

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

**RENAN DE MELO CORREIA LIMA**

**ANÁLISE DA VIABILIDADE DA PRODUÇÃO DE  
DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS DE CdS/CdTe SOBRE  
SUBSTRATOS FLEXÍVEIS DE POLIIMIDA PELA TÉCNICA  
CSS**

**Rio de Janeiro  
2017**

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**RENAN DE MELO CORREIA LIMA**

**ANÁLISE DA VIABILIDADE DA PRODUÇÃO DE DISPOSITIVOS  
FOTOVOLTAICOS DE CdS/CdTe SOBRE SUBSTRATOS FLEXÍVEIS  
DE POLIIMIDA PELA TÉCNICA CSS**

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.

Orientadores: Prof.<sup>a</sup> Leila Rosa de Oliveira Cruz - D.C.  
Prof. Rodrigo Amaral de Medeiro - D.C.

Rio de janeiro

2017

c2017

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, microfilmар 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(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

620.1	Lima, Renan de Melo Correia
L732a	Análise da viabilidade da produção de dispositivos fotovoltaicos de CdS/CdTe sobre substratos flexíveis de poliimida pela técnica CSS / Renan de Melo Correia Lima; orientado por Leila Rosa de Oliveira Cruz; Rodrigo Amaral de Medeiro – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2016.  89p.: il.  Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2017.  1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2. Células fotovoltaicas flexíveis. I. Cruz, Leila Rosa de Oliveira. II. Medeiro, Rodrigo Amaral de. III. Título. IV. Instituto Militar de Engenharia.

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**RENAN DE MELO CORREIA LIMA**

**ANÁLISE DA VIABILIDADE DA PRODUÇÃO DE DISPOSITIVOS  
FOTOVOLTAICOS DE CdS/CdTe SOBRE SUBSTRATOS FLEXÍVEIS  
DE POLIIMIDA PELA TÉCNICA CSS**

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

Orientadores: Leila Rosa de Oliveira Cruz – D.C.  
Rodrigo Amaral de Medeiro – D.C.

Aprovada em 2 de fevereiro de 2017 pela seguinte Banca Examinadora:

---

Prof.<sup>a</sup>. Leila Rosa de Oliveira Cruz – D.C. do IME

---

Prof. Rodrigo Amaral de Medeiro – D.C. do IME

---

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

---

Prof. Wagner Anacleto Pinheiro – D.C. do IME

---

Prof. Alexandre Mello de Paula Silva – D.C. do CBPF

Rio de Janeiro  
2017

Aos meus pais, por todo apoio e carinho

## AGRADECIMENTOS

No decorrer do meu mestrado, muitas pessoas me influenciaram e auxiliaram. Venho aqui agradecer primeiro a minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Leila Rosa de Oliveira Cruz, pela grande orientação, por todo conhecimento passado, por todas as correções realizadas e por todas as horas gastas em meu trabalho.

Ao meu coorientador, Prof. Rodrigo Amaral de Medeiro, que tanto me ensinou, por tantas horas de trabalho conjunto, e tantos equipamentos montados e desmontados no decorrer desta dissertação.

Ao Prof. Carlos Luiz Ferreira, por todo apoio dentro do laboratório, todos os ensinamentos sobre filmes finos e sobre sistemas de vácuo;

Ao Joel, pelas microscopias feitas fora do expediente. Ao Irani, por toda ajuda no dia a dia do laboratório. À Cilene Labre, pelas microscopias feitas no CBPF. Ao Wellington Oliveira pelos TGA realizados na UFRJ.

Aos meus pais, Robson e Eliane, e demais familiares que me apoiaram durante estes 2 anos. A todos os professores que me ensinaram e guiaram durante o curso. Aos meus colegas de curso, que tantas cadeiras realizaram comigo. Aos meus colegas de laboratório, que estavam juntos em meio aos problemas e soluções. Aos meus amigos, Augusto, Leonardo, Raphael e Victor, pelo apoio e pela cerveja nos fins de semana. À Thais Sant'Ana, pela amizade. À Fabiana Santos, por mais apoio que qualquer outra pessoa poderia me dar.

Por fim, a Deus, sem o qual nada é possível.

To reach a port we must sail, sometimes with the Wind,  
and sometimes against it. But we must not drift or lie at  
anchor.

Oliver Wendell Holmes

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>12</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....</b>	<b>13</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>20</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>21</b>
3.1. Semicondutores.....	21
3.2. Células solares fotovoltaicas.....	22
3.2.1. Células solares fotovoltaicas de filmes finos de CdTe .....	24
3.2.1.1. Substrato.....	25
3.2.1.2. Contato frontal.....	26
3.2.1.3. Sulfeto de cádmio.....	27
3.2.1.4. Telureto de cádmio.....	27
3.2.1.5. Tratamento térmico com CdCl <sub>2</sub> .....	28
3.2.1.6. Contato de fundo .....	28
<b>4. METODOLOGIA .....</b>	<b>29</b>
4.1. Substratos.....	29
4.1.1. Preparação e limpeza de substratos.....	29
4.1.2. Análise da estabilidade dos substratos nas condições de processamento da célula .....	30
4.2. Métodos de deposição.....	30
4.2.1. Contato frontal .....	30
4.2.2. Filmes finos de CdS.....	32
4.2.2.1. Filmes finos de CdS por CSS.....	34
4.2.2.2. Filmes finos de CdS por CBD.....	39

4.2.3. Filmes finos de CdTe .....	41
4.2.4. Tratamento com CdCl <sub>2</sub> .....	42
4.3. Caracterização .....	43
<b>5. RESULTADOS .....</b>	<b>44</b>
5.1. Estudo dos substratos poliméricos .....	44
5.1.1. Kapton <sup>®</sup> HN200 .....	46
5.1.2. Kapton <sup>®</sup> HN100 .....	48
5.1.3. Kapton <sup>®</sup> PV9101 .....	51
5.1.4. Kapton <sup>®</sup> PV9103 .....	53
5.1.5. Kapton <sup>®</sup> 100CS .....	56
5.1.6. Análise nas condições de processamento .....	59
5.2. TCO .....	60
5.3. CdS .....	65
5.3.1. Deposição por CSS .....	65
5.3.2. Deposição por CBD .....	67
5.4. CdTe .....	68
5.5. Tratamento de CdCl <sub>2</sub> .....	75
5.6. Dispositivos finalizados .....	77
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>83</b>
<b>7. TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>84</b>
<b>8. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>85</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Produção de energia elétrica por fonte primária no Brasil (ANEEL, 2015).....	17
Figura 3.1 Esquema de uma célula solar cristalina (adaptado de PAGLIARO, 2008).....	23
Figura 3.2 Estrutura da célula solar de CdTe. ....	25
Figura 3.3 Estrutura química do monômero imida (TAKEKOSHI, 1996). ....	26
Figura 4.1 Reator do sistema de deposição CSS. ....	34
Figura 4.2 Fonte de CdS produzida pela mistura de CdS aglutinado por propileno glicol. ....	37
Figura 4.3 Fonte de CdS produzida pela prensagem de CdS sem material aglutinante. ....	38
Figura 4.4 Fonte de CdS com um filme espesso de CdS por CSS. ....	38
Figura 4.5 Fonte de CdS de produzida pela deposição de um filme espesso de CdS por CSS após múltiplos usos. ....	39
Figura 4.6 Sistema usado para deposição por CBD .....	40
Figura 4.7 Fonte de CdTe produzida pela mistura de pó de CdTe com propileno glicol. ....	41
Figura 5.1 Transmitância dos substratos poliméricos. ....	44
Figura 5.2 Análise termogravimétrica do Kapton <sup>®</sup> HN200. ....	46
Figura 5.3 Kapton <sup>®</sup> HN200 A) antes do aquecimento a 450°C por 30 min B) depois do aquecimento a 450°C por 30 min. ....	47
Figura 5.4 Transmitância do substrato HN200 antes e depois do aquecimento a 450°C por 30 min. ....	48
Figura 5.5 Análise termogravimétrica do Kapton <sup>®</sup> HN100. ....	49
Figura 5.6 Kapton <sup>®</sup> HN100 A) antes do aquecimento a 450°C por 30 min B) depois do aquecimento a 450°C por 30 min. ....	49
Figura 5.7 Transmitância do substrato HN100 antes e após o aquecimento a 450°C por 30 min. ....	50
Figura 5.8 Análise termogravimétrica do Kapton <sup>®</sup> PV9101. ....	51

Figura 5.9 Kapton®PV9101 A) antes do aquecimento a 450°C por 30 min B) depois do aquecimento a 450°C por 30 min.....	52
Figura 5.10 Transmitância do substrato PV9101 antes e após o aquecimento a 450°C por 30 min. ....	53
Figura 5.11 Análise termogravimétrica do Kapton®PV9103.....	54
Figura 5.12 Kapton®PV9103 A) antes do aquecimento a 450°C por 30 min B) depois do aquecimento a 450°C por 30 min.....	54
Figura 5.13 Transmitância do substrato PV9103, antes e após o aquecimento a 450°C por 30 min. ....	55
Figura 5.14 Análise termogravimétrica do Kapton®100CS.....	56
Figura 5.15 Kapton®100CS A) antes do aquecimento a 450°C por 30 min B) depois do aquecimento a 450°C por 30 min.....	57
Figura 5.16 Transmitância do substrato 100CS, antes e após o aquecimento a 450°C por 30 min.....	57
Figura 5.17 Curvas de transmitância de filmes de ITO com diferentes espessuras. ....	62
Figura 5.18 Difratoograma dos filmes de ITO para diferentes espessuras. ....	63
Figura 5.19 Difratoograma do filme de ITO após tratamento térmico a 300°C por 10 min. ....	63
Figura 5.20 Transmitância do conjunto vidro/ITO: filme de ITO não tratado (preto) e tratado termicamente (vermelho). ....	64
Figura 5.21 Curvas de transmitância dos conjuntos Kapton®PV9101/ITO/CdS para diferentes tempos de deposição. ....	66
Figura 5.22 Difratoograma do conjunto KaptonPV9101/ITO/CdS. ....	67
Figura 5.23 Micrografias de filmes de CdTe depositados sobre vidro nas diferentes condições de acordo com a TAB 5.7 A) tipo 1 B) tipo 2 C) tipo 3 D) tipo 4.....	69
Figura 5.24 Micrografias de filmes de CdTe depositados sobre vidro nas diferentes condições de acordo com a TAB 5.7 A) tipo 1 B) tipo 4.....	70
Figura 5.25 Difratoograma de raios x de filmes de CdTe crescidos sobre vidro com diferentes temperaturas no bloco de grafite do substrato. ....	71

Figura 5.26 Difractogramas de raio x dos filmes de CdTe crescidos sobre Kapton <sup>®</sup> HN200 para diferentes condições de aquecimento.....	72
Figura 5.27 Micrografias de filmes de CdTe depositados sobre Kapton <sup>®</sup> HN200 nas diferentes condições de acordo com a TAB 5.7 A) tipo 1 B) tipo 2 C) tipo 3 D) tipo 4.....	74
Figura 5.28 Micrografias de filmes de CdTe do tipo 4. A) filme depositado sobre vidro B) filme depositado sobre Kapton.....	75
Figura 5.29 Micrografia do filme de CdTe depositado sobre vidro com magnificação de 30000X, barra de escala em 100nm; A) antes do tratamento térmico; B) tratado a 415°C em atmosfera de CdCl <sub>2</sub> por 5 minutos. Seta vermelha indica região com vazios. ....	76
Figura 5.30 Difractograma do CdTe crescido sobre vidro, com temperatura no bloco do substrato de 450°C, sem tratamento térmico e com tratamento térmico. ....	77
Figura 5.31 Curva IxV do dispositivo V1.....	78
Figura 5.32 Curva IxV do dispositivo V2.....	78
Figura 5.33 Curva IxV do dispositivo V3.....	79
Figura 5.34 Sistema de deposição após o surgimento de fuligem. ....	80
Figura 5.35 Aquecedor do CSS contaminado.....	80
Figura 5.36 Difractograma de raios x da fonte de CdTe.....	81
Figura 5.37 Difractograma de raios x dos filmes de CdTe crescidos a partir da fonte contaminada.....	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Parâmetros fotovoltaicos em uma célula solar. ....	24
Tabela 4.1 Propriedades das poliimidas Kapton <sup>®</sup> segundo o fabricante. ....	29
Tabela 4.2 Condições de deposição dos TCOs utilizados neste trabalho. ....	32
Tabela 4.3 Condições de deposição do CdTe .....	42
Tabela 5.1 Transmitância dos substratos utilizados. ....	45
Tabela 5.2 Dados dos substratos antes e após o aquecimento .....	58
Tabela 5.3 Comportamento dos substratos submetidos a diferentes condições de processamento da célula. ....	59
Tabela 5.4 Resistência de folha dos filmes de AZO/ZnO antes e após imersão em água aquecida.....	60
Tabela 5.5 Propriedades elétricas do ITO em função da potência de deposição. ....	61
Tabela 5.6 Propriedades elétricas do ITO em função da espessura. ....	61
Tabela 5.7 Tabela de deposições de CdTe sobre Vidro. ....	68
Tabela 5.8 Intensidades dos picos de difração dos filmes de CdTe crescidos sobre vidro com diferentes temperaturas no bloco de grafite do substrato.....	71
Tabela 5.9 Intensidades dos picos de difração dos filmes de CdTe crescidos sobre Kapton <sup>®</sup> HN200 com diferentes temperaturas no bloco de grafite do substrato.....	73
Tabela 5.10 Propriedades fotovoltaicas dos dispositivos produzidos sobre vidro. ....	77

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

### Abreviaturas:

CIGS - Seleneto de Cobre, Índio e Gálio

CBD - Deposição por Banho Químico

CSS - Sublimação em Espaço Reduzido

CSVT - Transporte de Vapor em Espaço Reduzido

DTG - Derivada Termogravimétrica

ICSS - Sublimação em Espaço Reduzido Isotérmica

ITO - Óxido de Índio Dopado com Estanho

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

NP - Nítrico-Fosfórico

RF - Radiofrequência

TCO - Óxido Transparente Condutor

TG - Análise Termogravimétrica

### Símbolos:

$E_g$  - Banda proibida

FF - Fator de preenchimento

I - Corrente

$I_{max}$  - Corrente no ponto de potência máxima

$I_{sc}$  - Corrente de curto circuito

J - Densidade de corrente

$J_{sc}$  - Densidade de corrente de curto circuito

$\eta$  - Eficiência

Pi - Potência incidente

Pmax - Potência máxima

R□ - Resistência de folha

Tg - Temperatura de transição vítrea

T - Transmitância

V - Tensão elétrica

Vmax - Tensão no ponto de potência máxima

Voc - Tensão de circuito aberto

**Instituições:**

ANELL - Agência Nacional de Energia Elétrica

IME - Instituto Militar de Engenharia

NREL - National Renewable Energy Laboratory

LFF - Laboratório de Filmes Finos

## RESUMO

O uso de fontes energéticas limpas e renováveis vem se intensificando ao redor do mundo. Em meio às energias renováveis, as células solares fotovoltaicas merecem destaque especial devido à praticidade de aplicação em várias escalas, à vida útil dos módulos fotovoltaicos e ao recente decréscimo no custo dos mesmos. Neste nicho de energia renovável, o mercado vem hoje dando espaço a células solares fotovoltaicas flexíveis, devido a novas possibilidades estruturais de aplicação das mesmas e facilidade de transporte dos dispositivos para regiões remotas. Esta dissertação apresenta uma análise da viabilidade do uso de substratos de poliimida na fabricação de células solares de CdTe pela técnica de sublimação em espaço reduzido (CSS), técnica que envolve altas temperaturas. As células de CdTe foram fabricadas na configuração substrato/contato frontal/CdS/CdTe/contato de fundo. Um tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub> foi realizado no CdTe antes deste receber o contato de fundo. Análises térmicas e testes de estabilidade mostraram que as poliimidadas Kapton<sup>®</sup>HN200 e Kapton<sup>®</sup>PV9101, da Dupont, são as mais adequadas para esta finalidade. Quatro contatos transparentes, depositados por pulverização catódica, foram estudados como candidatos a contato frontal da célula. Dentre eles, o ITO foi o mais adequado, por ser estável nas condições de processamento da célula. Os parâmetros de deposição dos filmes de CdS e de CdTe foram otimizados para se adequarem aos substratos poliméricos. Verificou-se que é viável a fabricação de dispositivos fotovoltaicos de CdS/CdTe pela técnica de CSS, mas o tempo e as temperaturas da fonte e do substrato são determinantes para não degradar o polímero. As condições de processamento que garantiram a integridade das poliimidadas e, ao mesmo tempo, forneceram filmes com microestrutura adequada para a formação do dispositivo foram: para o CdS, 750°C no bloco da fonte, 450°C no bloco do substrato, durante 30 s; para o CdTe, 650°C no bloco da fonte, 450°C no bloco do substrato, durante 10 min; para o tratamento térmico em atmosfera de CdCl<sub>2</sub>, 400°C no bloco da fonte, 490°C no bloco do substrato, por 5 min.

Palavras-chave: Células fotovoltaicas flexíveis; TCO; CSS; Poliimida.

## ABSTRACT

The use of clean and renewable energy sources is growing around the world. Among the renewable energies, photovoltaic solar cells deserve special attention due to the possibility of application on various scales, the useful lifetime and the recent decrease in their cost. In this renewable energy niche, the market is opened to flexible photovoltaic solar cells, due to the new structural possibilities of application and the easiness of transport of the devices to remote regions. This dissertation presents an analysis of the feasibility of using polyimide substrates in the manufacture of CdTe solar cells by closed spaced sublimation (CSS), a technique which involves high temperatures. CdTe cells were fabricated with the following configuration: substrate / front contact / CdS / CdTe / back contact. A CdCl<sub>2</sub> heat treatment was performed on the CdTe layer before the back contact. Thermal analyzes and stability tests have shown that Dupont's Kapton<sup>®</sup>HN200 and Kapton<sup>®</sup>PV9101 polyimides are most suitable for this purpose. Four transparent contacts, deposited by sputtering, were studied as candidates for frontal contact of the cell. Among them, the ITO was the most appropriate, because it was stable in the processing conditions of the cell. The deposition parameters of the CdS and CdTe films were optimized to fit the polymer substrates properties. It has been found that it is feasible to manufacture CdS / CdTe photovoltaic devices by the CSS technique, but the time and temperatures of source/substrate are decisive for not degrading the polymer. The processing conditions that ensure the integrity of the polyimides and at the same time provide films with microstructure suitable for the formation of the device were: for CdS, 750°C in the source, 450°C in the substrate heater, for 30 s; For the CdTe, 650 °C in the source, 450 °C in the substrate heater, for 10 min; for the heat treatment in CdCl<sub>2</sub> atmosphere, 400°C in the source, 490°C in the substrate heater, for 5 min.

Keywords: Flexible photovoltaic cells; TCO; CSS; Polyimide.

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos séculos a civilização passou por grandes descobertas, revoluções industriais e avanços científicos. Em meio a estes avanços estava uma das maiores descobertas já realizadas, a eletricidade. Desde seu surgimento a humanidade vem a cada dia encontrando e criando novas formas de utilizá-la para facilitar a vida cotidiana. Porém, após anos de avanços, descobertas e criações, a sociedade tornou-se inteiramente dependente da energia elétrica, chegando ao ponto onde novas formas de obter ou gerar energia são necessárias para suprir toda a demanda, seja esta a demanda atual, ou a prevista para longo prazo. Para isso, deve-se sobretudo substituir modais energéticos baseados no consumo de combustíveis fósseis esgotáveis por modais ecologicamente corretos e renováveis.

Nesse contexto, o Brasil leva uma ligeira vantagem sobre os outros países. A maior parte da energia elétrica gerada e consumida no país, cerca de 61 % (ANEEL, 2015), provém de um modal hidroelétrico. Este é considerado renovável e limpo, porém acontecimentos recentes (2014 -2015), como a crise de escassez de água no Rio de Janeiro e em São Paulo, provaram que este modal é suscetível a condições climáticas. Tais acontecimentos justificam e intensificam a busca por modais alternativos de energia renovável, como o eólico e o solar. A produção de energia elétrica no Brasil em função da sua fonte primária, segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), está ilustrada na FIG. 1.1.

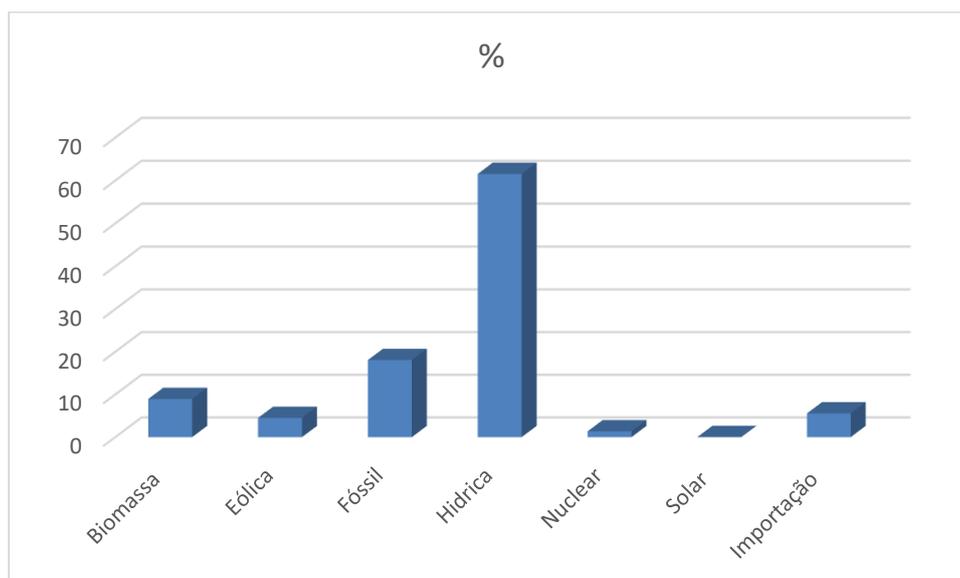


Figura 1.1 Produção de energia elétrica por fonte primária no Brasil (ANEEL, 2015)

Quando tratamos de energia solar é importante diferenciar os dois segmentos de mercado: a energia solar térmica, isso é, a geração de calor proveniente da agitação de moléculas em decorrência da incidência de pacotes de energia quantizada (Fótons); a solar fotovoltaica, que consiste na geração de energia elétrica devido à criação de um par elétron-buraco, decorrente da interação de um fóton com um material semiconductor. A geração de energia elétrica por efeito fotovoltaico será objeto de estudo nessa dissertação e será mais bem esclarecida no decorrer do texto.

