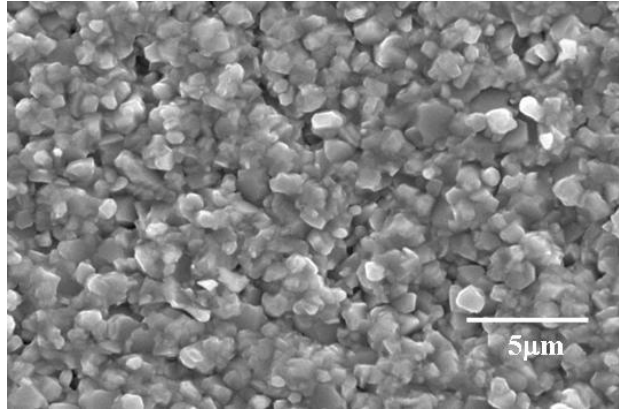


FIG. 6.50 Micrografia MEV (10000X) da superfície de filme de CdTe depositado em mistura de argônio com oxigênio e depositado com ZnTe

7 CONCLUSÕES

O equipamento de deposição por sublimação em espaço reduzido (CSS) com os sistemas de aquecimento da fonte e do substrato posicionados dentro da câmara de deposição está operando de forma satisfatória, tendo o mesmo alcançado todos os requisitos pré-definidos, tais como:

- Controles individuais do aquecimento da fonte e do substrato;
- Não abertura de arco voltaico entre os terminais de alimentação das lâmpadas destinadas ao aquecimento da fonte e do substrato;
- Diferenças de temperaturas entre fonte-substrato da ordem de 250°C , para a temperatura da fonte de 700°C e a distância fonte-substrato de 2 mm;
- Baixo aquecimento do sistema de deposição como um todo.

Análises por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e transmitância óptica possibilitaram verificar que o filme fino de ZnTe com melhores propriedades para aplicações em células fotovoltaicas foi produzido com $T_F = 660^{\circ}\text{C}$, $T_S = 480^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ Torr (argônio), $t = 1$ minuto e $d = 2$ mm.

A inserção de filme fino de ZnTe entre a camada de CdTe e o metal de contato de fundo resultou no desaparecimento do efeito retificador causado pela barreira Schottky associada à interação CdTe/metal, em todas as deposições realizadas.

O ZnTe como depositado se mostrou altamente resistivo, como citado na literatura, e em alguns casos chegou a impedir que o efeito fotovoltaico da célula solar fosse observado. Entretanto, observações qualitativas do comportamento da curva JxV de células solares de CdS/CdTe/ZnTe/Metal mostraram que o tratamento químico com AgNO_3 causa a diminuição da resistividade do ZnTe, mas o material ainda impõe um alto caráter resistivo no contato de fundo da célula solar.

8 TRABALHOS FUTUROS

Avaliar os limites elétricos e térmicos do equipamento de modo a se obter o máximo proveito do mesmo.

Produzir filmes finos de ZnTe com baixa resistividade, através do estudo dos efeitos de tratamentos térmicos e químicos no material.

Avaliar as deposições de ZnTe em filmes finos de CdTe produzidos em atmosfera argônio + oxigênio.

Avaliar as deposições de ZnTe em filmes finos de CdTe submetidos a tratamento NP.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ali, Z. **Fabrication of II-VI semiconductor thin films and a study of structural, optical and electrical properties.** Tese (Doutorado em Física), Universidade Quaid-i-Azam, Paquistão, 2005.
- AMIN. N., SOPIANB. K., KONAGAIC. M. **Numerical modeling of CdS/CdTe and CdS/CdTe/ZnTe solar cells as a function of CdTe thickness.** Solar Energy Materials & Solar Cells, 2007.
- ANTHONY.T.C., FAHRENBRUCH.A.L., BUBE.R.H.**Growth of CdTe films by closed-spaced vapor transport.** J.Vac.Sci.Technol.A.Vol.2,No.3,july-sept.1984
- AQILI A. K. S., MAQSSOD A., ALI, Z. **Properties of Ag doped ZnTe thin films by an ion exchange process.** Applied Surface Science, 191, (2002), 280-285.
- ARAMOTO, T., KUMAZAWA, S., HIGUCHI, H., ARITA, T., SHIBUTANI, S., NISHIO, T., NAKAJIMA, J., TSUJI, M., HANAFUSA, A., HIBINO, T., OMURA, K., OHYAMA, H., MUROZONO, M. **16% Efficient thin-film CdS/CdTe solar cells.** Japanese Journal of Applied Physics 36, Parte 1, No. 10, 1997. 6304-6305.
- BONNET. D., **Manufacturing of CSS CdTe solar cells,** Thin Solid Films, 2000.
- BUBE. R. H., FAHRENBRUCH, M. B. **Fundamentals of Solar Cells.** New York. Academic Press. 1983.
- Caboclo, G. D., **Efeitos do tratamento térmico com CdCl₂ sobre filmes finos de CdS.** Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, 2002.
- CHOPRA, K.L., PAULSON, P.D., DUTTA, V. **Thin-film Solar cells: an overview.** Progress In Photovoltaics: Research And Applications 12, 2004; 69–92.
- CORTES, A., GOMEZ, H., MAROTTI, R.E., RIVEROS, G., DALCHIELE, E.A. **Grain size dependence of the bandgap in chemical bath deposited CdS thin films.** Solar Energy Materials & Solar Cells 82, 2004, 21–34.