As células solares fotovoltaicas podem ser divididas em diferentes grupos chamados de “Gerações”. Tais gerações diferenciam o tipo de tecnologia utilizada para a obtenção e aproveitamento do efeito fotovoltaico.

A primeira geração é composta pelos módulos de silício monocristalino e multicristalino, os tão conhecidos “wafers” de silício. Estes foram os primeiros painéis solares desenvolvidos com eficiências de conversão de energia solar em energia elétrica acima de 10% e atualmente dominam o mercado. O grande gargalo encontrado na produção dessa geração de células solares é o custo da matéria-prima. Segundo um estudo realizado por T. M. Bruton et al. em 1997 para produções em larga escala, a maior parte do custo de produção de painéis solares está ligada ao custo de matéria-prima, cerca de 70%. Isto não reflete completamente a situação atual. Com os avanços tecnológicos, o custo de fabricação caiu e assim a parcela do preço final referente à matéria-prima tende a aumentar (GREEN, 2002).

Alguns materiais, como o telureto de cádmio (CdTe), podem, com espessuras inferiores a 1  $\mu\text{m}$ , atingir níveis de absorção de cerca de 90 % da luz solar (FAHRENBRUCH et al., 1983). A partir de constatações como está e da preocupação com o custo de matéria prima, surgiu a chamada segunda geração, baseada na tecnologia de filmes finos. Além de redução de custo, os filmes finos oferecem outras vantagens, tais como, uma alta relação KW/Kg e a possibilidade da construção de módulos flexíveis, com desvantagens nos processos de produção, pois estes são dispendiosos devido ao custo dos sistemas de vácuo necessários para a maioria dos casos.

Por fim, a terceira geração de células solares incluem as novas tecnologias, tais como, as células “tandem”. São dispositivos desenvolvidos a partir da combinação de várias camadas de filmes finos, a fim de aproveitar toda a região visível do espectro solar (GREEN, 2002). Esta tecnologia, apesar de promissora, ainda envolve elevados custos de produção, por conseguinte suas células têm aplicações limitadas a situações nobres onde altas eficiências são cruciais,

independentemente do custo, como na indústria aeroespacial e no setor solar fotovoltaico concentrado (CPV).

Mudando de cenário, vamos considerar as tropas brasileiras de frente, alocadas em áreas remotas tais como as fronteiras Amazônicas. Estas tropas, no cumprimento do seu dever, precisam ter consigo pesadas fontes de energia (geradores) para seus equipamentos. O peso dessas reservas, ou fontes energéticas, agrega algumas dificuldades para os bravos soldados brasileiros. Uma solução viável para esse problema são as células solares, em especial as células solares flexíveis de segunda geração, que possibilitariam a obtenção de energia em regiões remotas, com facilidade de mobilidade.

O uso de células solares flexíveis é muito atrativo devido à gama de aplicações possíveis para as mesmas. Por exemplo, em construções arquitetônicas onde a flexibilidade gera uma facilidade de implementação e possibilidade de designers arrojados, nas quais o apelo estético é mais importante que a eficiência em si. Além disso, em aplicações espaciais o peso reduzido das células flexíveis pode amortizar significativamente o custo de lançamento (KESSKER et al., 2004). Diversas outras aplicações também são possíveis como fontes de energia para automóveis e embarcações. A concepção de uma fonte de energia que pode ser enrolada e transportada com facilidade é tão favorável que novas aplicações e sugestões de aplicações não param de surgir.

Tendo em vista as situações apresentadas, está presente dissertação, que estudou a produção de células fotovoltaicas em substratos flexíveis, é justificada pela aplicação em construções arquitetônicas com maior facilidade além de possibilitar não só aos militares, mas a qualquer indivíduo o porte de uma fonte de energia própria.

## **2. OBJETIVO**

Esta dissertação tem por objetivo analisar a viabilidade da produção de dispositivos fotovoltaicos à base de CdS / CdTe sobre substratos flexíveis de poliimida, na configuração de superestrato, pela técnica de sublimação em espaço reduzido (CSS). Está análise se justifica pelo fato de não ter sido encontrada literatura sobre o assunto.

A escolha da técnica de CSS deve-se ao fato de já se ter no Laboratório de Filmes Finos do IME um procedimento padrão para a produção das células sobre substratos de vidro. Desta forma, o objetivo específico deste trabalho é adaptar este processo aos substratos de poliimida, levantando os novos parâmetros de deposição de cada camada da célula.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. SEMICONDUTORES

Semicondutividade é uma característica de uma pequena classe de materiais, cuja banda de valência está quase completamente preenchida e a banda proibida é relativamente curta, ou seja, da ordem de 2 eV (CALLISTER et al., 2012). Pode-se dizer que esses materiais se compreendem entre os isolantes e os condutores (CASSIGNOL, 1978).

Em geral, para semicondutores elementares, como Si e Ge, um semicondutor intrínseco é aquele onde a condição de condução vem da passagem probabilística de elétrons da banda de valência para a condução, por exemplo, por meio de agitação térmica. Em outras palavras, é uma condução natural, sem dopantes, onde a quantidade de portadores de carga tipo p e tipo n é igual, porque para cada elétron que atravessa para a banda de condução um buraco é deixado na banda de valência (CASSIGNOL, 1978).

Quando as propriedades elétricas de um semicondutor vêm de dopantes introduzidos na sua rede cristalina, o semicondutor é chamado de extrínseco (FAHRENBRUCH et al., 1983). Estes podem ser divididos em dois grupos: semicondutores extrínsecos do tipo “n”, quando impurezas substitucionais introduzem excesso de elétrons na rede cristalina; ou semicondutores extrínsecos do tipo “p”, que são aqueles onde a condução provém da ocorrência de buracos na rede cristalina introduzidos por impurezas substitucionais aceitadoras ou por vacâncias (CALLISTER et al., 2012).

Um semicondutor degenerado é aquele onde o nível de dopagem é tão elevado, seja de doadores ou aceitadores, que a parte mais inferior da camada de condução está quase completamente ocupada por elétrons, ou a parte superior da banda de valência está quase completamente ocupada por buracos. Em ambos os casos, o nível de energia de Fermi está muito próximo da camada de condução ou de valência, isso dependendo do tipo de condução, “p ou n” (FAHRENBRUCH et al., 1983).

Os dispositivos semicondutores mais comuns são os transistores e os diodos. Existem diversos tipos de junção semicondutora, porém, nessa dissertação iremos nos ater ao estudo da junção retificadora “p-n”. Essa junção é responsável pela formação de um diodo (CALLISTER et al., 2012).

Uma junção p-n é denominada homojunção, quando é fabricada com o mesmo material semiconductor. Essa junção normalmente é obtida pela difusão dos diferentes dopantes na estrutura cristalina do semiconductor, onde o caso mais comum é do silício monocristalino dopado com boro e submetido à difusão de fósforo. Este processo compensa o excesso do dopante boro e forma uma junção “p-n” no monocristal de silício.

A heterojunção é aquela formada por dois semicondutores distintos, tais como as células de sulfeto de cádmio/telureto de cádmio (CdS/CdTe). Nesta heterojunção, o CdS é o semiconductor “n” e o CdTe é o semiconductor “p”.

### 3.2. CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS

Quando fótons incidem sobre um semiconductor, a parcela com energia superior à da banda proibida do semiconductor é absorvida e transformada em pares elétron-buraco. Se um campo elétrico for imposto ao semiconductor, cada parte do par seguirá em direções opostas (PAGLIARO et al., 2008 ). Em uma junção p-n esse tipo de campo elétrico existe naturalmente na região da junção.

Uma célula solar fotovoltaica é basicamente um diodo, que tem por função coletar e absorver a energia proveniente da radiação solar, gerando pares elétron-buraco que são separados pela junção e conduzidos até os contatos elétricos da célula onde são coletados (FAHRENBRUCH et al., 1983).

A FIG. 3.1 representa um esquema de uma célula solar cristalina com iluminação pelo lado “n”. Além da junção p-n, são destacados os contatos frontal e de fundo e o fluxo de corrente para se realizar um trabalho.

Para se determinar a eficiência solar, é necessário definir alguns parâmetros fotovoltaicos de uma célula solar:

- Tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ): tensão medida entre os contatos da célula solar iluminada, quando a corrente é nula;

- Corrente de curto-circuito ( $I_{SC}$ ): corrente que circula pela célula solar iluminada em curto circuito, ou seja, quando a tensão é nula;

- Potência máxima ( $P_{MAX}$ ): potência máxima fornecida pelo dispositivo;
- Tensão máxima ( $V_{MAX}$ ): tensão medida no ponto de máxima potência;
- Corrente máxima ( $I_{MAX}$ ): corrente medida no ponto de máxima potência;
- Fator de preenchimento (FF): razão entre  $P_{MAX}$  e o produto  $V_{OC} \cdot I_{SC}$  ;

A eficiência solar ( $\eta$ ), definida como o percentual de conversão de energia solar em energia elétrica, é dada pela razão entre as densidades de potência máxima ( $P_{MAX}$ ) e potência solar incidente ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ).

A TAB 3.1 apresenta um resumo dos parâmetros fotovoltaicos.

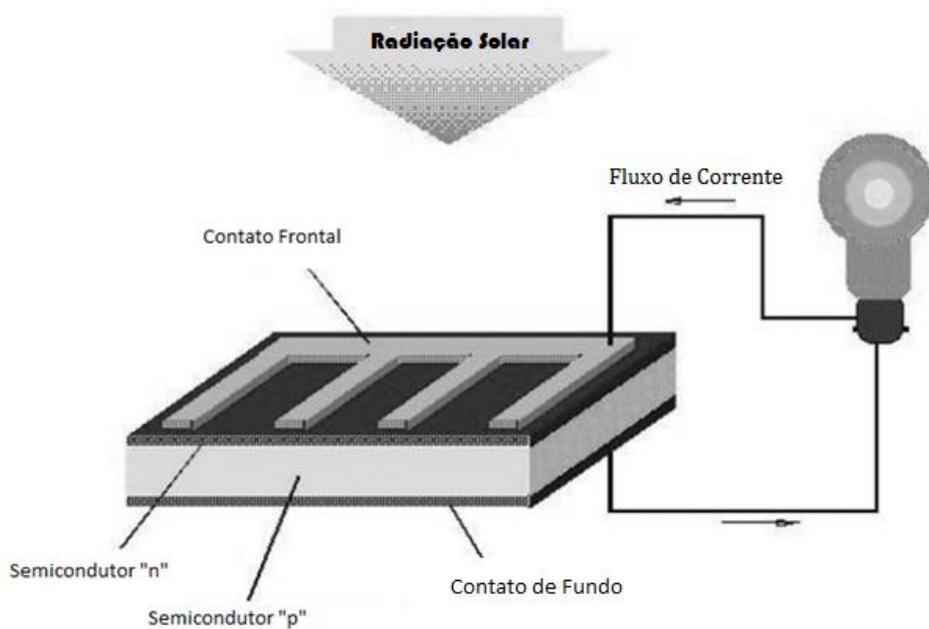


Figura 3.1 Esquema de uma célula solar cristalina (adaptado de PAGLIARO et al., 2008).

Tabela 3.1 Parâmetros fotovoltaicos em uma célula solar.

Parâmetro	Sigla	Unidade	Forma de Obtenção
Tensão de circuito aberto	Voc	V	Tensão para corrente zero.
Corrente de curto circuito	Isc	mA	Corrente quando a tensão é zero
Densidade de corrente de curto circuito	Jsc	mA/cm <sup>2</sup>	Isc por unidade de área
Potência máxima	Pmax	mW	Imax*Vmax
Voltagem máxima	Vmax	V	Medida direta
Corrente máxima	Imax	mA	Medida direta
Densidade de corrente máxima	Jmax	mA/cm <sup>2</sup>	Imax por unidade de área
Fator de preenchimento	FF	%	Pmáx/ (Jsc*Voc)
Potência solar incidente (100mW/cm <sup>2</sup> )	Pi	mW/cm <sup>2</sup>	Simulador solar
Eficiência	η	%	FF*Jsc*Voc/Pi

Fonte: FAHRENBRUCH et al., 1983

### 3.2.1. CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS DE FILMES FINOS DE CdTe

O uso de filmes finos em células fotovoltaicas possui vantagens como uma maior relação KW/Kg e um custo menor, em decorrência da baixa quantidade de material necessária para produção das células solares. Estes fatores tornam essa classe de célula solar (segunda geração) apropriada para diversas aplicações, como a construção civil, automóveis elétricos e toda uma linha de utensílios móveis.

As células fotovoltaicas de filmes finos mais eficientes são as células de “CdTe” e de “diseleneto de cobre, índio e gálio (CIGS)” ambas com eficiências entorno de 21%. (GREEN et al., 2015).

As células de CdTe possuem uma grande vantagem: a facilidade e velocidade do processo de deposição, o que impacta positivamente o custo do dispositivo. A configuração do dispositivo fotovoltaico de CdTe detentor do recorde de eficiência é substrato/contato frontal/CdS/CdTe/contato traseiro, denominada configuração de superstrato. Essa configuração está representada no esquema da FIG 3.2, onde se pode verificar que a luz incide no lado do semiconductor de maior banda proibida, nesse caso, o CdS. Já foram realizadas pesquisas sobre essa configuração no Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia (LFF-IME) por diferentes métodos de deposição. Nesta dissertação serão vistos alguns desses

métodos, porém, para um estudo mais profundo deles, trabalhos direcionados a cada um devem ser consultados: PINHEIRO, 2010; FERNANDES 2008; CABOCLO, 2008.

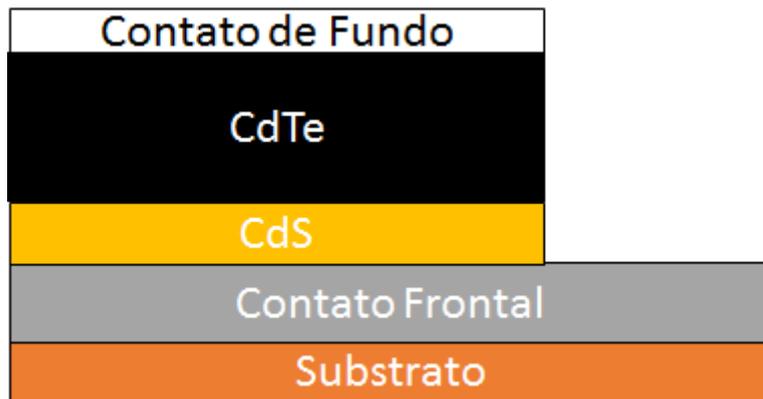


Figura 3.2 Estrutura da célula solar de CdTe.

#### 3.2.1.1. SUBSTRATO

Uma característica dos filmes finos é que estes não são autossustentáveis, isto é, para o crescimento do filme fino é necessária uma superfície na qual ele possa ser depositado. Para deposição de células solares na configuração superstrato, os substratos mais comuns são vidro sodalime, para deposições a temperaturas moderadas de até 550°C, e quartzo, para deposições em temperaturas mais elevadas.

Os substratos nos quais células flexíveis são crescidas precisam, dentre outros fatores, ser estáveis em vácuo, do contrário durante o processo de deposição ele irá desgaseificar (aqui é importante lembrar que muitos processos usam elevada temperatura, o que intensifica a possibilidade de desgaseificação). Além disso, eles precisam: ser termicamente estáveis, pois muitos processos usam temperaturas muito elevadas e, nessa condição, o substrato não deve se degradar ou deformar; possuir um casamento do coeficiente de expansão térmica com o filme depositado sobre ele, do contrário, uma vez que o conjunto filme/substrato seja resfriado, a diferença na retração térmica pode levar o filme a descolar do substrato; ser quimicamente inertes; ser uma barreira de proteção para o filme durante o tempo de uso da célula, isso é, deve

proteger o dispositivo da penetração de contaminantes, principalmente de água; ter a superfície polida, do contrário picos de rugosidade podem gerar problemas no filme depositado sobre o mesmo, tal como junções pobres e até curto-circuito na célula (KESSKER et al., 2004).

Adicionalmente, em células solares flexíveis em configuração superestrato, o substrato deve ter o máximo possível de transparência no visível, do contrário ele absorverá a energia da radiação solar incidente.

O polímero poliimida tem se mostrado um possível candidato para substrato para células solares flexíveis. Esse polímero tem como monômero a imida (Fig.3.3), grupo funcional composto por duas carbonilas ligadas por um átomo de nitrogênio. Este polímero é resistente a temperaturas de até 450°C e possui uma elevada resistência mecânica. Três vertentes patenteadas pela DuPont<sup>TM</sup> denominadas de Kapton<sup>®</sup>PV, Kapton<sup>®</sup>HN e Kapton<sup>®</sup>CS foram utilizadas nessa dissertação.

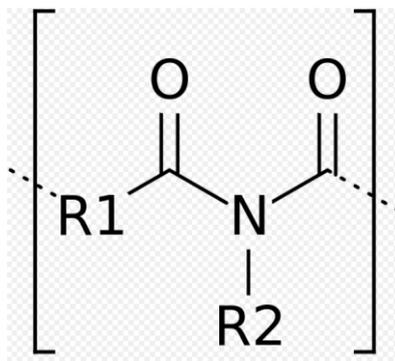


Figura 3.3 Estrutura química do monômero imida (TAKEKOSHI, 1996).

#### 3.2.1.2. CONTATO FRONTAL

A primeira camada da célula é o contato frontal, conforme foi mostrado na FIG 3.2. Essa camada deve ser o mais transparente possível no visível, ter uma baixa resistividade elétrica e suportar as temperaturas utilizadas no processamento das camadas subsequentes.

Para exercer tais funções, os melhores candidatos são os óxidos transparentes condutores (TCO), materiais que possuem elevada transmitância no visível e refletância no infravermelho. Os TCOs também são empregados na construção de dispositivos eletrônicos tais como

celulares, televisões, relógios e computadores com função de “touch screen”. Essa diversidade de dispositivos que dependem diretamente de TCOs vem impulsionando pesquisas que visam aprimorar os materiais já existentes e estudar outros candidatos, seja por um custo de produção menor ou por propriedades elétricas ou óticas superiores (MINAMI et al., 2005).

Óxidos como óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), óxido de cádmio ( $\text{CdO}$ ) e óxido de estanho-cádmio ( $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ), sejam puros ou dopados em posições catiônicas com antimônio, índio, estanho, cádmio, titânio, telúrio e fósforo ou em posições aniônicas com flúor ou cloro, são os materiais mais estudados como TCOs (VOSSSEN, 1977). Em especial, o óxido de índio dopado com estanho (ITO), é largamente utilizado na construção de diversos dispositivos. O amplo uso de ITO é justificável pela sua elevada transmitância no visível e sua baixa resistividade, como reportaram TERZINI et al., (2000); THILAKA et al., (2001) e KIM et al., (2006).

No LFF-IME já foram estudados diversos tipos de TCOs. Nesta dissertação, foram depositados óxidos de zinco dopado com alumínio (AZO), além de  $\text{In}_2\text{O}_3$ , ITO e  $\text{SnO}_2$ .

#### 3.2.1.3. SULFETO DE CÁDMIO

O sulfeto de cádmio ( $\text{CdS}$ ) é um semicondutor do tipo “n” com banda proibida de 2,4 eV. Ele é a camada de janela do dispositivo, tem sua espessura ideal estimada em torno de 0,09 a 0,1  $\mu\text{m}$ , porém alguns autores (CRUZ et al., 2006) aconselham que uma camada mais espessa, de 0,12 a 0,15  $\mu\text{m}$  seja, depositada de forma a reduzir o risco de junções pobres do tipo TCO/ $\text{CdTe}$  e ou curto circuitos ocasionados pela rugosidade e ou descontinuidade do filme.

#### 3.2.1.4. TELURETO DE CÁDMIO

O  $\text{CdTe}$  é um semicondutor com condutividade que tanto pode ser do tipo “p” quanto do tipo “n”. Ele tem banda proibida direta de 1,5 eV, ideal para aplicação em dispositivos fotovoltaicos, ou seja, ele é um dos que geram a maior quantidade de energia elétrica através da conversão de radiação solar em pares elétron-buraco (FAHRENBRUCH et al., 1983). O  $\text{CdTe}$  pode ser depositado por evaporação por feixe de elétrons, paredes quentes, banho

químico, pulverização catódica e sublimação em espaço reduzido (CSS). Nessa presente dissertação, será utilizada a deposição por CSS.

#### 3.2.1.5. TRATAMENTO TÉRMICO COM $\text{CdCl}_2$

O tratamento térmico na presença de cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2$ ) é muito importante para produção de células solares de alta eficiência de CdTe, independentemente do método utilizado para deposição. Uma de suas principais funções é densificar a camada de CdTe e assim promover um aumento na corrente de curto circuito e, conseqüentemente, na eficiência do dispositivo fotovoltaico (ROMEO et al., 2004).

#### 3.2.1.6. CONTATO DE FUNDO

A formação de um bom contato ôhmico para o CdTe, isso é, um contato de baixa resistência que não forme uma barreira Schottky, é um grande desafio. Por isso, em células solares de CdTe é necessário, antes da formação do contato traseiro, tratar a superfície do CdTe de forma a torná-la rica em Te. Existem alguns processos que podem ser realizados para este fim, tais como, tratamento com brometo de metila (TIWARI et al., 2001) ou ataque com ácido nítrico-fosfórico (NP) (LI et al., 1999). Nessa dissertação, foram fabricadas células com contato de fundo de ouro.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. SUBSTRATOS

Cinco polímeros poliimida produzidos pela companhia DuPont™, chamados de Kapton®HN100, Kapton®HN200, Kapton®PV9101, Kapton®PV9103 e Kapton®100CS (a última, ainda em desenvolvimento) foram estudados neste trabalho como possíveis substratos. A TAB. 4.1 mostra as propriedades desses substratos segundo o fabricante.

Tabela 4.1 Propriedades das poliimidadas Kapton® segundo o fabricante.

Propriedades	HN100	HN200	PV9101	PV9103	100CS
Espessura (µm)	25	50	50	25	25
Módulo de Elasticidade (GPa)	2,5	2,5	5,9	6	6,55
Coefficiente de expansão térmica (ppm/C)	20	20	14	14	5
Temperatura de Transição Vítreia (°C, DMA)	360-410	360-410	370	375	349

#### 4.1.1. PREPARAÇÃO E LIMPEZA DE SUBSTRATOS

A primeira etapa para produção de filmes finos é a limpeza de substratos. Devido às espessuras muito reduzidas das camadas a serem depositadas, mesmo pequenas partículas de poeira podem influenciar de forma negativa as propriedades dos filmes e causar perdas na adesão dos filmes ao substrato. Por isso os substratos foram limpos pelo seguinte procedimento:

- A- Agitação ultrassônica em solução de água destilada e detergente neutro;
- B- Lavagem em água destilada aquecida (3 vezes);
- C- Secagem por meio de ar comprimido;
- D- Posterior secagem em estufa.

Durante todos os procedimentos foram utilizadas luvas nitrílicas sem pó e pinças para manipulação dos substratos, para evitar contato dos mesmos com gordura e partículas contaminantes das mãos.

#### 4.1.2. ANÁLISE DA ESTABILIDADE DOS SUBSTRATOS NAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO DA CÉLULA

Para compreender as possíveis alterações que o substrato poderia sofrer mediante as condições de processamento das células, foram realizados testes para aferir possíveis mudanças no substrato. Estes testes consistiram em cinco etapas:

- Exposição do substrato às temperaturas de processamento da célula dentro do sistema de deposição;
- Exposição do substrato a uma temperatura considerada ideal para o crescimento do dispositivo por um período controlado de tempo, fora do sistema de deposição;
- Exposição do substrato à ação dos ácidos que seriam utilizados no processamento da célula;
- Avaliação da aparência e flexibilidade dos substratos após os testes;
- Avaliação do efeito da alta temperatura na transmitância dos substratos.

#### 4.2. MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO

##### 4.2.1. CONTATO FRONTAL

Os filmes condutores e transparentes, usados como contato frontal das células, foram crescidos por pulverização catódica.

A técnica de pulverização catódica (sputtering) é uma das mais utilizadas no mundo para o crescimento de filmes finos. Para compreender seu funcionamento, é essencial compreender os fenômenos que podem ocorrer a partir da interação de um íon com a matéria.

Quando um íon é acelerado contra uma superfície (alvo) os seguintes fenômenos podem ocorrer:

- o íon pode, após o contato com o alvo, ser refletido e possivelmente neutralizado. Tal fenômeno é a base da espectroscopia por espalhamento de íons;

- o alvo pode expelir um elétron em decorrência ao impacto iônico, neste caso, o elétron é chamado de elétron secundário. Este fenômeno é utilizado na microscopia por feixe de íons para produzir imagens com contraste morfológico;

- é possível que o íon seja enterrado no alvo, processo utilizado por bombas iônicas para sistemas de vácuo e dopagem por implantação iônica; o íon pode causar mudanças no alvo, isso é, alterar a estequiometria ou ocasionar vacâncias. Esse efeito ocorre com frequência em alvos e pode influenciar as propriedades dos filmes depositados;

- e, mais relevante, o íon pode iniciar uma série de colisões descontroladas no alvo que, por fim, pode provocar a emissão de uma partícula, átomo ou adátomo (dependendo de sua seção de choque). A esta emissão é dada o nome de sputtering (CHAPMAN, 1980).

A técnica de pulverização catódica pode ser utilizada de duas formas principais: com corrente contínua (DC sputtering), onde o plasma é diretamente acelerado contra o alvo, e com corrente alternada. No caso de corrente DC, em alvos não condutores, uma camada de íons do gás utilizado (normalmente argônio) é formada sobre o alvo. Estes íons impedem que a deposição prossiga. Desta forma, pode-se utilizar o método de RF (rádio frequência). A RF é utilizada para descarregar a superfície do alvo de forma que a deposição possa ser realizada mesmo em materiais isolantes (CHAPMAN, 1980).

O equipamento utilizado foi um sistema construído no Laboratório de Filmes Finos, com uma câmara cúbica de aço inoxidável com aresta de 40 cm, três catodos da MEIVAC, uma fonte de potência, uma chave seletora eletrônica, um casador de impedância da AJA e um controlador de cristal de quartzo, modelo STM-100, da Sycon Instruments. Mais detalhes podem ser encontrados na tese de doutorado do responsável pela construção do sistema (MEDEIROS, 2015).

Diferentes materiais foram investigados para serem usados como contato frontal das células, uma vez que, além dos requisitos de alta transparência e baixa resistência, estes contatos também devem suportar as temperaturas elevadas usadas no processamento da célula.

Um dos contatos investigados foi o óxido de zinco (ZnO). Filmes finos de óxido de zinco dopados com alumínio (ZnO:Al), também conhecido como AZO, e bicamadas AZO/ZnO foram depositados sobre os substratos de Kapton<sup>®</sup>100CS e Kapton<sup>®</sup>HN200. A definição dos parâmetros de deposição deste TCO foi realizada por LOPES, 2016. Nesta dissertação, iremos

apenas citar que a potência de 95W foi utilizada por um período de 180 min para depositar uma camada de 7500Å de AZO e uma potência de 120W foi utilizada por um período de 25 min para depositar uma camada de 1200Å de ZnO.

Filmes de óxido de índio dopado com estanho (ITO) foram depositados sobre substratos de Kapton®HN100, Kapton®HN200, Kapton®PV9101, Kapton®PV9103, Kapton®100CS e vidro sodalime. As condições ideais de deposição foram determinadas nesta dissertação e se encontram no capítulo 5.

Filmes de SnO<sub>2</sub> e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também foram depositados, porém sua utilização nesta dissertação foi descartada por motivos que serão discutidos no capítulo 5. Na tabela 4.2 pode-se observar as condições de deposição utilizadas para cada filme. Nota-se que algumas camadas foram depositadas com diferentes parâmetros. Este procedimento foi realizado a fim de determinar a condição onde os filmes depositados possuiriam as seguintes propriedades: elevada transmitância no visível, baixa resistência elétrica e boa aderência ao substrato.

Tabela 4.2 Condições de deposição dos TCOs utilizados neste trabalho.

TCO	Potência de Deposição (W)	Tempo (min)	Taxa de Deposição (nm/s)	Espessura (nm)
AZO	95/120	180/30	0,09 / 0,1	820/125
ITO	40	45	0,06 – 0,07	160
ITO	45	40	0,08	190
ITO	50	30	0,08 – 0,09	165
ITO	55	60	0,09 – 0,1	380
ITO	60	26	0,11	168
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	60	0,08	300
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55	60	0,09 – 0,1	365
SnO <sub>2</sub>	50	28	0,06	100

#### 4.2.2. FILMES FINOS DE CdS

Os filmes de CdS foram depositados pelas técnicas de sublimação em espaço reduzido (CSS) e deposição por banho químico (CBD), de forma a avaliar qual delas mais se adequava aos substratos de poliimida, visto que os mesmos devem suportar as temperaturas elevadas usadas no processamento da célula e as condições ácidas de processos químicos.

A técnica de sublimação em espaço reduzido (CSS), **C**lose-**S**paced **S**ublimation, tal como suas variações, **I**sothermal **C**lose-**S**paced **S**ublimation (ICSS) e **C**lose-**S**paced **V**apor **T**ransport (CSV<sub>T</sub>), em português, sublimação isotérmica em espaço reduzido e transporte de vapor em espaço reduzido, respectivamente, são as técnicas de crescimento de filmes finos com as maiores taxas de deposição (JIANG, 2007). Além disso, quando a fonte é bem preparada os filmes crescidos por essa técnica são de baixa rugosidade. Ela é baseada na dissociação e posterior sublimação do vapor na superfície de um substrato que é colocado a uma distância muito pequena ( $\approx 2$  mm) da fonte de material. Por exemplo, no caso do CdTe, é seguida a EQ. 3.1. Posteriormente o material se recombina no substrato seguindo a EQ. 3.2. Este fenômeno ocorre porque a temperatura no substrato é menor e insuficiente para manter os estados de alta energia ( $2\text{Cd}_{(g)}$  e  $2\text{Te}_{2(g)}$ ).

EQ. 3.1.



EQ. 3.2.



A deposição por banho químico (CBD), do inglês **C**hemical **B**ath **D**eposition, é um método tradicional de deposição de filmes finos em ambiente úmido, ou seja, realizado em solução. Esse método possui vantagens como a fabricação em larga escala e baixo custo, uma vez que não é realizado em vácuo. O capital necessário para o uso da técnica está concentrado em dois pontos: a compra de soluções precursoras ou de matéria prima para produção das mesmas; e no armazenamento e descarte do resíduo do processo de CBD que, em deposições de CdS e CdTe, é tóxico, porém reciclável.

#### 4.2.2.1. FILMES FINOS DE CdS POR CSS

O sistema CSS utilizado nesta dissertação foi detalhado em uma tese de doutorado realizada no laboratório (PINHEIRO, 2010). Trata-se de um sistema com uma câmara cilíndrica de 60cm de diâmetro por 30cm de altura, com 5 conjuntos de reatores e um porta-substrato móvel com função de levar o substrato de um conjunto de reator ao outro, sem quebra de vácuo. Este sistema permite que as deposições de CdS e CdTe e o tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub> sejam realizadas em sequência, a FIG.4.1 mostra um dos conjuntos de reatores utilizados no sistema CSS para fabricação das camadas de CdS e de CdTe. O reator de CSS é basicamente formado por: 2 aquecedores, um para a fonte de material e outro para o substrato; 2 blocos de grafite, um inferior, que recebe a fonte de material e outro superior, que controla a temperatura do substrato; 3 termopares que monitoram as temperaturas dos dois blocos de grafite e do substrato. Os blocos de grafite foram adquiridos da empresa POCO- Graphite e possuem uma cobertura de carbono pirolítico (Fabmate), especial para evitar a emissão de partículas de fuligem.



Figura 4.1 Reator do sistema de deposição CSS.

Foram depositados filmes de CdS com os seguintes parâmetros: distância fonte-substrato de 3mm; temperatura no bloco de grafite do substrato de 450°C; temperatura no bloco de grafite da fonte de 750°C; pressão de 15 torr de argônio; e tempo de deposição de 30 a 60 segundos. Estes parâmetros foram adotados tomando-se como base os trabalhos anteriores desenvolvidos

no LFF-IME (Cruz et al., 2006) e uma série de experimentos realizados sobre substratos de vidro. Neste caso, temperaturas de substrato de até  $430 \pm 5^\circ\text{C}$  eram atingidas.

Quatro fontes de CdS foram processadas e estudadas como candidatas, levando-se em consideração a facilidade de fabricação, a reprodutibilidade dos filmes, a qualidade dos filmes e os riscos a saúde envolvidos na manipulação da fonte de CdS: fonte de pó de CdS aglutinado por propileno glicol; fonte de CdS feita a partir do pó prensado sobre o bloco de grafite sem material aglutinante; fonte de filme de CdS feita por silk screen, a partir de uma tinta fabricada com pó de CdS e propileno glicol; e filme espesso de CdS, depositado sobre um substrato de borosilicato com área igual à do bloco de grafite. Esta última fonte de CdS foi crescida sobre o substrato de borosilicato de 1 mm de espessura, com aproximadamente  $50 \mu\text{m}$  e foi depositada no próprio sistema CSS. O preparo destas fontes foi realizado da seguinte forma:

i. Fonte de pó de CdS aglutinada por propileno glicol:

A mistura de propileno glicol e CdS foi realizada de duas formas. Na primeira, 5 g de CdS, pesados em balança analítica, e 5 ml de propileno glicol, retirados em pipeta, foram alocados em um béquer de 25ml. Esta foi misturada por meio de um agitador magnético em placa quente a  $50^\circ\text{C}$ . Durante o processo, parte do propileno glicol sofreu evaporação, o que tornou o controle do volume de solução impreciso. A agitação foi realizada por tempo suficiente para que se formasse uma dispersão. O conteúdo do béquer foi despejado sobre o bloco de grafite. Este método de mistura, apesar de eficaz na homogeneização da placa fonte, gerava muito resíduo e desperdiçava muito material.

A segunda forma de mistura, consistia na adição dos 5 g de CdS diretamente sobre o bloco de grafite. Em seguida, propileno glicol era adicionado aos poucos, a fim de formar uma mistura viscosa que era dispersada de forma homogênea sobre o bloco. Este método utilizava uma quantidade menor de propileno glicol, não desperdiçava CdS e gerava menos resíduo para descarte.

Em ambos os casos, o material que foi para o bloco de grafite, ficou em placa quente a  $150^\circ\text{C}$  por um período de 30 min para evaporação inicial e depois a  $250^\circ\text{C}$  por um período de 30 min para término da evaporação. Este processo era realizado desta forma para evitar que a evaporação rápida do propileno glicol deixasse defeitos, buracos, na placa fonte devido à formação de bolhas de evaporação. Após o aquecimento em placa quente, a fonte seguiu para

o sistema de CSS onde sua sinterização ocorreu em vácuo de  $9 \cdot 10^{-3}$  Torr e na temperatura de  $500^\circ\text{C}$  por um período de 1h. Esse procedimento foi realizado para evitar que durante a deposição ocorresse evaporação de propileno glicol residual. Na FIG 4.2 pode-se observar a fonte de CdS produzida por esse método. As fontes produzidas por esse método ficaram, aparentemente, bem uniformes sem muitos defeitos visíveis na superfície.

ii. Fonte de CdS produzida a partir de pó prensado sobre o bloco de grafite.

Fontes de CdS também foram feitas a partir do pó prensado sobre o bloco de grafite sem material aglutinante. Este tipo de fonte, apesar de funcional, possui uma grande desvantagem, pois o pó sem aglutinante é muito perigoso. Durante a deposição, com o aquecimento da fonte, observavam-se pequenas quantidades de pó expelidas da fonte. Esse pó contaminava o sistema e tornava mais perigoso a abertura da câmara de vácuo depois da deposição. Esse tipo de fonte também era muito frágil, podendo rachar com muita facilidade. Na FIG 4.3 pode-se observar a fonte produzida por esse método. A fonte de pó prensado possui muitos defeitos, evidenciados pela rachadura na superfície desta fonte recém produzida.

iii. Fonte de CdS feitas por silk screen.

Fontes de CdS foram feitas por silk screen a partir de uma tinta fabricada com pó de CdS em propileno glicol. Essa tinta consistia na mesma mistura descrita no item (i), porém, em uma escala maior. Este método, em teoria, era promissor, porém as gramaturas das telas de silk disponíveis comercialmente não foram adequadas para a produção das fontes. Além disso, a mistura de CdS com propileno glicol formava aglomerados de pó que não conseguiam passar pela tela de silk. Por fim, o fator mais importante era o resíduo, pois o método desperdiçava muito material e produzia muito descarte durante a limpeza da tela e das superfícies utilizadas.

iv. Fonte com um filme espesso de CdS depositado por CSS em substrato de borosilicato.

Esta fonte foi depositada no próprio sistema de CSS. Inicialmente, o pó de CdS era prensado sobre um substrato de borosilicato e, em seguida, este conjunto era colocado dentro do bloco de grafite. Sobre este conjunto eram colocados espaçadores de quartzo e, sobre os espaçadores, outra placa de borosilicato. Esse sistema deixava entre as duas placas de borosilicato um espaçamento inferior a 2mm, desta forma, não havia expulsão de partículas de CdS. A deposição desta fonte de CdS foi realizada a uma pressão de 5 Torr, temperatura no

bloco de grafite da fonte de 750°C e temperatura no bloco de grafite do substrato de 600°C. A duração da deposição variava entre uma e duas horas, dependendo da espessura de CdS desejada e da quantidade de material precursor utilizado. Na FIG 4.4 pode-se observar a fonte de CdS obtida por esse método.

Pode-se observar que a fonte apresenta algumas regiões com diferentes espessuras, o que fica evidenciado pela diferente coloração do filme. Apesar de essas regiões de diferentes espessuras não interferirem no filme depositado, elas servem para demonstrar como as deposições feitas com fontes a partir do pó resultam em espessuras diferentes.

Devido à falta de uniformidade de espessura ao longo da placa fonte, fica difícil prever a duração da mesma, que em geral é de 10 a 15 deposições, após as quais a fonte apresentava buracos. Na FIG 4.5 pode-se observar uma placa fonte utilizada múltiplas vezes. Como fica evidente, as regiões de menor espessura da fonte, após algumas deposições ficam depletas de material. A partir deste momento, a fonte era reproduzida. A camada remanescente era retirada com ácido clorídrico ou ácido nítrico, a fim de que se reutilizasse o borosilicato.

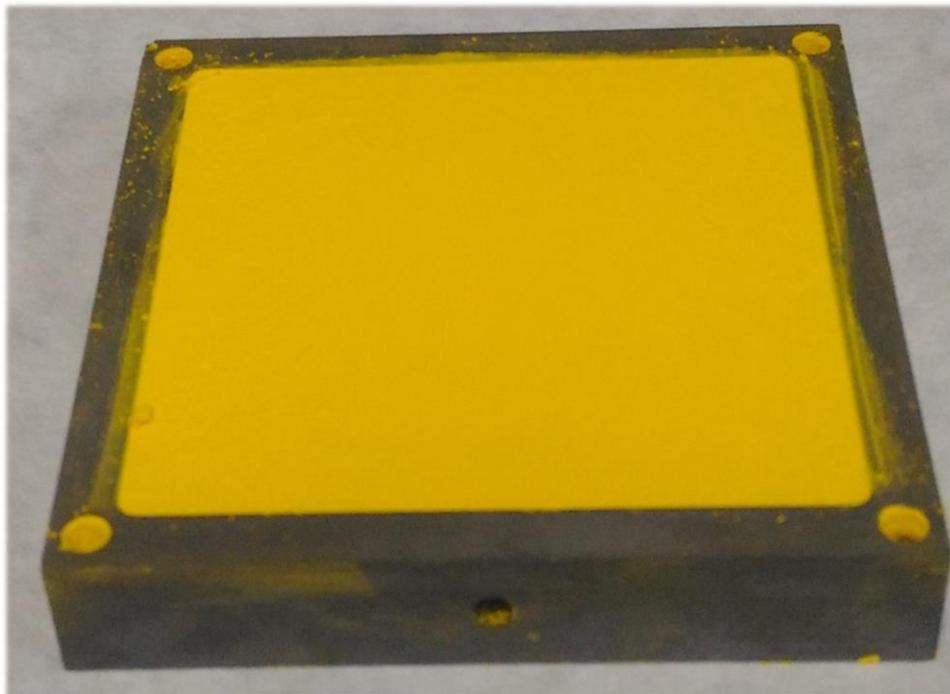


Figura 4.2 Fonte de CdS produzida pela mistura de CdS aglutinado por propileno glicol.

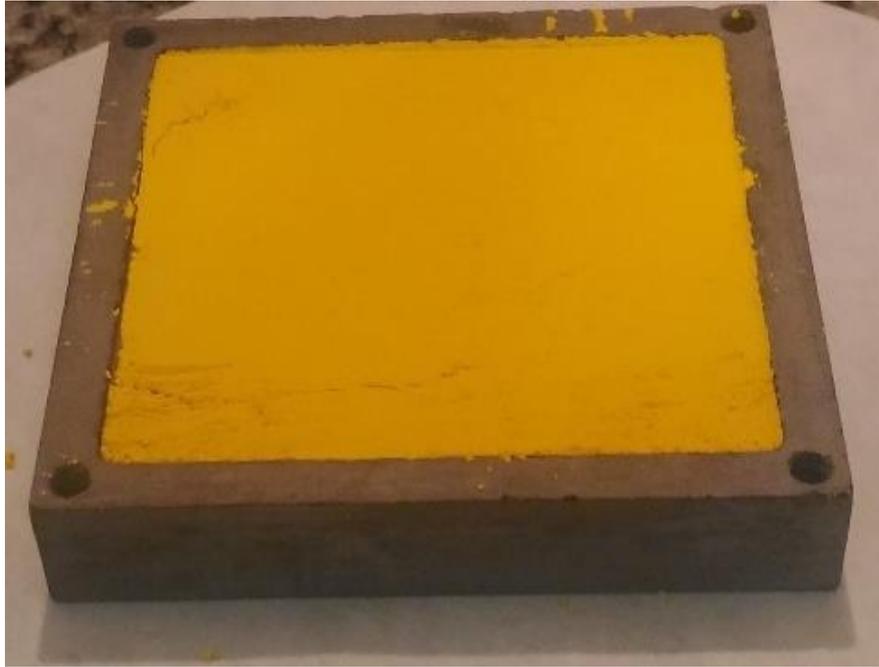


Figura 4.3 Fonte de CdS produzida pela prensagem de CdS sem material aglutinante.

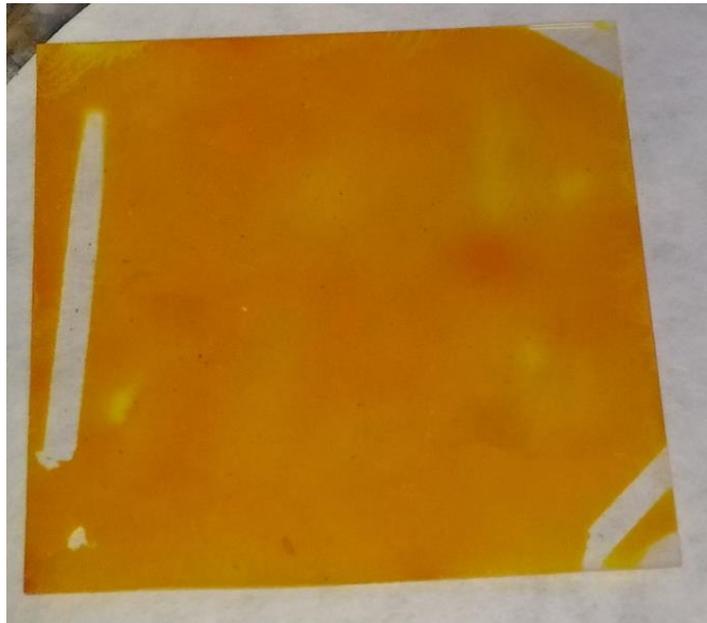


Figura 4.4 Fonte de CdS com um filme espesso de CdS por CSS.

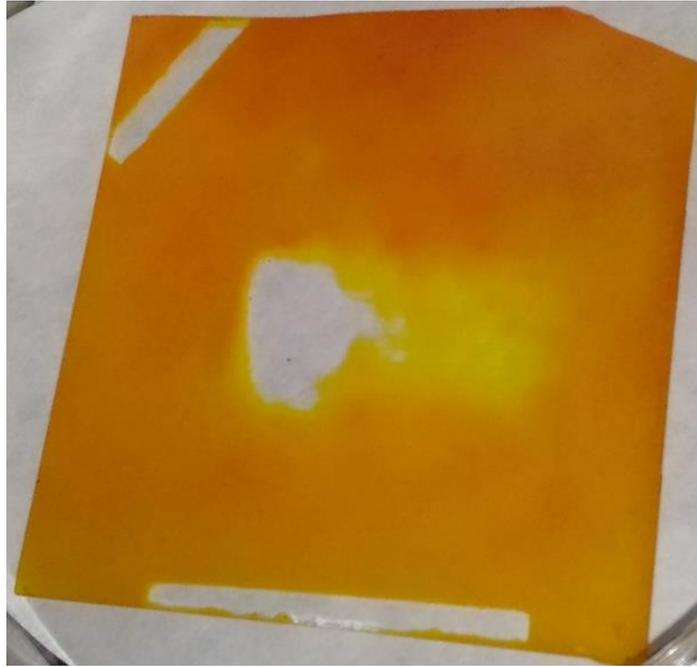


Figura 4.5 Fonte de CdS de produzida pela deposição de um filme espesso de CdS por CSS após múltiplos usos.