- DE MELO, O., LARRAMENDI, E. M., DUART M., VÉLEZ M. H., STANGL J., SITTER H. **Structure and growth rate of ZnTe films grown by isothermal closed space sublimation.** Journal of Crystal Growth. doi:10.1016/j.jcrysgro.2007.06.030
- DEMTSU, S. H., SITES. J. **Impact of Back-Contact Materials on Performance and Stability of CdS/CdTe Solar Cells.** Tese (Doutorado em Física), Universidade do Estado do Colorado, Fort Collins, EUA, 2006.
- DOBSON. K. D., FISHER. I. V., HODES. G., CAHEN. D. **Stability of CdS/CdTe thin-film solar cells.** Solar. Energy. Materials. & Solar. Cells 62. 295-325. 2000.
- EL-WAKIL, M. **Powerplant Technology.** McGraw-Hill, Edição Internacional, 1984.
- FENG. L., WU. L., LEI. Z., LI. W., CAI. Y., CAI. W., ZHANG. J., LUO. Q., LI. B., ZHENG. J. **Studies of key technologies for large area CdTe thin film solar cell.** Thin Solid Films 515. 5792–5797. 2007.
- GESSERT. T. A., ASHER. S., JOHNSTON. S., YOUNG. M., DIPPO. P., CORWINE. C. **Analysis of CdS/CdTe devices incorporating a ZnTe:Cu/Ti Contact.** Thin Solid Films 515. 6103–6106. 2007.
- GUPTA. A., PARIKH. V., COMPAAN. A. D. **High efficiency ultra-thin sputtered CdTe solar cells.** Solar Energy Materials & Solar Cells 90. 2263–2271. 2006.
- ISHIZAKI T., OHTOMO T., FUWA A. **Structural, optical and electrical properties of ZnTe thin films electrochemically deposited from a citric acid aqueous solution.** Journal Of Physics D: Applied Physics 37 (2004) 255–260.
- Jäger-Waldau, A. **3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, 2606, 2003.
- JOST, W. **Diffusion in solids, liquids and gases.** New York: Academic. 1960.
- KAZMERSKI, L. L. **Photovoltaics: a review of cell and module technologies.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 1, n.1/2, 71-170, 1997.
- LUSCHITZ. J., LAKUS-WOLLNY. K., KLEIN. A., JAEGERMANN. W. **Growth regimes of CdTe deposited by close-spaced sublimation for application in thin film solar cells.** Thin Solid Films 515, 5814–5818, 2007.