#### 4.2.2.2. FILMES FINOS DE CdS POR CBD

Para as deposições dos filmes de CdS pela técnica de CBD, foram produzidas soluções de acetato de amônia, acetado de cádmio, tioureia. Uma solução de amônia PA foi usada para controle do potencial hidrogeniônico (pH) da solução. O porta-amostras utilizado para o banho, assim como a concentração de cada reagente, o tempo de deposição, a temperatura do banho e o pH ideal para a deposição foram estudados anteriormente no LFF-IME por Cruz e col. em 2006 e adotados nesta dissertação. A técnica de CBD para deposição de CdS é fundamentada na decomposição da tioureia, que se torna uma fonte de enxofre, em uma solução rica em íons de  $\text{Cd}^{2+}$ . Para preparo da solução, 137,5ml de água deionizada foram aquecidos, em banho maria, a uma temperatura de  $90^{\circ}\text{C}$  e, em seguida, adicionados ao béquer que continha o porta-amostras já com o substrato fixado ao mesmo. Esse processo foi realizado sobre uma placa de aquecimento equipada com agitação magnética para evitar acúmulos de precipitado no banho, seguindo o seguinte procedimento: foram adicionados 6ml de acetado de cádmio (0,033M); em seguida 3,6ml de acetado de amônia (1M) foram acrescentados a solução; em sequência amônia foi gradativamente adicionada em gotas enquanto o pH da solução era aferido. Esse processo

foi realizado até a solução atingir um pH de 9. Neste ponto, com temperatura de 90°C e pH 9, foram adicionados 2ml de tioureia (0,067M). Um período de 10 minutos foi marcado e, em seguida mais 2ml foram adicionados. Esse processo ocorreu no total 3 vezes, assim totalizando 6ml de tioureia e 40 minutos de deposição.

É importante compreender que a deposição só tinha início de fato quando a tioureia era adicionada. A FIG 4.6 mostra o sistema usado para realização do CBD. No canto inferior direito da imagem são mostrados os porta-substratos que eram submergidos no banho.

Para a obtenção de uma camada mais espessa, esse procedimento também foi realizado com um aumento nas concentrações para: 8ml de acetado de cádmio (0,033M); 4,8ml de acetado de amônia (1M); 8ml de tioureia (0,067M) adicionados gradativamente como citado anteriormente, atingindo um tempo total de deposição de 50 minutos.



Figura 4.6 Sistema usado para deposição por CBD

### 4.2.3. FILMES FINOS DE CdTe

Filmes finos de CdTe foram depositados pela técnica de CSS já descrita no tópico 4.2.2. Os filmes foram crescidos em temperaturas de substrato na faixa de 300°C a 450 °C, com distância fonte-substrato de 3mm. Estes parâmetros também foram adotados tomando-se como base parâmetros otimizados anteriormente no laboratório para a deposição sobre substratos de vidro (PINHEIRO, 2010), mas foram adaptados para atender ao limite de temperatura imposto pelo substrato de poliimida. O objetivo de variar a temperatura do substrato foi investigar seu efeito na microestrutura dos filmes de CdTe, visto que a característica microestrutural desta camada absorvedora afeta diretamente a corrente gerada pelo dispositivo. A fonte de CdTe consistia de pó de CdTe (99,999% de pureza) fabricado pela Alfa Aesar, aglutinado por um agente umectante (propileno glicol) fabricado pela B. Herzog. Fontes de CdTe foram produzidas a partir da mistura de pó de CdTe aglutinado com propileno glicol, de forma similar à fonte de CdS descrita no item 4.2.2.1. Na fabricação da fonte foram utilizados 10g de CdTe. A FIG 4.7 mostra a fonte de CdTe fabricada por esse método. Devido à elevada espessura do filme de CdTe, entre 3 a 8µm, não era viável trabalhar com a fonte de filme espesso. Os parâmetros utilizados na deposição estão dispostos na tabela 4.3.

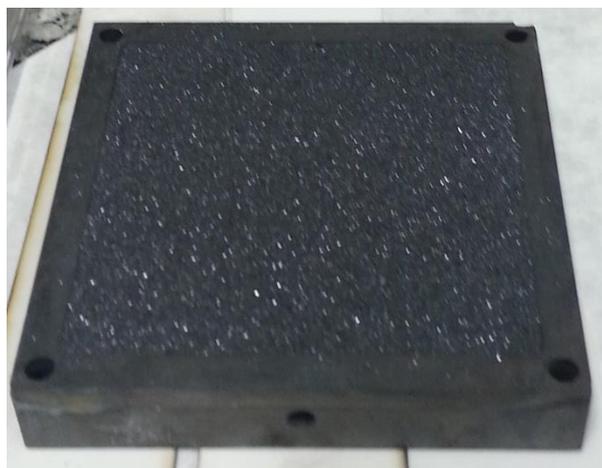


Figura 4.7 Fonte de CdTe produzida pela mistura de pó de CdTe com propileno glicol.

Tabela 4.3 Condições de deposição do CdTe

Parâmetros	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 4
Temp. no bloco de grafite-fonte (°C)	650	650	650	650
Temp. no bloco de grafite-substrato (°C)	Desligado	150	300	450
Temp. média no substrato (°C)	380	390	415	480
Pressão de Argônio (Torr)	2	2	2	2
Tempo de deposição (minutos)	20	20	10	10

Observa-se que o tempo de deposição variava dependendo das condições de temperatura do substrato. O motivo disto era a mudança na taxa de deposição. Para temperaturas inferiores, foi necessário utilizar um tempo mais longo a fim de se atingir a mesma espessura em todas as amostras.

#### 4.2.4. TRATAMENTO COM CdCl<sub>2</sub>

Após a deposição, o CdTe foi submetido ao tratamento térmico na presença de CdCl<sub>2</sub>. Este tratamento foi realizado por dois métodos. Um método úmido e um método a vapor.

No método úmido, pó de CdCl<sub>2</sub> foi dissolvido em metanol em uma condição de supersaturação. A solução era deixada em repouso por um período de 24 horas, a fim de permitir que o material supersaturado se precipitasse. Em seguida, a solução, na condição saturada, era despejada na forma de gotas sobre o dispositivo. Imediatamente após o gotejar da solução, o dispositivo era colocado sobre uma placa quente, previamente aquecida, a fim de evaporar o metanol. A evaporação era quase instantânea e ocorria de forma uniforme. O dispositivo, em seguida, era aquecido a temperaturas de 410 a 425°C no reator do CSS, a uma pressão ambiente ou próxima à ambiente (baixo vácuo) por um período de 30 min. Este método deixava um resíduo após o tratamento. Assim era necessário lavar o dispositivo para se retirar este resíduo de sal (CdCl<sub>2</sub>).

No método vapor, o substrato era levado a um reator de CSS com uma fonte de  $\text{CdCl}_2$ , que era aquecida em um ambiente de baixo vácuo, até uma temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , formando um vapor de  $\text{CdCl}_2$ . Temperaturas de  $490^\circ\text{C}$  foram utilizadas no bloco de grafite do substrato e  $400^\circ\text{C}$  para o bloco de grafite da fonte. Durante o período de aquecimento dos aquecedores o substrato era pré-aquecido em outro reator, a fim de que quando iniciado o tratamento o substrato já estivesse aquecido. Este método tem como vantagem o tempo de tratamento inferior, por volta de 5 minutos, e o fato de não deixar resíduo de  $\text{CdCl}_2$  na superfície do dispositivo, o que evita a necessidade de se lavar o dispositivo.

### 4.3. CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos filmes e o estudo de suas propriedades foram realizados fazendo uso dos seguintes equipamentos:

- A-** Perfilômetro Dektak 150, da Veeco, com a finalidade de medir a espessura dos filmes;
- B-** Sistema de medidas de efeito Hall HL 5500, da BIO-RAD, para efetuar a caracterização elétrica dos filmes, sobretudo do contato frontal;
- C-** Espectrofotômetro CARY 5000, da Varian, visando medidas de transmitância, absorção e refletância, pois cada camada da célula necessita de propriedades distintas nesse quesito. Por exemplo, o contato frontal precisa ter elevada transmitância e baixas refletância e absorção. Já o CdTe precisa de elevada absorção e baixas refletância e transmitância;
- D-** Microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo, da FEI, utilizado para obter micrografias de alta resolução;
- E-** Difratorômetro de raios x, X'Pert<sup>3</sup> Powder, da PANalytical, para obtenção dos difratogramas de raios x dos filmes;
- F-** Sistema de medidas de eficiências solar e quântica, da PV Measurements Inc., utilizado para obter a eficiência dos dispositivos.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. ESTUDO DOS SUBSTRATOS POLIMÉRICOS

Três características importantes dos substratos são a transmitância à luz visível, a estabilidade química e a resistência a altas temperaturas. A transmitância do substrato é de suma importância para construção de dispositivos de alta eficiência. As curvas de transmitância dos substratos na região visível do espectro solar são apresentadas na FIG. 5.1. Apesar de serem bem similares a olho nu, os substratos possuem propriedades óticas bem distintas, tais como, transmitância e aresta de absorção. Na TAB. 5.1 estas propriedades estão destacadas.

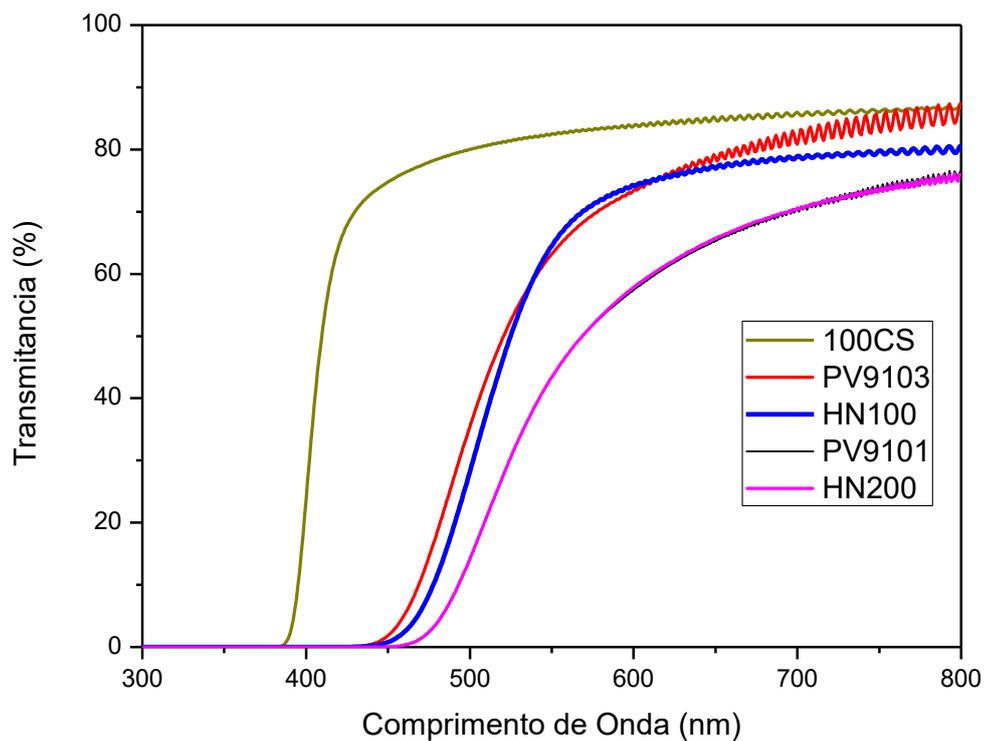


Figura 5.1 Transmitância dos substratos poliméricos.

Tabela 5.1 Transmitância dos substratos utilizados.

Substrato	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Transmitância em 550 nm (%)	Região de absorção fundamental (nm)
Kapton <sup>®</sup> 100CS*	25	82	400
Kapton <sup>®</sup> PV9103	25	63	495
Kapton <sup>®</sup> HN100	25	64	500
Kapton <sup>®</sup> PV9101	50	45	515
Kapton <sup>®</sup> HN200	50	43	510

\* substrato experimental da Dupont

Conclui-se que, no que se refere às propriedades óticas, o Kapton<sup>®</sup>100CS é o mais indicado para substrato da célula, pois sua absorção somente ocorre abaixo de 400 nm, além de apresentar a maior transmitância na faixa visível.

O substrato também deve ser inerte a ácidos, tais como o clorídrico e o nítrico-fosfórico (NP), os quais são utilizados em algumas etapas de fabricação do dispositivo, como descrito no tópico 3.2.1.6. Em virtude desta necessidade, foram realizados testes que consistiram na imersão dos substratos nestes ácidos por um período de tempo de 1 min (referente ao prazo máximo que um dispositivo passaria por um ataque NP). Observou-se que todos os substratos suportaram os ataques, sem alterações aparentes a olho nu, e sem alterações nas curvas de transmitância. Baseado somente nesses dois aspectos, o Kapton<sup>®</sup>100CS é o que melhor atende aos dois requisitos: alta transmitância e resistência aos ataques ácidos.

Outro caráter importante é a resistência do substrato às temperaturas típicas de deposição. Por isso, os substratos passaram por análises termogravimétricas e também foram submetidos a um aquecimento a 450°C, em forno, a pressão atmosférica. Esta temperatura de 450°C é a máxima utilizada na produção dos dispositivos. O aquecimento foi mantido por um período de 30 min. Curvas de transmitância foram obtidas para estes substratos, antes e após o aquecimento, a fim de averiguar se ocorreram mudanças significativas nas suas propriedades óticas. E por fim os substratos foram submetidos às condições de processamento da célula. Para melhor apresentação, os dados foram agrupados segundo o substrato nos tópicos a seguir.

### 5.1.1. KAPTON®HN200

O Kapton®HN200 é inicialmente o pior dos candidatos porque sua transmitância no visível é a mais baixa. Esta baixa transmitância vem de sua espessura, que é maior que a dos demais. Isso garante uma resistência à temperatura mais elevada e maior resistência mecânica, o que evita a contorção do substrato devido a tensões residuais introduzidas pela deposição do filme. A FIG 5.2 mostra a curva termogravimétrica (TG) e a derivada termogravimétrica (DTG) deste substrato.

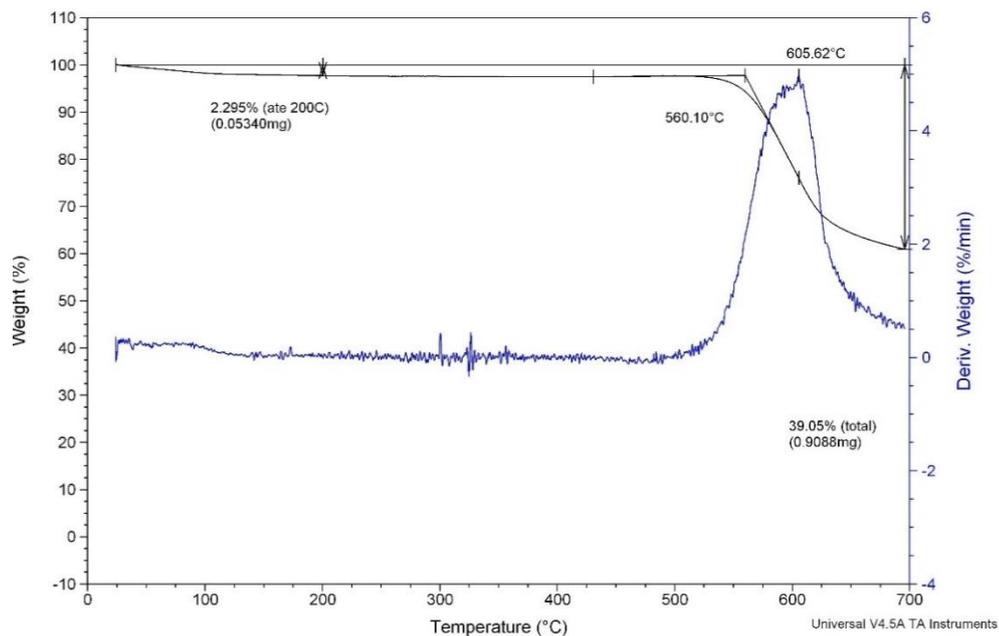


Figura 5.2 Análise termogravimétrica do Kapton®HN200.

O resultado da TG corrobora a informação do fabricante de que é seguro trabalhar com o Kapton®HN200 em temperaturas de até 450°C, porém, próximo a 500°C o material entra em um processo de degradação intenso. Essa pequena variação de temperatura, inferior a 50°C, pode levar a degradação do material. Isso é muito importante, porque durante o processo de deposição por CSS, picos de temperatura podem ocorrer, o que por sua vez pode levar o substrato à degradação parcial de suas cadeias poliméricas ou à mudança em seus grupos funcionais. Entre 250 e 400°C também pode-se observar uma perda de massa. Essa perda de massa pode estar ligada a saída de grupos funcionais do polímero por efeito de pirólise, atrapalhando assim o crescimento do filme nessas temperaturas.

Na FIG 5.3 pode-se observar a aparência do substrato Kapton®HN200 após o teste de temperatura a 450°C por 30 min.

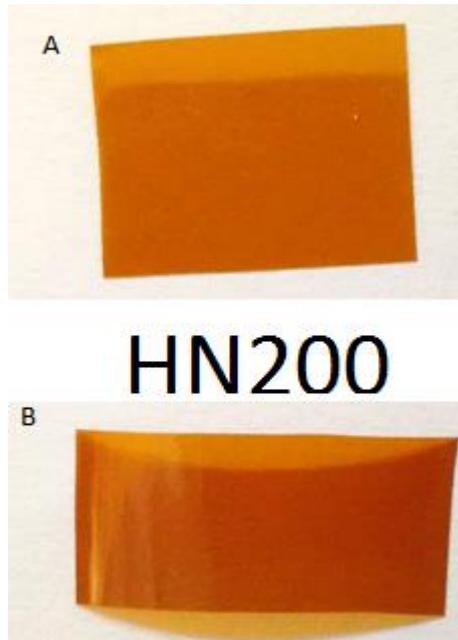


Figura 5.3 Kapton®HN200 A) antes do aquecimento a 450°C por 30 min B) depois do aquecimento a 450°C por 30 min.

Em apreciação visual, o substrato não mostrou nenhuma alteração em sua coloração nem em sua flexibilidade. Para uma melhor avaliação das condições do substrato, curvas de transmitância foram traçadas. Na FIG 5.4, observa-se as curvas de transmitância do substrato Kapton®HN200 antes e após o aquecimento. Nota-se que além de apresentar uma queda na transmitância no visível, a região de absorção fundamental foi levemente alterada, o que sugere que o polímero sofreu um processo de degradação ou alteração em seus grupos funcionais. Com isso, este polímero, que inicialmente tinha as piores propriedades óticas entre os candidatos, teve suas propriedades ainda mais afetadas. Este fator por si só é suficiente para limitar muito a eficiência de um dispositivo crescido sobre ele.

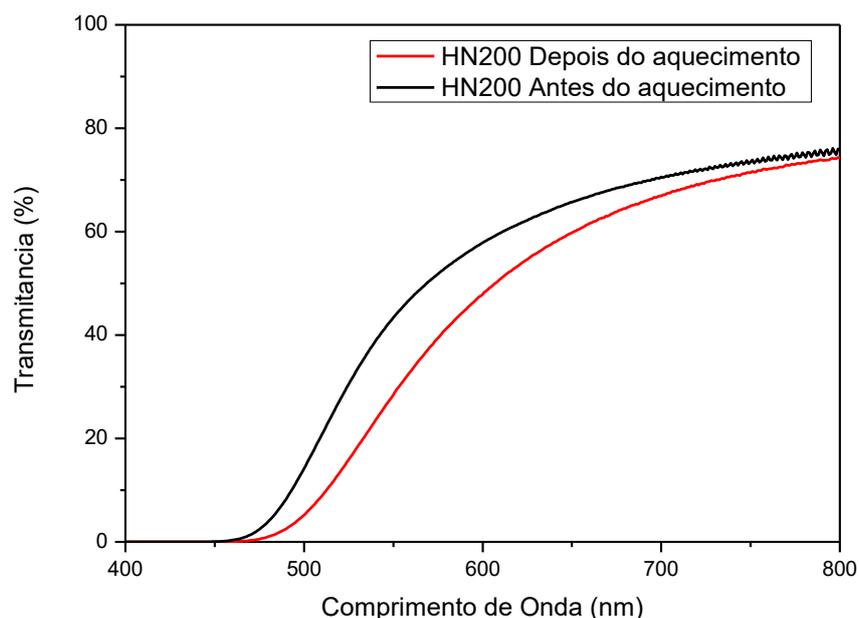


Figura 5.4 Transmitância do substrato HN200 antes e depois do aquecimento a 450°C por 30 min.

### 5.1.2. KAPTON®HN100

O Kapton®HN100 possui a mesma composição e organização do HN200, porém sua espessura, 25µm, é igual à metade da espessura do HN200. Esta espessura menor garante uma maior transmitância no visível, ao custo de uma menor resistência à temperatura. A FIG 5.5 mostra a curva de TG e DTG do Kapton®HN100.

Uma vez que a composição dos substratos é a mesma e a única diferença entre eles é a espessura, a curva de TG do Kapton®HN100 é muito semelhante à do HN200, possuindo a mesma temperatura para degradação e somente alguns fenômenos de perda de massa mais acentuados, localizados próximo a 190 e 300°C. Porém, a resistência do substrato às temperaturas de processamento da célula, é diretamente afetada pela espessura do mesmo. Na FIG 5.6 é possível observar a aparência do Kapton®HN100 antes e após o aquecimento a 450°C por 30 min.

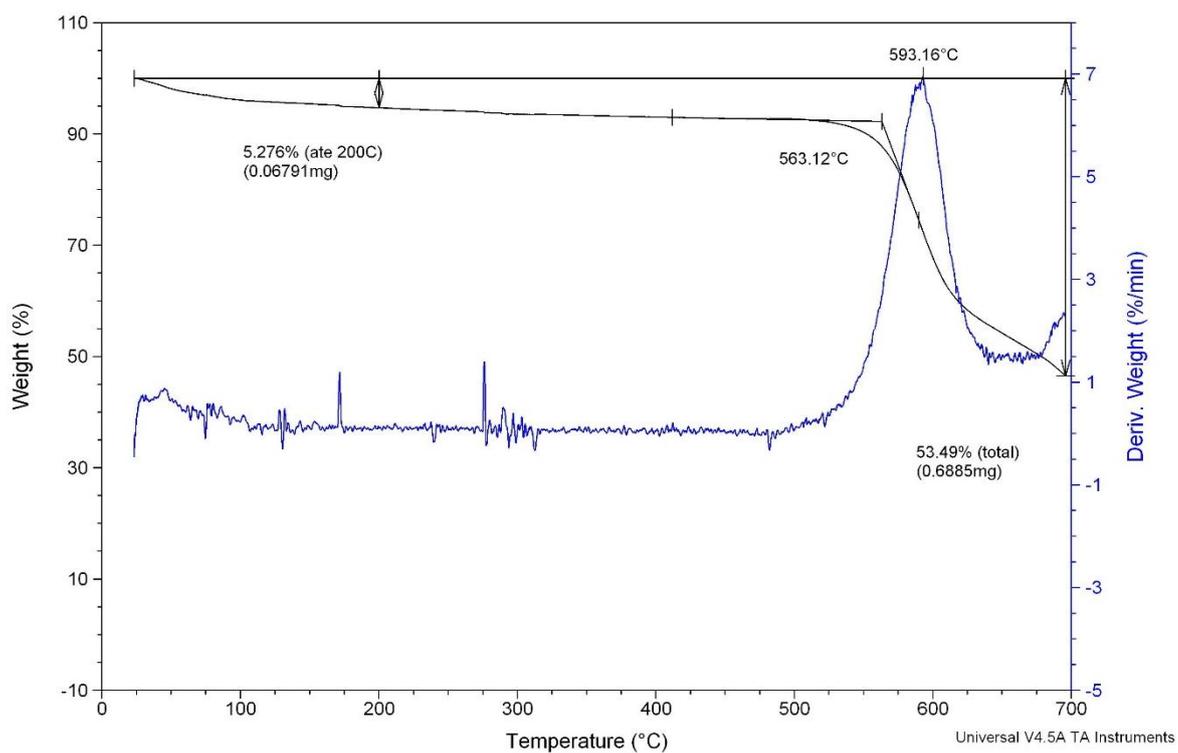


Figura 5.5 Análise termogravimétrica do Kapton®HN100.

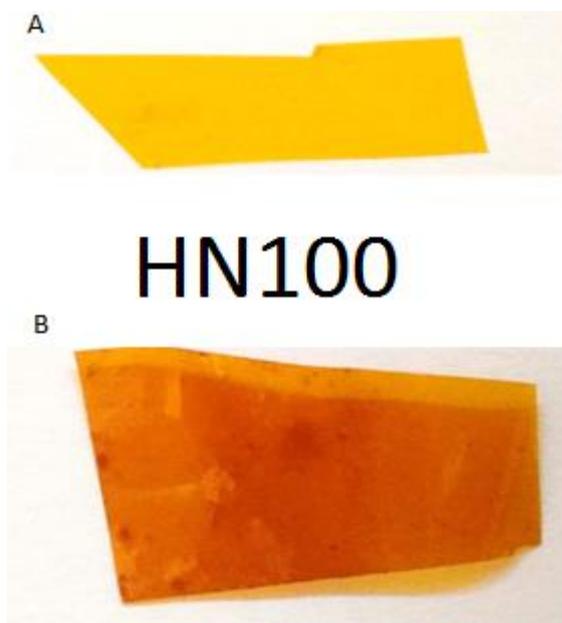


Figura 5.6 Kapton®HN100 A) antes do aquecimento a 450°C por 30 min B) depois do aquecimento a 450°C por 30 min.

A alteração na tonalidade do substrato é notável. Além do escurecimento, o substrato também apresenta pequenos pontos pretos, os quais podem indicar regiões onde o aquecimento do polímero já havia resultado na pirólise, onde os diferentes componentes do polímero começaram a atingir temperaturas de decomposição e começaram a liberar gases. Essas regiões são frágeis, o polímero perde sua flexibilidade, se tornando mais rígido e quebradiço.

Na FIG 5.7 são mostradas as curvas de transmitância substrato Kapton®HN100 antes e após o aquecimento. Verifica-se que o substrato HN100 sofreu uma grande alteração na sua transmitância. Além da queda de transmitância como um todo, ocorreu uma alteração na região de absorção fundamental do polímero, o que sugere uma alteração, seja na estrutura ou nos grupos funcionais do polímero. Esta alteração foi provavelmente ocasionada por um processo de pirólise que foi iniciado nas condições de temperatura e tempo testadas. Essa alteração na curva de transmitância corrobora para a conclusão tomada a partir da análise visual do polímero, de que um processo de degradação do material havia se iniciado.

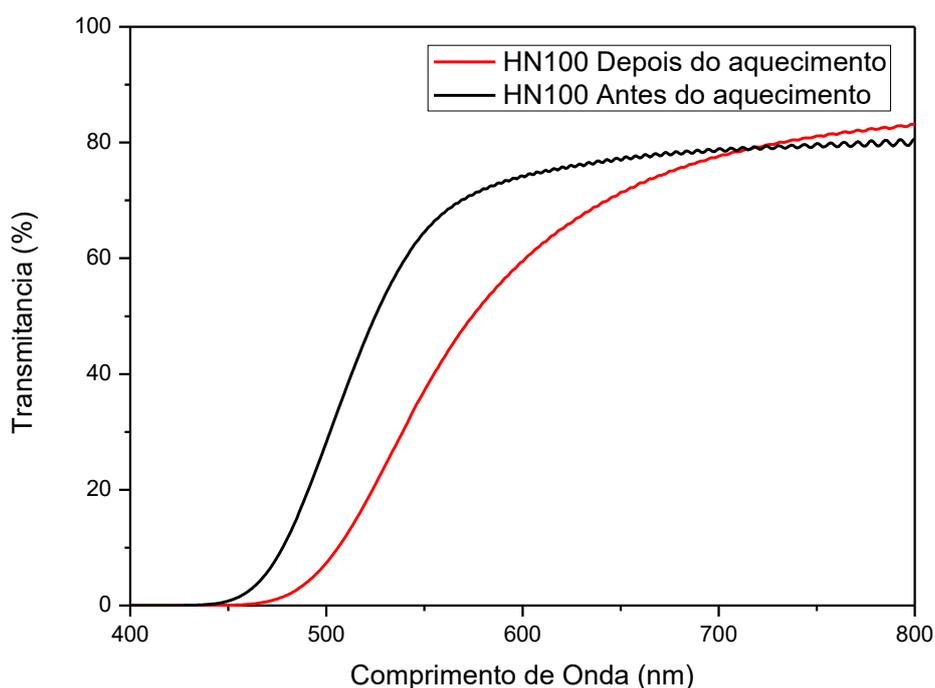


Figura 5.7 Transmitância do substrato HN100 antes e após o aquecimento a 450°C por 30 min.

### 5.1.3. KAPTON®PV9101

O Kapton®PV9101, assim como o HN200, não era um dos melhores candidatos. Sua transmitância por si só, já limitaria a eficiência de uma célula fotovoltaica crescida sobre ele. Ainda assim ele foi fornecido como um polímero produzido especialmente para trabalhar em dispositivos fotovoltaicos, daí a acunha PV em seu nome. Na FIG.5.8 pode-se observar a curva de TG e DTG deste substrato.

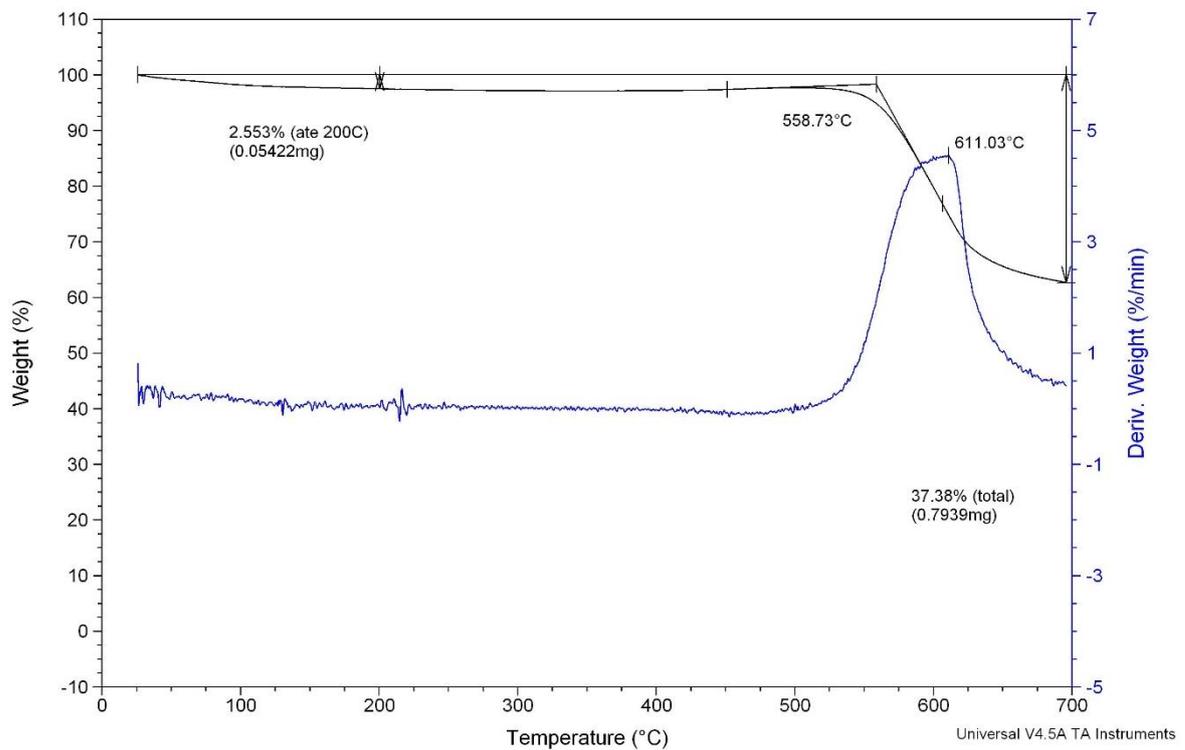


Figura 5.8 Análise termogravimétrica do Kapton®PV9101.

Apesar de a temperatura para degradação não mudar muito em relação aos substratos HN, os substratos PV apresentam, em sua curva de derivada da perda de massa, entre de 200 a 400°C, uma região retilínea, que indica a ausência de perda de massa nessas temperaturas, tornando assim esse substrato mais adequado para trabalhar nessas condições.

Na FIG 5.9 é possível observar o Kapton®PV9101 antes e após o aquecimento a 450°C por 30 min. O Kapton®PV9101 sofreu um leve escurecimento . Apesar disso ele não possui indícios de degradação como o HN100 e sua flexibilidade também não foi afetada. Isto pode indicar que o substrato em questão é mais adequado para produção de dispositivos fotovoltaicos.

Na FIG 5.10 pode-se observar as curvas de transmitância do substrato Kapton®PV9101 antes e após o aquecimento. O resultado da transmitância corrobora as conclusões tiradas anteriormente, ou seja, a transmitância do substrato foi levemente afetada pelo escurecimento, porém sua região de absorção fundamental não foi afetada significativamente, o que indica que o substrato ainda não havia iniciado a degradação.

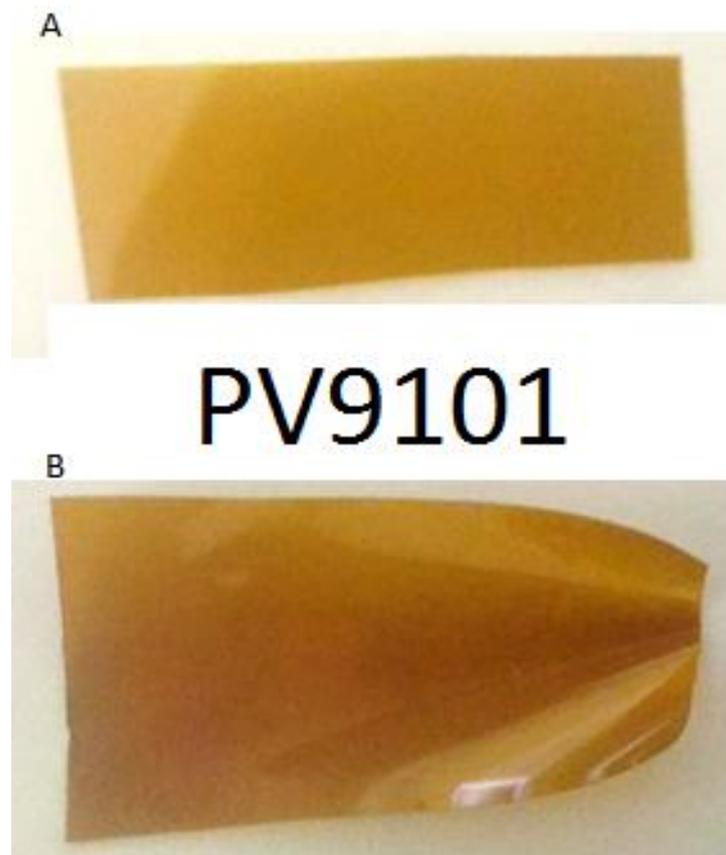


Figura 5.9 Kapton®PV9101 A) antes do aquecimento a 450°C por 30 min B) depois do aquecimento a 450°C por 30 min.

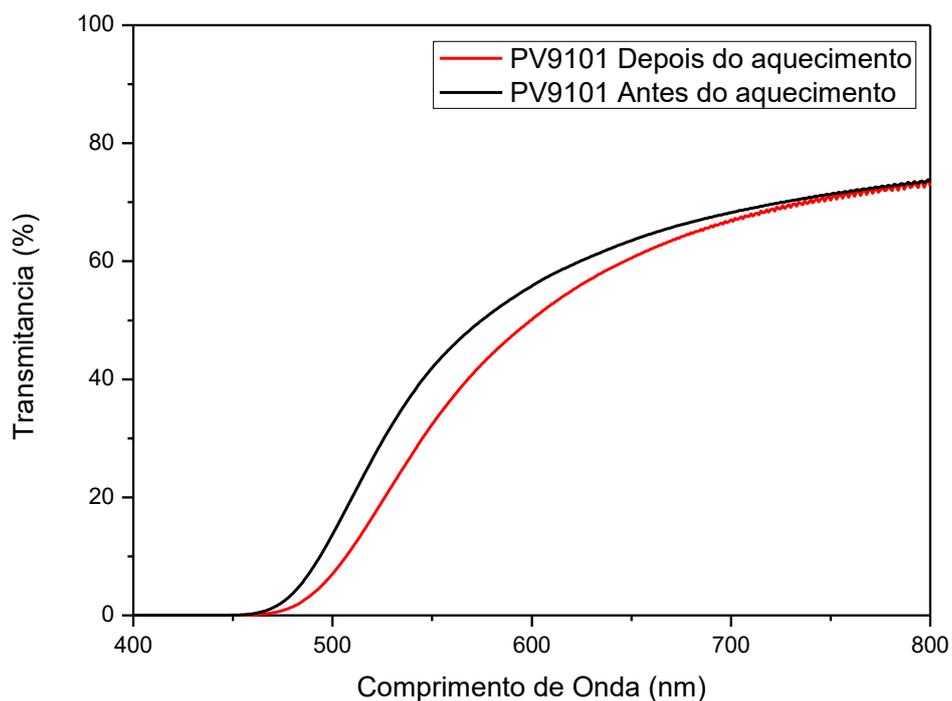


Figura 5.10 Transmitância do substrato PV9101 antes e após o aquecimento a 450°C por 30 min.

#### 5.1.4. KAPTON®PV9103

O Kapton®PV9103 consiste em uma versão mais fina do Kapton®PV9101. Com isso ele possui uma resistência à temperatura inferior à de sua versão mais espessa, além de uma maior transmitância no visível, como visto nas curvas de transmitância apresentadas na FIG 5.1. Na FIG 5.11 é apresentado o resultado da análise de TG e DTG do substrato Kapton®PV9103.

Pela TG, a menor resistência à temperatura deste substrato fica evidenciada. Comparativamente, o PV9101 tem sua degradação em 611°C enquanto o PV9103 tem seu ponto de degradação em 576°C. Por outro lado sua DTG é bem estável, e a degradação só se inicia por volta de 500°C. Na FIG 5.12 pode-se observar o Kapton®PV9103 antes e após o aquecimento a 450°C por 30 min.

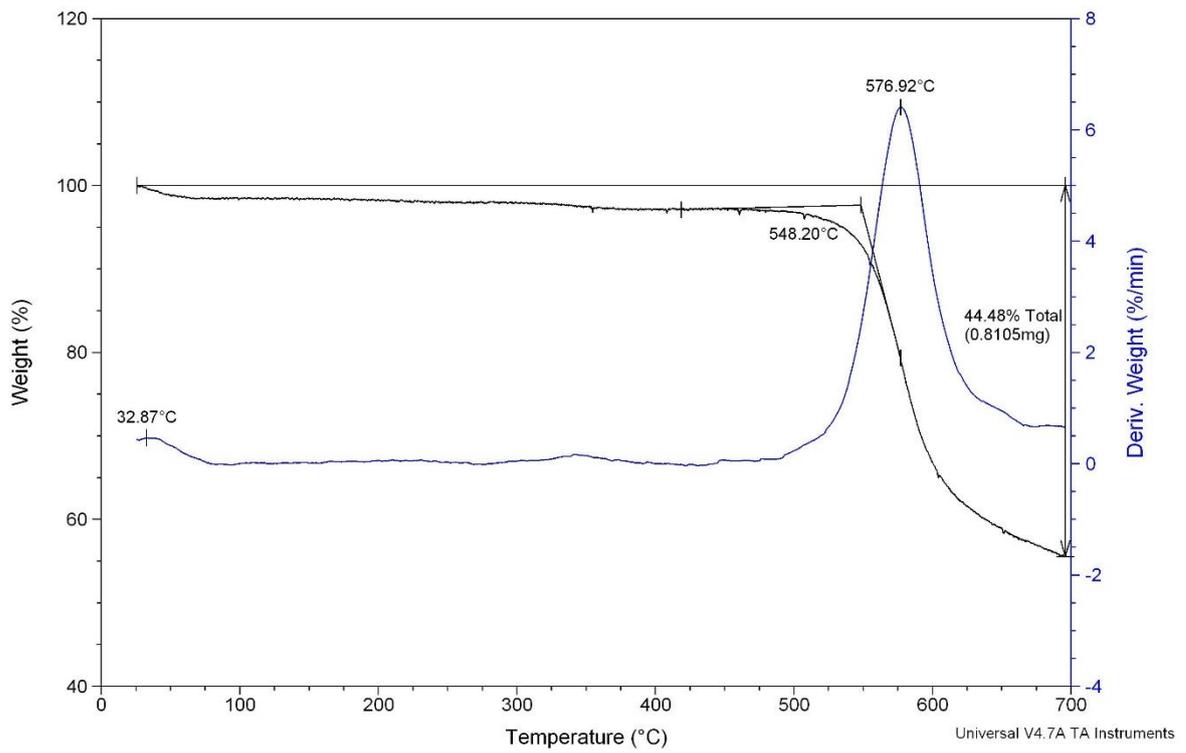


Figura 5.11 Análise termogravimétrica do Kapton®PV9103.

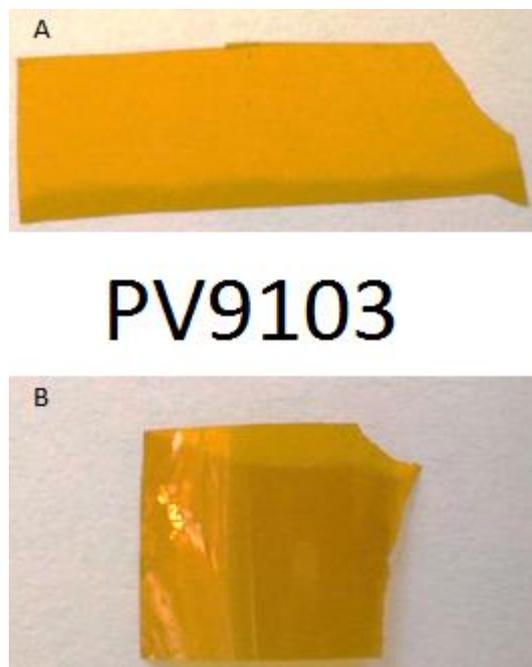


Figura 5.12 Kapton®PV9103 A) antes do aquecimento a 450°C por 30 min B) depois do aquecimento a 450°C por 30 min.

O Kapton®PV9103 depois do aquecimento apresentou um leve escurecimento. Porém quando comparado ao HN100, que tem a mesma espessura, observa-se que o escurecimento não é tão acentuado. Além disso os pontos de degradação que surgiram no HN100 não apareceram no PV9103, o que sugere que este substrato, nas temperaturas utilizadas para o ensaio, não entrou ainda em um regime de degradação.

Na FIG 5.13 as curvas de transmitância do PV9103 antes e após o aquecimento podem ser observadas. As curvas de transmitância evidenciam o que foi afirmado anteriormente, isto é, o leve escurecimento que ocorreu levou a uma pequena redução na transmitância, porém não alterou a região de absorção fundamental nem a presença de fenômenos de interferência na curva. Estes dois fatores indicam que, de fato, não houve degradação do substrato.