- MANNHEIMER, W.A. **Microscopia dos Materiais**. Edição da Sociedade Brasileira de Materiais. São Paulo. 2002.
- MAQSOOD. A., SHAFIQUE. M. **Properties of Cu-doped ZnTe thin films prepared by closed space sublimation (CSS) techniques**. Journal of Materials Science 39.1101 – 1103. 2004.
- MARLETTA A., JÚNIOR E. M. **Cálculo do Coeficiente de Transmissão de uma Junção Metal-Semicondutor Usando a Aproximação WKB**. Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 19, no.1, março, 1997.
- MATHEW, X., ENRIQUE, J. P. **Temperature dependence of the optical transitions in CdTe thin film-investigation with photoresponse spectra**. Solar Energy Materials & Solar Cells 63, 2000, 347-354.
- MOUTINHO, H. R., ALBIN, D., YAN, Y., DHERE, R.G., LI, X., PERKINS, C., JIANG, C.-S., TO, B., AL-JASSIM, M.M. **Deposition and properties of CBD and CSS CdS thin films for solar cell application**. Thin Solid Films 436, 2003, 175–180.
- NOUFI, R. **High Efficiency CdTe and CIGS Thin Film Solar Cells: Highlights of the Technologies Challenges**. National Renewable Energy Laboratory, Presented at the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-4) ,held May 7-12, 2006 in Waikoloa, Hawaii
- OLIVA, A. I., CASTRO-RODRIGUEZ, SOLIS-CANTO, O., VÍTOR SOSA, QUINTANA, P., PEÑA, J.L., **Comparison of properties of CdS thin films grown by two techniques**. Applied Surface Science 205, 2003, 56-64.
- PADILHA, A. F. e AMBROZIO, F. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: Hemus. 1985.
- RAMALINGAM, M. R. **Cadmium Zinc Telluride Solar Cells by Close Spaced Sublimation**. Tese (Mestrado em engenharia elétrica). University of South Florida, 2004.
- REYNOSO V. C. S. **Controle do Crescimento de Nanoestruturas Semicondutoras do Tipo CdTe e CdTeS em Matriz Vítreo Borossilicato**, Tese (Doutorado em Física). Unicamp. 2007.

- RIOUX. D., NILES. D.W.e HÖCHST. H. **ZnTe: A potential interlayer to form low resistance back contacts in CdS/CdTe solar cells** J. Appl. Phys., v. 73, n. 12, Junho, 1993.
- ROSE, D. H., HASOON, F. S., ALBIN, D. S., RIBELIN, R. M., LI, X. S., MAHATHONGDY, Y., GESSERT, T. A., SHELDON, P. **Fabrications procedures an process sensitivities for CdS/CdTe solar cells.** Progress in Photovoltaics Research and Applications 7, 331-340, 1999.
- SALEM, A. M., DAHY, T. M., EL-GENDY, Y.A. **Thickness dependence of optical parameters for ZnTe thin films deposited by electron beam gun evaporation technique** Physica B 403 (2008) 3027–3033
- SENA C.L. O., OLIVEIRA G. C. A., JÚNIOR P. A. Uma demonstração simples sobre a analogia clássica do efeito de tunelamento quântico. XVI Simpósio Nacional de Ensino de Física. 2005.
- SITES. J., PAN. J. **Strategies to increase CdTe solar-cell voltage.** Thin Solid Films 515, 2007, 6099–6102.
- Sivaraman. G. **Characterization Of Cadmium Zinc Telluride Solar Cells.** Dissertação (Mestrado em Física). Universidade do Sul da Flórida. 2003.
- SPÄTH. B., FRITSCHÉ. J., SÄUBERLICH. F., KLEIN. A., JAEGERMANN. W. **Studies of sputtered ZnTe films as interlayer for the CdTe thin film solar cell.** Thin Solid Films 480–481. 204–207. 2005
- SZE, S. M. **Physics of Semiconductor Devices**, New York: John Wiley & Sons, 1981. 403 p.
- SU. C.H., SHA.Y.G. **Growth of wide band gap II-VI compound semiconductors by physical vapor transport.** CurrentTopics in Crystal Growth Res.2.1995
- SWART. J. W. **Microfabricação: Projeto e Construção de CI's MOS.** Centro de Componentes Semicondutores. Unicamp. 2006.
- TAYLOR. A., SINCLAIR H. **Precise lattice constants determination of cubic crystals from x-ray powder diffractometric measurements.** Proc. Phys. Soc., 57-126, 1945, Volume 37, Number 3, 1985.

Townsend, S.W., **Electrical and optical properties of bias stressed cadmium telluride solar cells.** Tese (Doutorado em Física). Universidade Golden, Colorado, 2001.

WANG, W., XIA, G., ZHENG, J., FENG, L., HAO, R. **Study of polycrystalline ZnTe (ZnTe:Cu) thin films for photovoltaic cells.** J. Mater Sci: Mater Electron 18, 2007, 427–431.

WU, X., **High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells.** Solar Energy 77, 2004, 803-814.