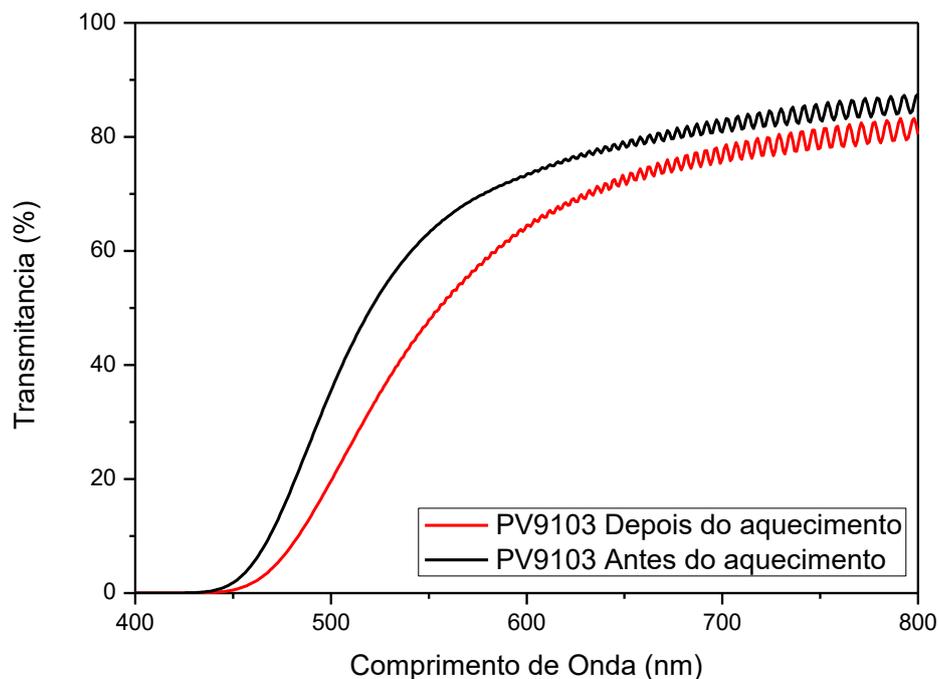


Figura 5.13 Transmitância do substrato PV9103, antes e após o aquecimento a 450°C por 30 min.

### 5.1.5. KAPTON®100CS

O substrato Kapton®100CS inicialmente é o melhor candidato. Sua transmitância é a maior entre os substratos e sua região de absorção fundamental é a de menor comprimento de onda. Porém foi observado que sua resistência à temperatura também é a pior entre os substratos. Na FIG. 5.14 se encontra a TG e DTG do substrato Kapton®100CS.

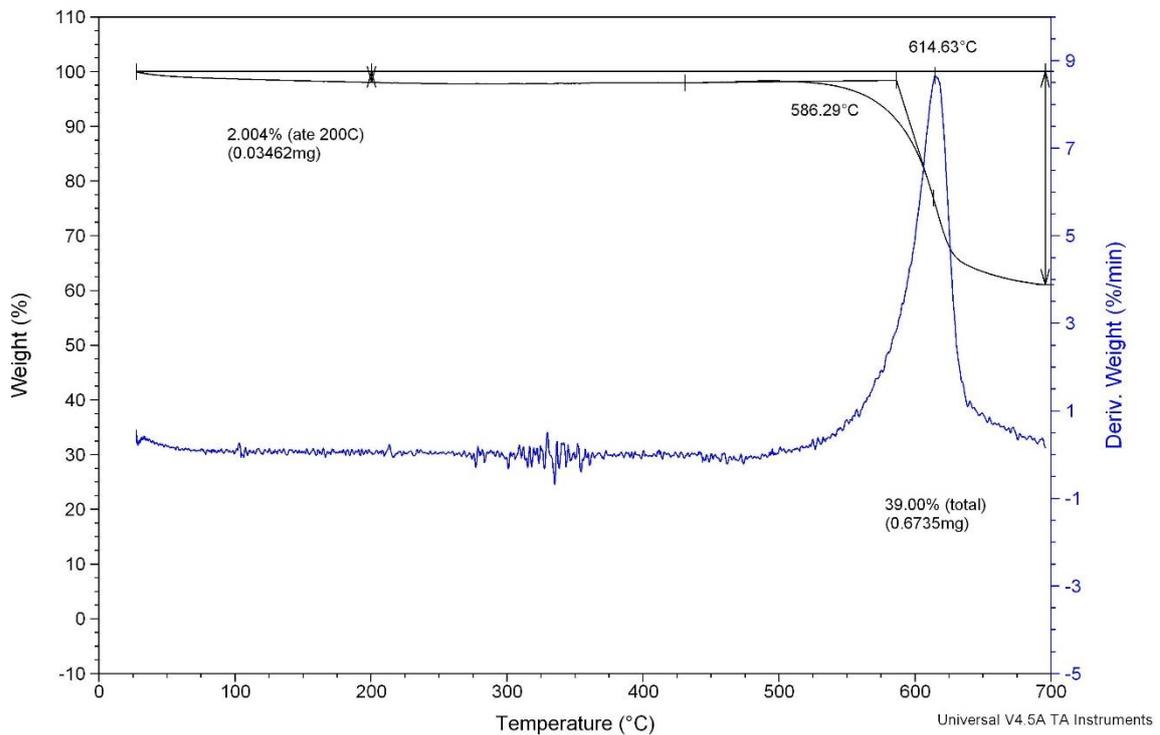


Figura 5.14 Análise termogravimétrica do Kapton®100CS.

A análise de TG e DTG mostram que apesar de suportar temperaturas similares aos demais substratos, o Kapton®100CS possui um processo de perda de massa (degradação) inicial em uma região de 275 a 375°C. Essa região o tornaria inadequado para a aplicação fotovoltaica que envolve altas temperaturas. Na FIG 5.15 este problema de degradação fica evidente.

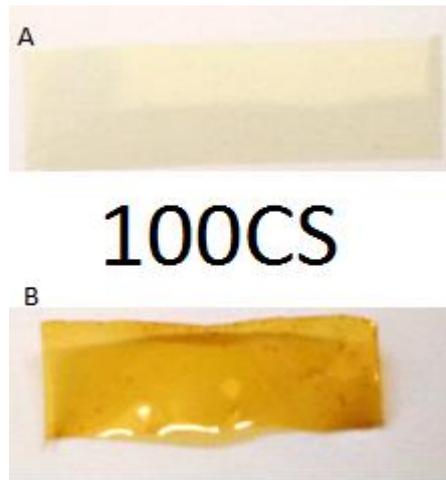


Figura 5.15 Kapton®100CS A) antes do aquecimento a 450°C por 30 min B) depois do aquecimento a 450°C por 30 min.

O Kapton®100CS sofreu uma intensa degradação, sua coloração se alterou muito e sua flexibilidade foi perdida, tornando-se rígido e quebradiço. Este experimento mostrou que o 100CS não tem condições de ser processado em elevada temperatura por um longo período de tempo. Na FIG 5.16 pode-se observar o impacto sofrido na transmitância. Evidentemente, este substrato se degradou, sua transmitância caiu muito e sua aresta de absorção se alterou para um comprimento de onda maior.

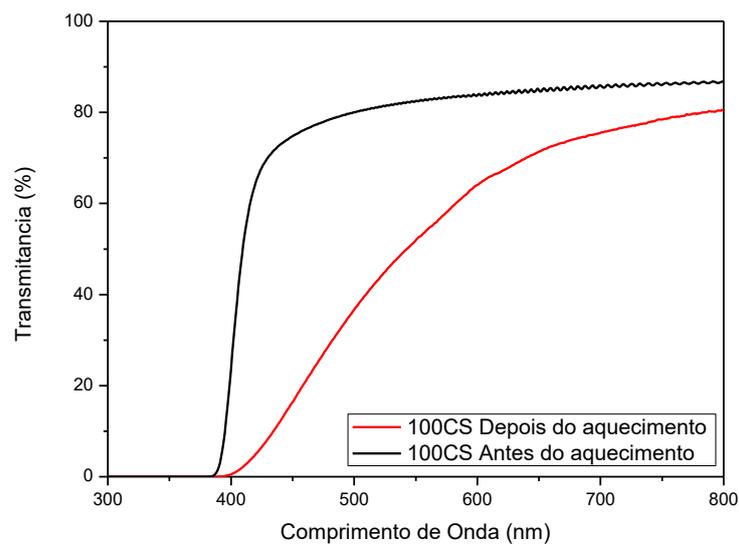


Figura 5.16 Transmitância do substrato 100CS, antes e após o aquecimento a 450°C por 30 min.

Para melhor poder analisar os resultados, a TAB 5.2 condensa os dados apresentados anteriormente.

Tabela 5.2 Dados dos substratos antes e após o aquecimento

Substrato	Transmitância preaquecimento em 550 nm (%)	Transmitância pós aquecimento em 550 nm (%)	Região de absorção fundamental* preaquecimento (nm)	Região de absorção fundamental* pós aquecimento (nm)
Kapton <sup>®</sup> HN200	43	28	510	540
Kapton <sup>®</sup> HN100	64	37	500	540
Kapton <sup>®</sup> PV9101	45	32	515	530
Kapton <sup>®</sup> PV9103	63	43	495	505
Kapton <sup>®</sup> 100CS	82	51	400	470

\*Determinado como sendo o ponto de mudança de curvatura na curva de transmitância.

### 5.1.6. ANÁLISE NAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO

As condições de processamento incluem temperatura, tempo e pressão. Os testes de temperatura realizados anteriormente foram feitos em pressão atmosférica, 760 Torr, e não em vácuo, condição como normalmente se depositam filmes. A TAB 5.3 mostra o comportamento do substrato quando submetido às condições de processamento da célula no interior do sistema de CSS.

Tabela 5.3 Comportamento dos substratos submetidos a diferentes condições de processamento da célula.

Substrato	CdS T <sub>fonte</sub> : 750°C T <sub>substrato</sub> = 450°C T <sub>s</sub> = 430°C Tempo= 30 s	CdTe T <sub>fonte</sub> : 650°C T <sub>substrato</sub> = 450°C T <sub>s</sub> = 480 °C Tempo= 10 min	CdCl <sub>2</sub> T <sub>fonte</sub> : 400°C T <sub>substrato</sub> = 490°C T <sub>s</sub> = 415°C Tempo= 5 min
Kapton <sup>®</sup> HN200	Suportou	Suportou	Suportou
Kapton <sup>®</sup> HN100	Não suportou	Não suportou	Suportou
Kapton <sup>®</sup> PV9101	Suportou	Suportou	Suportou
Kapton <sup>®</sup> PV9103	Não suportou	Suportou	Suportou
Kapton <sup>®</sup> 100CS	Não suportou	Não suportou	Suportou

Foi observado que o substrato Kapton<sup>®</sup>100CS, apesar de possuir as propriedades óticas mais promissoras para aplicação PV, não suportou as temperaturas necessárias para deposição das camadas fotovoltaicas pela técnica CSS. Contudo, uma vez que o substrato Kapton<sup>®</sup>100CS suportou as condições de tratamento de térmico em atmosfera de CdCl<sub>2</sub>, dispositivos fabricados por pulverização catódica, técnica que poderia envolver baixas temperaturas de substrato, não devem ser descartados com uma possibilidade.

O Kapton<sup>®</sup>HN100 demonstrou uma resistência à temperatura de deposição similar ao Kapton<sup>®</sup>100CS. Porém, como suas propriedades óticas se mostraram inferiores, seu uso é menos aconselhável.

O Kapton<sup>®</sup>PV9103 também se apresentou como um candidato promissor. Apesar de não suportar as temperaturas envolvidas na deposição de CdS por CSS, ele suportou sem problemas a deposição de CdTe e o tratamento térmico. Nesse caso, a princípio, além de deposições de CdS por pulverização catódica, deposições por banho químico também são viáveis.

O Kapton<sup>®</sup>HN200 assim como Kapton<sup>®</sup>PV9101 suportaram as temperaturas de deposição por CSS, porém suas propriedades óticas são as mais inferiores para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Contudo, como a técnica de deposição proposta neste estudo é a CSS, estes serão os substratos adotados para a fabricação do dispositivo.

## 5.2. TCO

Bicamadas de AZO/ZnO foram depositados sobre Kapton, para servirem de contato frontal da célula. Os valores médios encontrados para as propriedades foram de  $13,4\Omega/\square$  para resistividade de folha,  $1 \times 10^{-3}\Omega.Cm$  para a resistividade e 85% de transmitância no visível.

No entanto, em meio a deposição das camadas subsequentes, foi observado um aumento na resistência da camada de AZO/ZnO, quando esta era submetida a meio aquoso aquecido. O conjunto Kapton/AZO/ZnO foi imerso em água aquecida, para realização de testes de estabilidade dos filmes de AZO/ZnO. A TAB 5.4 mostra os resultados encontrados quando filmes de AZO/ZnO depositados sobre vidro e sobre Kapton<sup>®</sup>HN200 foram submetidos a testes em água aquecida a 100°C.

Tabela 5.4 Resistência de folha dos filmes de AZO/ZnO antes e após imersão em água aquecida.

AZO/ZnO	Resistência de folha antes ( $\Omega/\square$ )	Resistência de folha após ( $\Omega/\square$ )
Kapton <sup>®</sup> 200HN	69,6	820
Vidro	73,9	131

Como pode ser observado, a resistência dos filmes aumenta após imersão. O aumento de resistência foi mais intenso nos filmes depositados sobre Kapton®HN200. Isso pode ser devido à condição higroscópica do polímero que afeta mais a microestrutura do filme crescido sobre ele e também absorção pelo próprio ZnO. Portanto, não é conveniente utilizar esses filmes, pois algumas etapas subsequentes da produção do dispositivo fotovoltaico envolvem meio aquoso, tais como, a deposição de CdS por banho químico, o tratamento térmico em solução de CdCl<sub>2</sub> e o ataque com ácido NP.

Uma vez que os filmes de AZO/ZnO se mostraram inadequados para o uso neste dispositivo, filmes finos de ITO foram depositados sobre vidro e Kapton. Em teste similar ao realizado para o ZnO, o ITO se mostrou inerte à ação do meio aquoso aquecido, tornando-o mais adequado para a aplicação proposta. A TAB 5.5 mostra as propriedades dos filmes finos de ITO depositados.

Tabela 5.5 Propriedades elétricas do ITO em função da potência de deposição.

Potência (W)	Taxa (nm/s)	Resistência de folha ( $\Omega/\square$ )	Resistividade $\cdot 10^{-4}$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )
40	0,07	36,6	2,2
45	0,08	37,5	2,4
50	0,09	35,3	2,2
55	0,09 – 0,1	20,6	3,3
60	0,1	24,1	4

Em função do menor valor de resistência de folha alcançado, foi decidido que a potência de deposição a ser utilizada seria a de 55W. Em seguida, foi variada a espessura da camada de ITO, a fim de determinar como a mesma afetaria a transmitância e a resistência da camada, buscando-se então um ponto ótimo para a produção do contato. Na TAB 5.6 a variação da resistência de folha dos filmes de ITO com a espessura pode ser observada.

Tabela 5.6 Propriedades elétricas do ITO em função da espessura.

Potência (W)	Espessura (nm)	Resistência de folha ( $\Omega/\square$ )	Resistividade $\cdot 10^{-4}$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )
55	165	20,6	3,29
55	350	10,9	3,82
55	600	7,94	4,7

Como esperado, o aumento na espessura do filme, mantendo-se as condições de deposição, resulta em uma queda na resistência de folha. Porém essa queda é acompanhada de uma redução na transmitância da camada. Na FIG 5.17 as curvas de transmitância dos filmes com diferentes espessuras podem ser observadas.

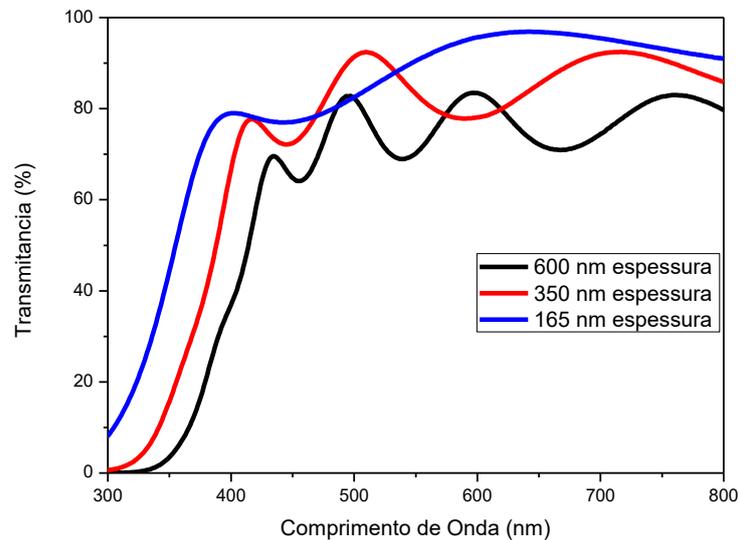


Figura 5.17 Curvas de transmitância de filmes de ITO com diferentes espessuras.

Analisando simultaneamente a diminuição na resistência e a perda de transmitância, adotou-se como contato frontal os filmes finos de ITO com 350 nm.

Além disso, é possível observar que à medida que a espessura do filme aumenta, além da queda na transmitância, ocorre um deslocamento na região de absorção fundamental. Teoricamente o aumento na espessura não deveria ocasionar esse efeito. O motivo deste fenômeno é simples e pode ser observado na FIG 5.18, que mostra o difratograma destes filmes. Através dos difratogramas pode-se observar que o aumento na espessura da camada de ITO alterou a cristalinidade da camada, o que pode ter levado à mudança na aresta de absorção. Ainda assim, estes filmes de ITO, que não passam por um tratamento térmico, possuem baixa cristalinidade, conforme fica evidente quando se comparam os difratogramas da FIG 5.18, de filmes como-depositados, com os de filmes tratados termicamente a 300°C por 10 min, conforme mostra a FIG 5.19.

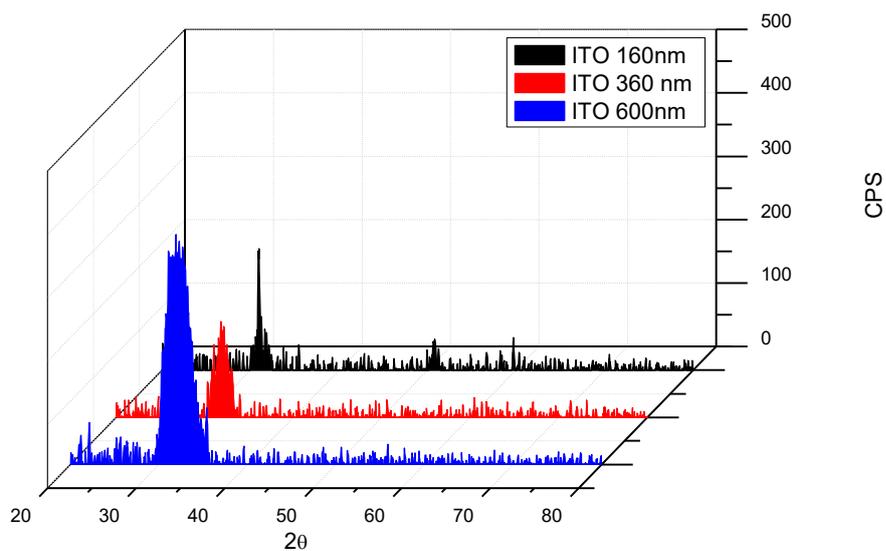


Figura 5.18 Difratoograma dos filmes de ITO para diferentes espessuras.

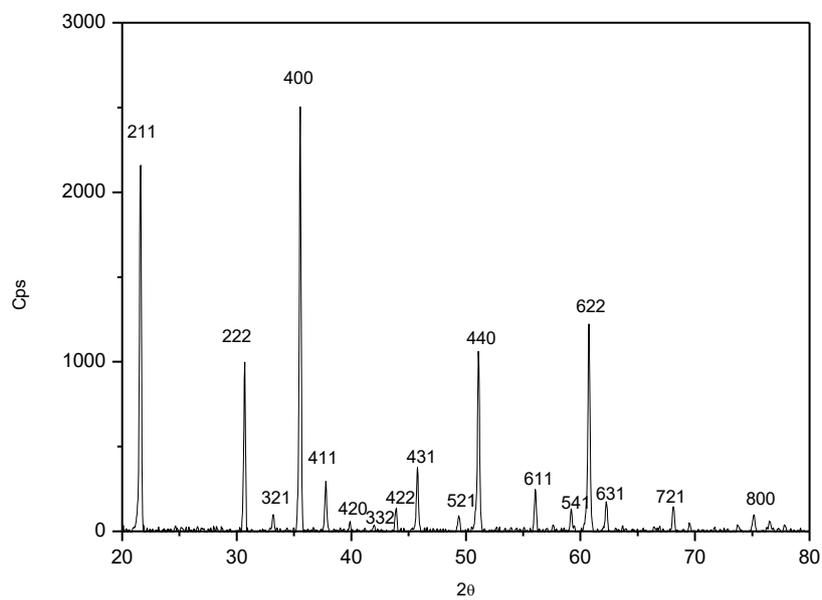


Figura 5.19 Difratoograma do filme de ITO após tratamento térmico a  $300^\circ\text{C}$  por 10 min.

O período de 10 min, assim como a temperatura de 300°C, foram escolhidas pois equivalem ao período e temperatura de preaquecimento utilizados na deposição da camada subsequente de CdS. Através dessa análise pode-se compreender melhor os difratogramas das amostras de CdS que serão apresentados nos próximos tópicos. O difratograma dos filmes de ITO foi identificado com a ficha Star 00-006-0416.

Na FIG 5.20 pode-se observar a diferença entre a transmitância do ITO, antes e após o tratamento térmico. A curva de transmitância mostra que, para amostras de mesma espessura, a cristalinidade influencia a aresta de absorção do ITO. Além disso, a resistência de folha do ITO reduziu após o tratamento. Filmes que inicialmente apresentaram resistência de folha da ordem de 10  $\Omega/\square$  tiveram sua resistência reduzida para faixa de 8 a 7  $\Omega/\square$ . Esse fenômeno provoca um efeito positivo para a célula, porém seu impacto é muito pequeno, sendo quase irrelevante. Além disso esse fenômeno não pode ser acompanhado durante a deposição da célula uma vez que ele vai ocorrer durante a deposição da camada de CdS.

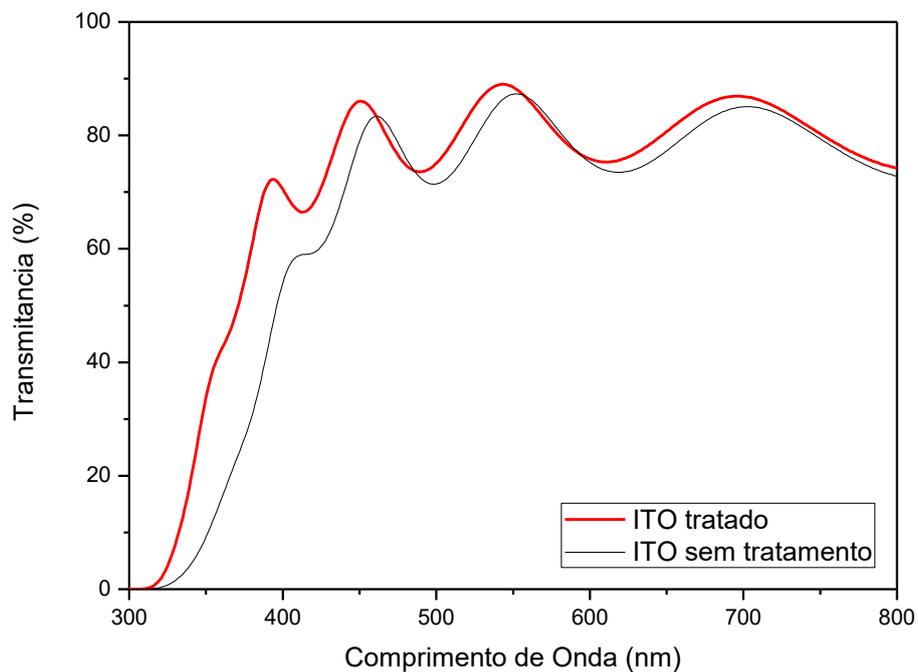


Figura 5.20 Transmitância do conjunto vidro/ITO: filme de ITO não tratado (preto) e tratado termicamente (vermelho).

### 5.3. CdS

#### 5.3.1. DEPOSIÇÃO POR CSS

Filmes de CdS foram depositados por CSS a partir de três tipos de fontes. Inicialmente foi utilizada uma fonte de pó aglutinado por propileno glicol. Os filmes depositados a partir dela eram reproduzíveis e uniformes a partir de espessuras de 200 nm. Porém para espessuras inferiores, a reprodutibilidade das camadas era comprometida, principalmente à medida que a fonte ia sendo utilizada e buracos iam surgindo em sua superfície.

Em seguida fontes de pó prensado foram utilizadas. Estas fontes geravam filmes contínuos e reprodutíveis à medida que a espessura superava 200nm, de forma similar as fontes aglutinadas, só que com um problema adicional, isto é, as fontes prensadas eram muito frágeis e apresentavam muitos defeitos na superfície, como rachaduras. Estes defeitos eram transferidos para o filme depositado quando o mesmo possuía baixa espessura. Além disso lidar com fontes de pó prensado era muito mais perigoso, pois durante a deposição partículas de CdS eram expelidas da fonte e um cuidado adicional era necessário para abrir o sistema de deposição.

Por fim, fontes com um filme espesso de CdS crescido por CSS foram utilizadas. Este tipo de fonte apresentou os melhores resultados encontrados para deposição de CdS. Os filmes crescidos a partir dela possuíam grande reprodutibilidade, homogeneidade de espessura e baixa ocorrência de defeitos na superfície mesmos em espessuras inferiores a 100nm. Além das propriedades dos filmes estarem melhores, este tipo de fonte também é mais seguro de se manipular, uma vez que produzida não há mais a necessidade de se lidar com o pó de CdS. Por isto, este tipo de fonte foi escolhida como a melhor opção para a produção de CdS por CSS.

Utilizando-se a fonte com um filme espesso, filmes de CdS foram depositados com os mesmos parâmetros, porém com 3 tempos de deposição distintos. Esse processo foi realizado para determinar como a espessura da camada iria influenciar a transmitância do conjunto filme/substrato. As amostras foram crescidas sobre o Kapton®PV9101 pois esse se mostrou o mais estável nos testes de temperatura anteriormente relatados. Na FIG 5.21 pode-se observar as curvas de transmitância dos conjuntos Kapton/ITO/CdS.

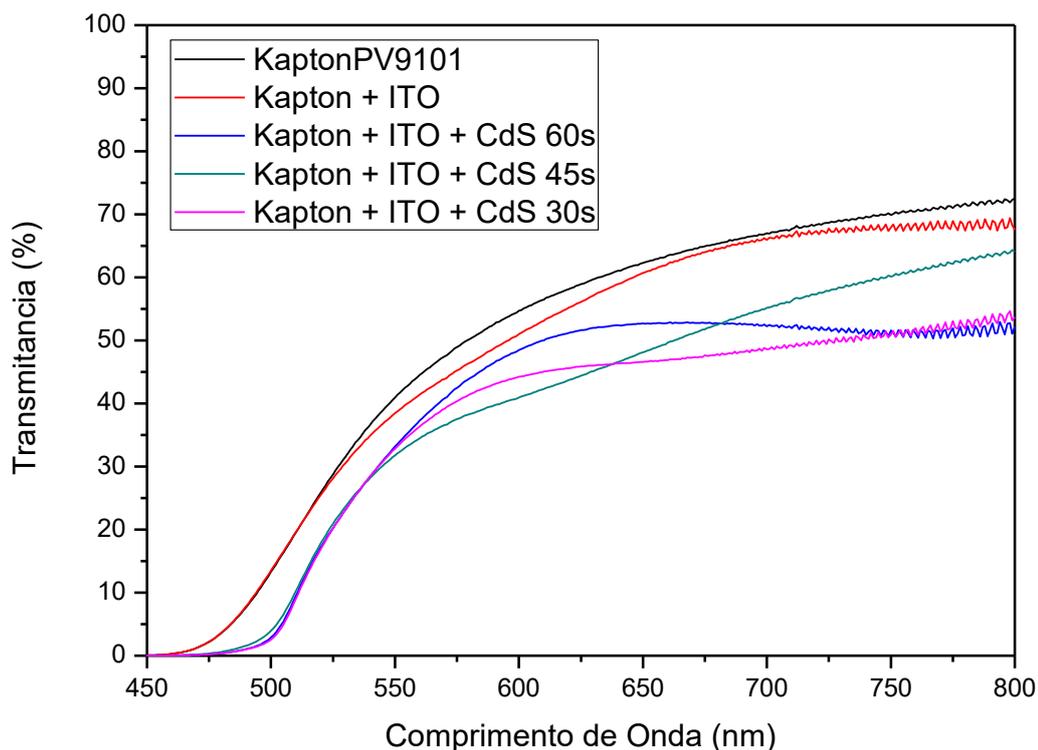


Figura 5.21 Curvas de transmitância dos conjuntos Kapton®PV9101/ITO/CdS para diferentes tempos de deposição.

Pelas curvas de transmitância foi observado que não existia uma regularidade muito grande no efeito da espessura de CdS sobre a transmitância do conjunto. Esse fenômeno ocorre por duas razões; a absorção fundamental do CdS ocorre após acima da absorção do substrato; e a espessura da camada de CdS é muito pequena. Assim as variações, que são inferiores a 100 nm, não influenciam de forma significativa a transmitância. As diferenças na curva de transmitância podem ser atribuídas às alterações sofridas pelo substrato durante o aquecimento ocorrido na deposição da camada de CdS. Por isso para esta dissertação optou-se em utilizar filmes de CdS depositados em um período de 60 s, para prevenir filmes com defeitos. A FIG 5.22 mostra o difratograma de raios-x do conjunto Kapton/ITO/CdS.

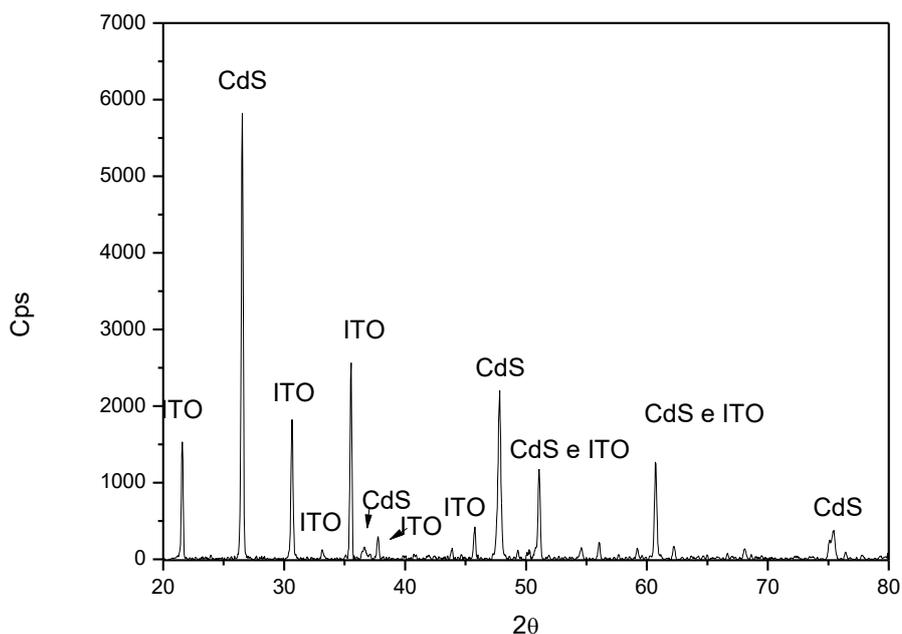


Figura 5.22 Difratoograma do conjunto KaptonPV9101/ITO/CdS.

Os filmes de CdS depositados por CSS se apresentaram cristalinos. O fenômeno mais interessante observado durante a deposição ocorreu no ITO, que tornou-se mais cristalino nas temperaturas de preaquecimento utilizadas para a deposição de CdS. Essa cristalização reduz ainda mais a resistência de folha do contato. A camada de ITO foi identificada pela ficha star 00-006-0416 e a camada de CdS pela ficha Star 00-041-1049.

### 5.3.2. DEPOSIÇÃO POR CBD

Filmes de CdS foram depositados por banho químico como descrito no item 4.2.2. Inicialmente utilizou-se as concentrações utilizadas anteriormente no laboratório. Porém com o decorrer das deposições foi observado que os filmes não estavam saindo contínuos, possuíam muitos defeitos na sua superfície, literalmente buracos no filme, e não eram reproduzíveis. Por isto a concentração de reagentes foi aumentada em um terço de seu valor original seguido de um aumento de 10 minutos no tempo de deposição. Com essas alterações os filmes obtidos

apresentaram uma notável melhora, com a densidade de buracos na superfície reduzida e a reprodutibilidade dos resultados aumentada.

Apesar de os filmes de CdS crescidos por banho químico sobre vidro possuírem uma boa aparência, os filmes crescidos sobre Kapton eram bem irregulares, com muitos defeitos em sua superfície. Além disso, a limpeza da parte de trás do substrato após a deposição, que é necessária na técnica de CBD, se mostrou complicada. Devido a estas observações, decidiu-se descartar esta técnica para a deposição de CdS sobre substratos de Kapton.

#### 5.4. CdTe

Filmes finos de CdTe foram crescidos por CSS sobre substratos de vidro e Kapton<sup>®</sup> seguindo as condições apresentadas na TAB. 4.3. O intuito dessas deposições era determinar como uma redução na temperatura de substrato influenciaria a morfologia e a taxa de deposição dos filmes e posteriormente comparar os resultados encontrados sobre vidro com os resultados encontrados sobre Kapton<sup>®</sup>. Na TAB 5.7 pode-se observar as taxas de deposição para as diferentes condições estudadas.

Tabela 5.7 Tabela de deposições de CdTe sobre Vidro.

Parâmetros	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 4
Temp. no bloco de grafite-fonte (°C)	650	650	650	650
Temp. no bloco de grafite-substrato (°C)	Desligado	150	300	450
Temp. média no substrato (°C)	380	390	415	480
Taxa de deposição (nm/min)	390	405	720	805

Foi observado que com o aumento da temperatura no bloco de grafite do substrato e, conseqüentemente, o aumento na temperatura no substrato, a taxa de deposição aumentou. Esse fenômeno já era esperado, uma vez que o aumento de temperatura na região entre a fonte e substrato propicia um aumento na taxa de difusão do material. Essas taxas diferentes

forneceram diferentes morfologias de crescimento. Na FIG 5.23 encontram-se as micrografias obtidas para as diferentes temperaturas de deposição sobre o vidro.

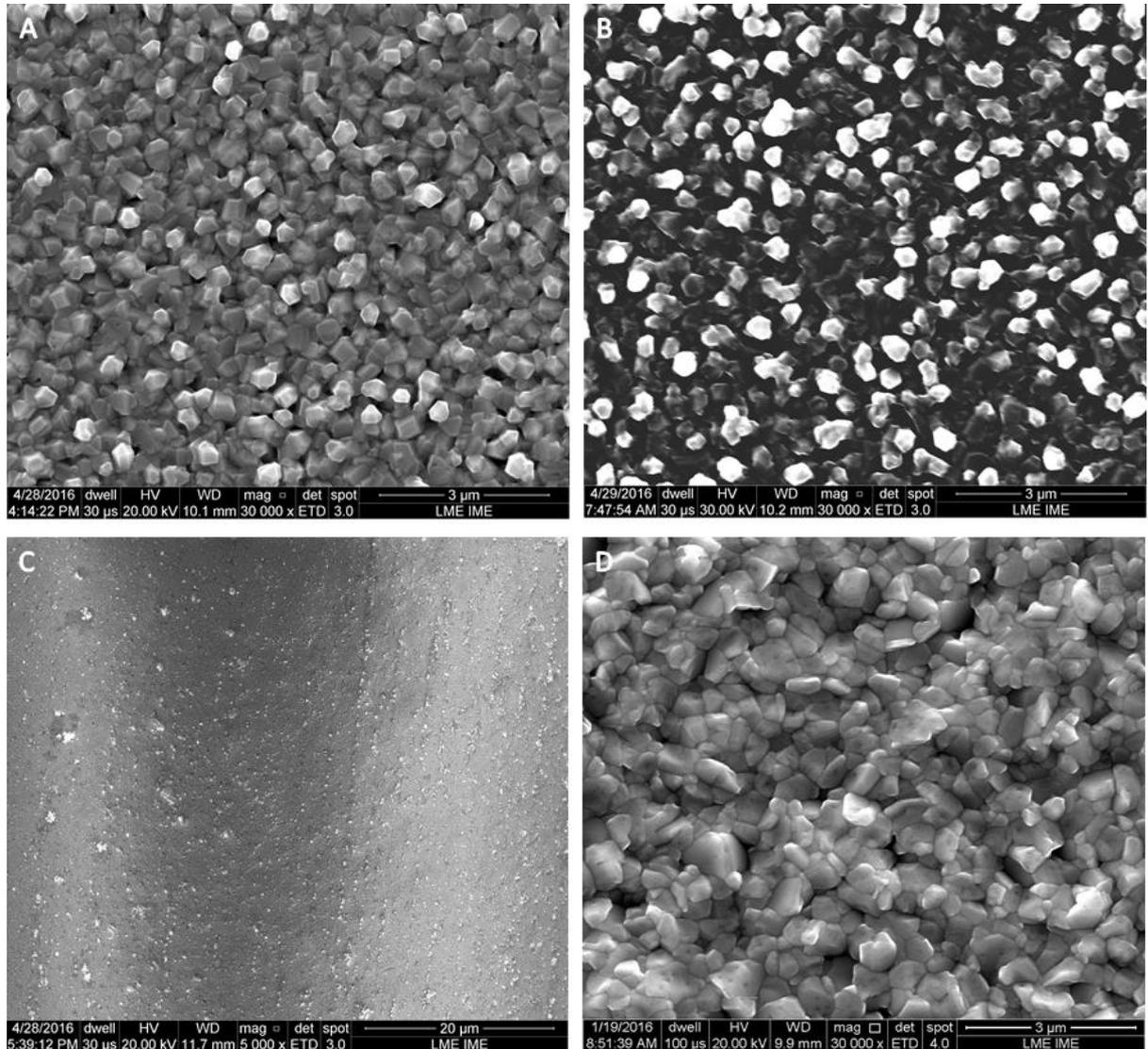


Figura 5.23 Micrografias de filmes de CdTe depositados sobre vidro nas diferentes condições de acordo com a TAB 5.7 A) tipo 1 B) tipo 2 C) tipo 3 D) tipo 4.

Analisando as micrografias, não é possível notar muitas modificações entre A e B. Isso pode ser devido à baixa diferença de temperatura no substrato, tal como mostrado na TAB 5.7. Porém entre as micrografias “C” e “D”, o efeito da maior temperatura de substrato pode ser visto com clareza. Os grãos crescidos com temperatura mais alta ficaram ligeiramente maiores

e o filme ficou mais denso, essa maior densidade pode reduzir a recombinação que ocorreria nos espaços vazios presentes nas outras amostras.

Na FIG 5.24 pode-se observar as amostras “A” e “D” da FIG 5.23 com uma maior magnificação. A magnificação maior deixa mais claro que há um leve crescimento nos grãos acompanhado de uma densificação no filme de CdTe. Na FIG 5.25 pode-se observar os difratogramas dessas amostras e na TAB 5.8 as informações pertinentes aos mesmos.

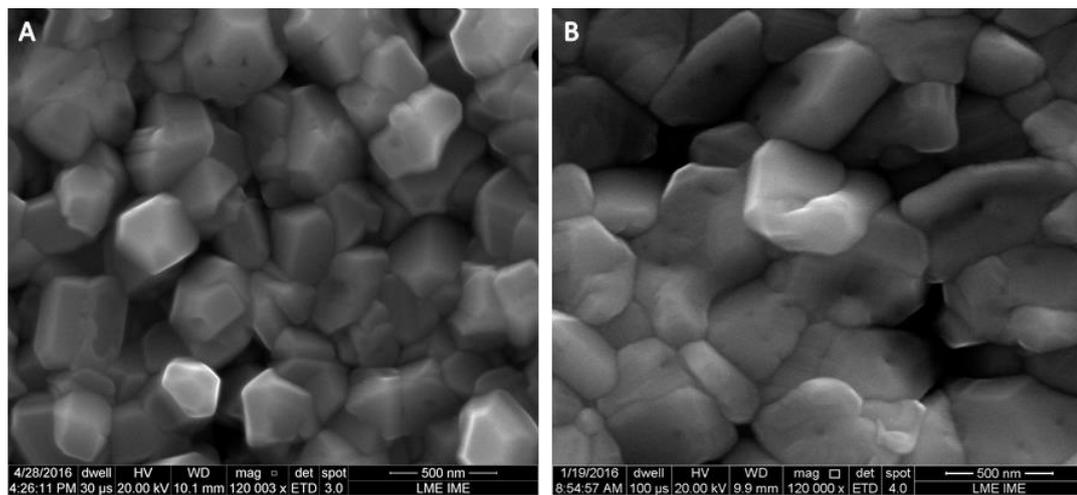


Figura 5.24 Micrografias de filmes de CdTe depositados sobre vidro nas diferentes condições de acordo com a TAB 5.7 A) tipo 1 B) tipo 4.

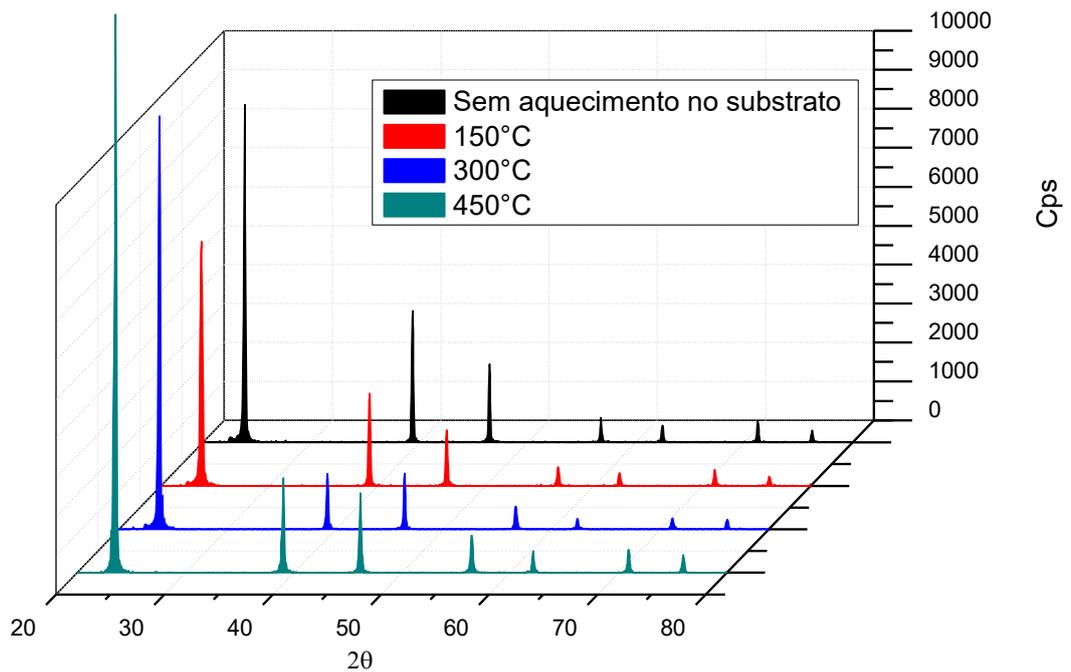


Figura 5.25 Difratoograma de raios x de filmes de CdTe crescidos sobre vidro com diferentes temperaturas no bloco de grafite do substrato.

Tabela 5.8 Intensidades dos picos de difração dos filmes de CdTe crescidos sobre vidro com diferentes temperaturas no bloco de grafite do substrato.

$h,k,l$	Intensidade relativa do pico (%)			
	Desligado	150°C	300°C	450°C
111	100	100	100	100
220	33,91	27,57	11,10	8,00
311	19,53	18,26	13,13	7,09
400	5,59	9,69	4,69	5,44
331	3,96	3,09	1,99	1,09
422	3,57	5,01	2,28	3,34
511	2,35	2,60	1,67	2,77

Através destes difratogramas, identificados pela ficha Index 00-0150770, é possível observar que, com o aumento da temperatura de substrato, ocorre um crescimento preferencial na direção 111 do cristal de CdTe. Fora essa pequena mudança, o aumento da temperatura do substrato não ocasiona mudanças estruturais no CdTe, tais como surgimento de novas fases. Esta é uma grande vantagem pois mostra que, se necessário, a temperatura da deposição pode ser decrescida sem ocasionar variações significativas na microestrutura do filme.

Filmes de CdTe foram depositados sobre o Kapton e caracterizados por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura a fim de averiguar se o uso de substratos poliméricos alteraria a estrutura dos filmes. Na FIG 5.26 pode-se observar os difratogramas dos filmes de CdTe crescidos sobre Kapton<sup>®</sup>HN200 assim como o difratograma do substrato HN200. Na TAB 5.9 pode-se observar as informações pertinentes ao difratograma das amostras sobre Kapton. Observa-se que o aquecimento do substrato também, neste caso, promove uma orientação na direção (111).

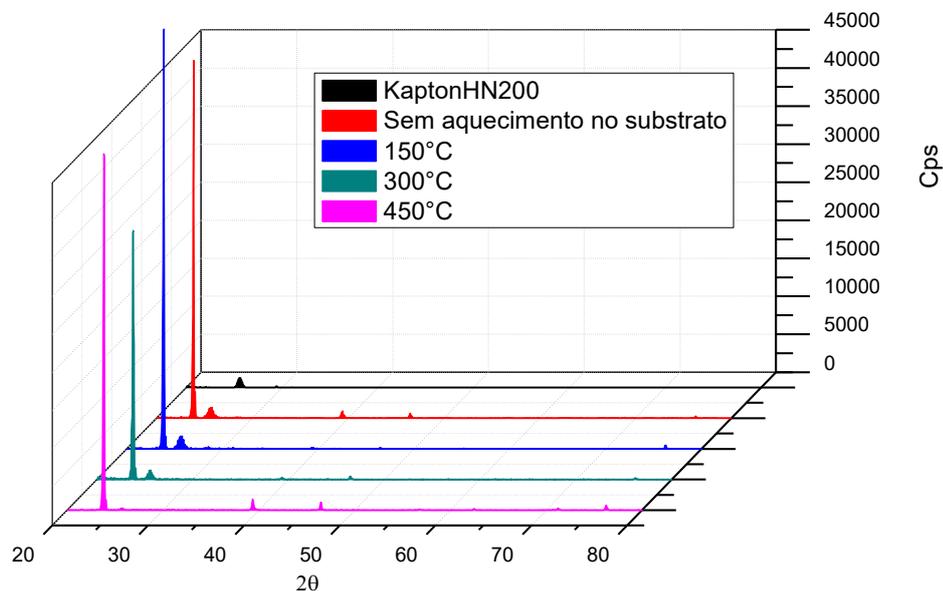


Figura 5.26 Difratogramas de raio x dos filmes de CdTe crescidos sobre Kapton<sup>®</sup>HN200 para diferentes condições de aquecimento.

Tabela 5.9 Intensidades dos picos de difração dos filmes de CdTe crescidos sobre Kapton<sup>®</sup>HN200 com diferentes temperaturas no bloco de grafite do substrato.

<i>h,k,l</i>	Intensidade relativa do pico (%)			
	Desligado	150°C	300°C	450°C
111	100	100	100	100
Kapton	3,68	2,56	3,26	0,74
220	2,62	0,24	0,88	3,01
311	2,05	0,20	1,70	2,12
400	--	--	--	0,15
331	--	--	--	0,32
422	--	--	--	0,42
511	1,41	0,82	0,35	1,31

Na FIG 5.27 pode-se observar a morfologia dos filmes crescidos sobre Kapton. Nas amostras crescidas sobre Kapton o crescimento de grão e a densificação da camada com o aumento da temperatura no bloco de grafite do substrato fica muito mais evidente. Na FIG 5.28 pode-se observar uma comparação entre os filmes crescidos sobre vidro e os filmes crescidos sobre Kapton. A partir dessas micrografias pode-se observar que o filme de CdTe crescido sobre Kapton tem uma tendência a formar grãos maiores.

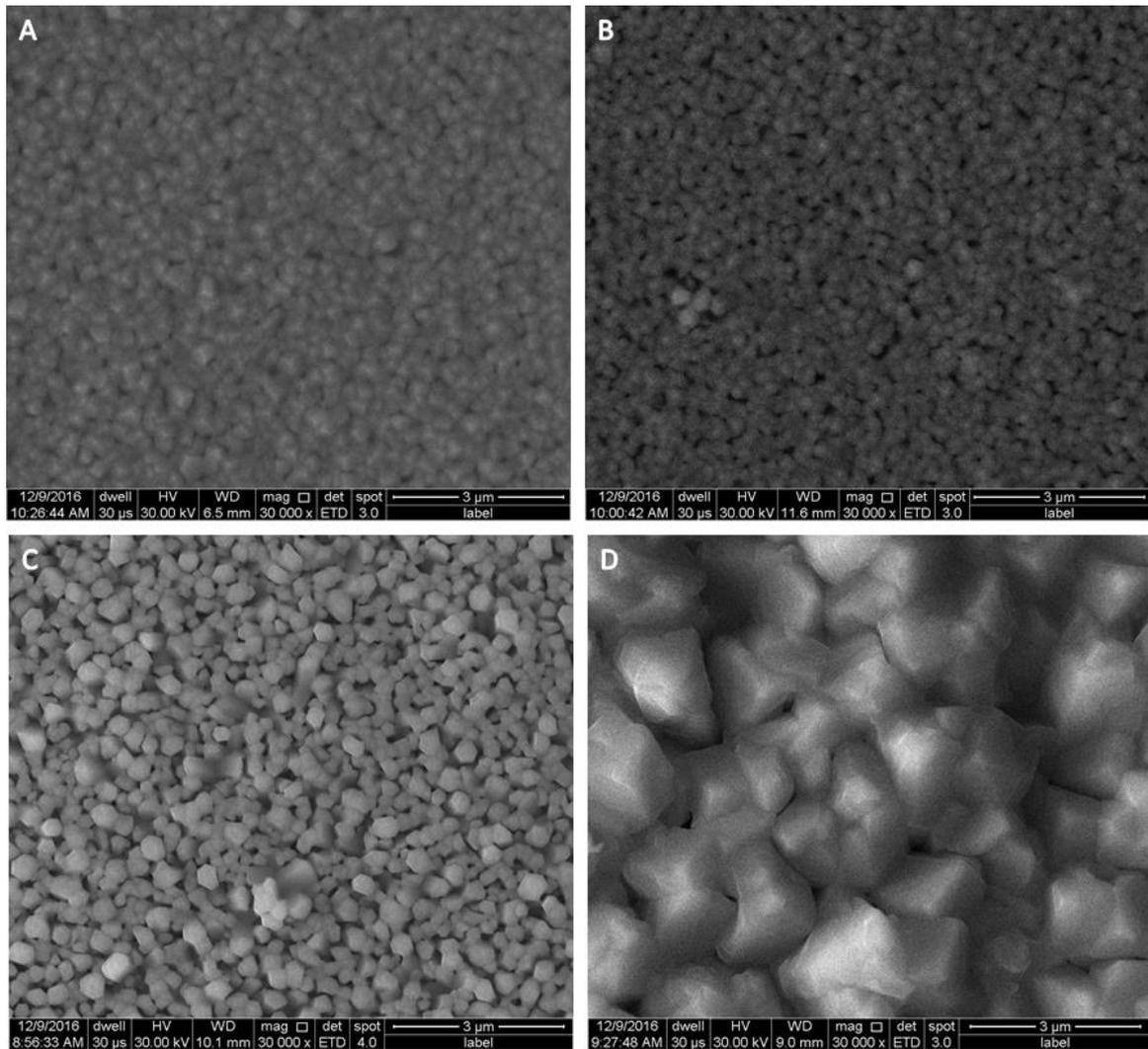


Figura 5.27 Micrografias de filmes de CdTe depositados sobre Kapton<sup>®</sup>HN200 nas diferentes condições de acordo com a TAB 5.7 A) tipo 1 B) tipo 2 C) tipo 3 D) tipo 4.

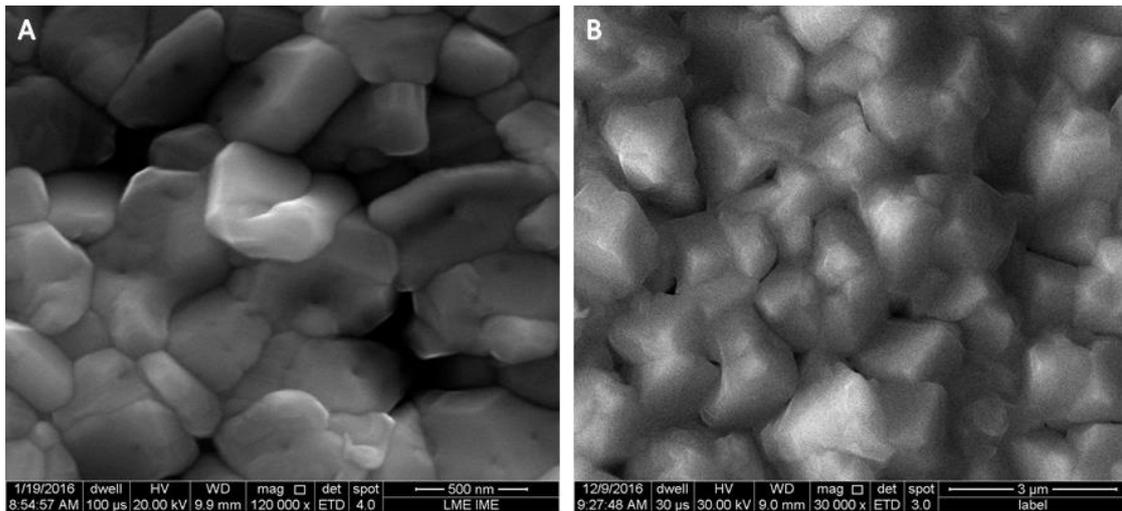


Figura 5.28 Micrografias de filmes de CdTe do tipo 4. A) filme depositado sobre vidro B) filme depositado sobre Kapton.

De acordo com o exposto, optou-se por adotar os parâmetros do tipo 4 para deposições de CdTe sobre substratos de Kapton.

### 5.5. TRATAMENTO DE $\text{CdCl}_2$

Inicialmente este tratamento foi realizado pelos dois métodos descritos anteriormente no item 4.2.4, porém, durante a execução experimental do método úmido, foi observado que a flexibilidade do Kapton tornava muito difícil a evaporação instantânea e uniforme da solução de  $\text{CdCl}_2$  e metanol. Além disso, o período de tempo que o dispositivo necessitava ficar aquecido era muito longo. Por isso esse método foi descartado para aplicação em substratos flexíveis de poliimida.

O segundo método, com vapor de  $\text{CdCl}_2$ , foi realizado sobre o conjunto Kapton/ITO/CdS/CdTe durante um período de 5 minutos, a uma temperatura de aproximadamente  $415^\circ\text{C}$ , também no sistema de CSS, como foi descrito no tópico 4.2.4. Uma das principais vantagens deste método é que graças à configuração do CSS é possível executar o tratamento térmico imediatamente após a deposição de CdTe, sem quebrar o vácuo do sistema.

Para averiguar as alterações ocasionadas pelo tratamento, foi realizada análise por difração de raios-x das amostras antes e após o tratamento. A FIG 5.29 mostra a morfologia do CdTe, antes e após o tratamento. Apesar de ter sido eficaz, levando a coalescência dos grãos, ainda é possível observar buracos de escala nanométrica na superfície do filme, como ressaltado pela seta vermelha. A FIG 5.30 mostra os difratogramas das amostras, antes e após o tratamento térmico.

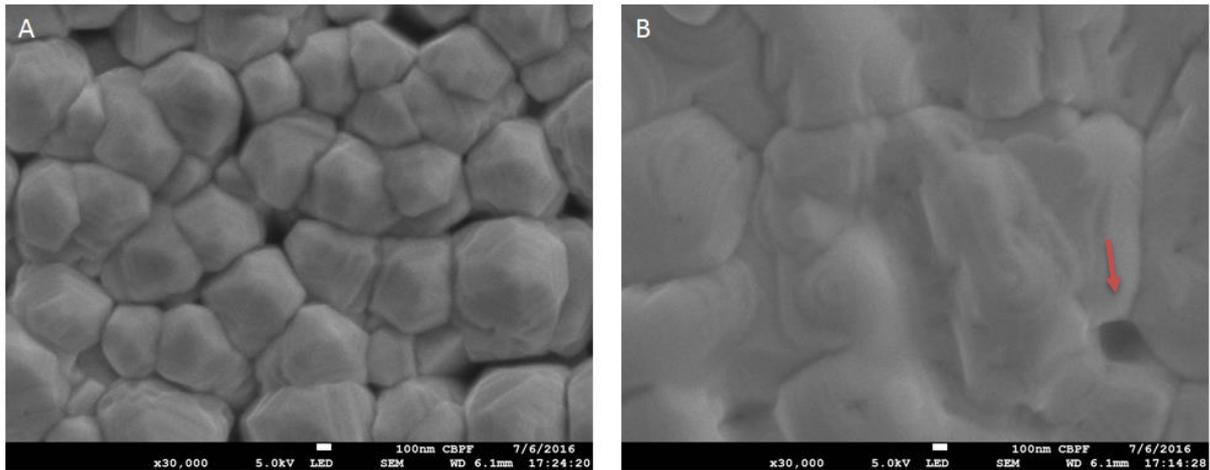


Figura 5.29 Micrografia do filme de CdTe depositado sobre vidro com magnificação de 30000X, barra de escala em 100nm; A) antes do tratamento térmico; B) tratado a 415°C em atmosfera de CdCl<sub>2</sub> por 5 minutos. Seta vermelha indica região com vazios.

O difratograma, identificado pela ficha Index 00-0150770, deixa claro as alterações causadas na amostra. Filmes crescidos em alta temperatura, que possuíam um crescimento preferencial na direção [111] muito elevado antes do tratamento, tornaram-se mais cristalinos com a consequente redução na direção [111].

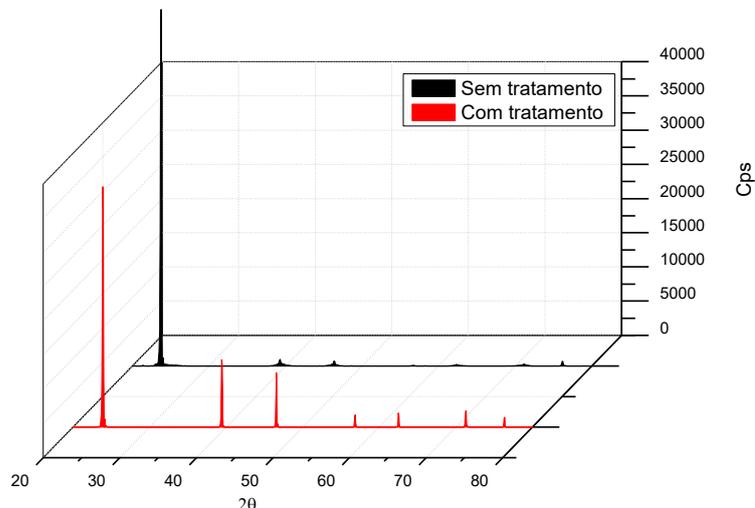


Figura 5.30 Difratoograma do CdTe crescido sobre vidro, com temperatura no bloco do substrato de 450°C, sem tratamento térmico e com tratamento térmico.

## 5.6. DISPOSITIVOS FINALIZADOS

De acordo com os resultados apresentados, pode-se concluir que é viável a fabricação de células de CdS/CdTe pela técnica CSS nos substratos HN200 e PV9101.

Antes de iniciar a fabricação das células sobre Kapton, dispositivos sobre vidro foram crescidos a caráter de comparação, utilizando-se os parâmetros otimizados nos tópicos 5.2 a 5.5. Três dispositivos foram crescidos em sequência e suas propriedades fotovoltaicas se encontram na TAB 5.10. Nas FIG 5.31 a 5.34 pode-se observar as curvas IxV destes dispositivos.

Tabela 5.10 Propriedades fotovoltaicas dos dispositivos produzidos sobre vidro.

Dispositivos	FF (%)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	η (%)
V1	40,4	4,27	402	0,69
V2	47,4	3,34	383	0,61
V3	50,9	1,67	310	0,26

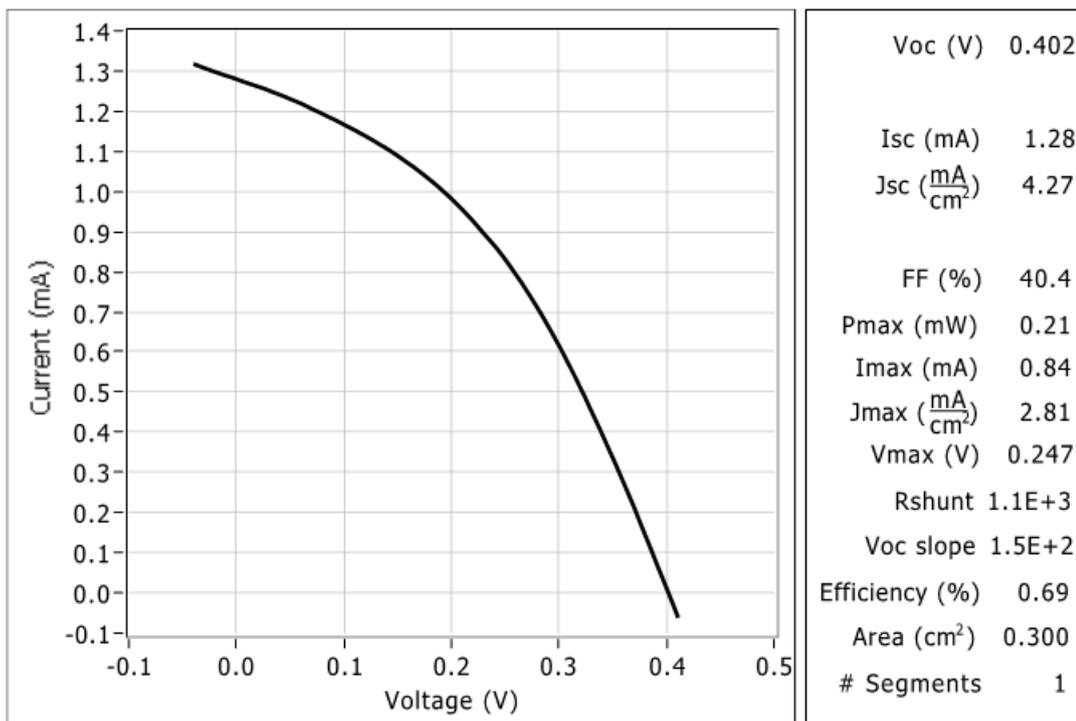


Figura 5.31 Curva IxV do dispositivo V1.

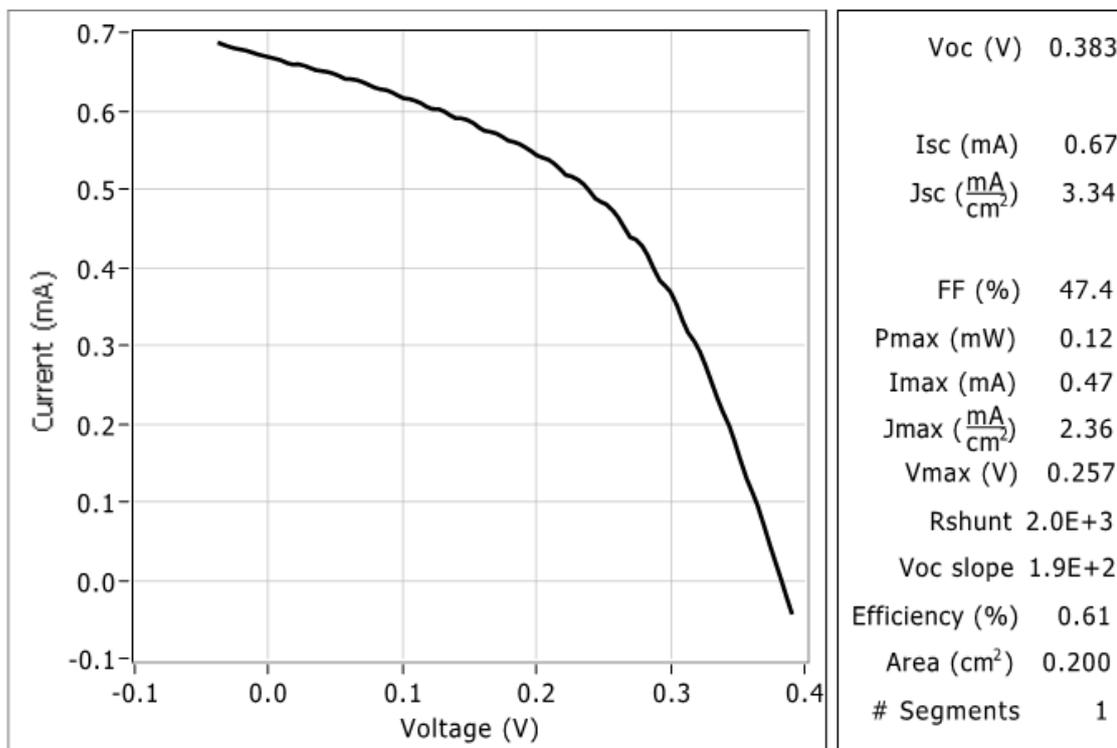


Figura 5.32 Curva IxV do dispositivo V2.

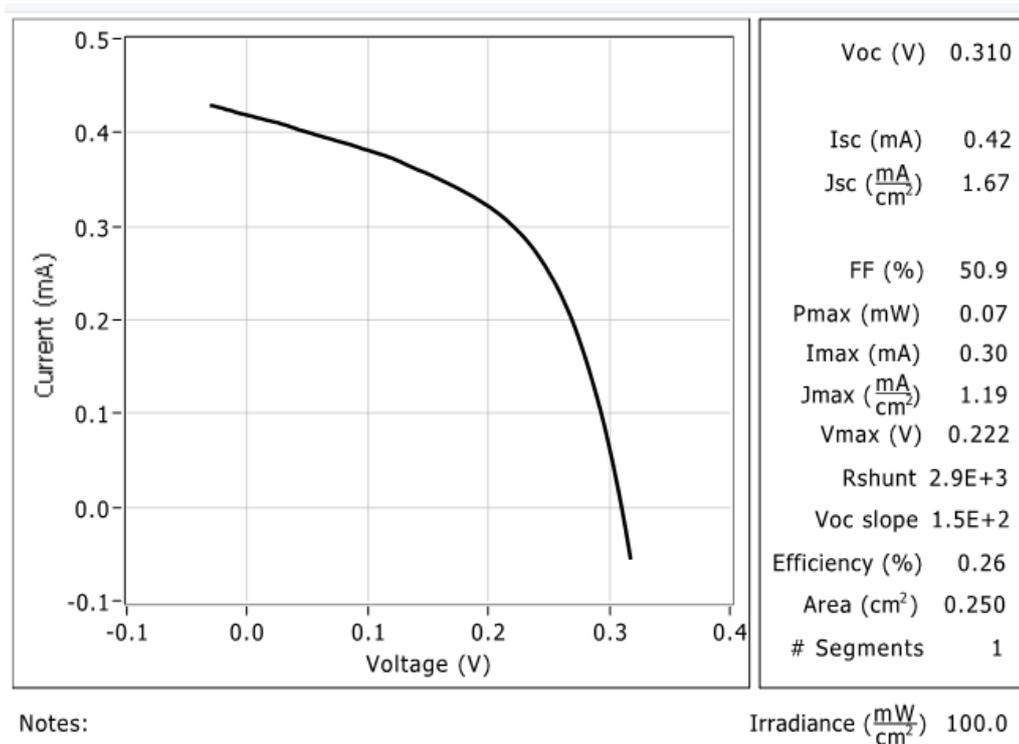


Figura 5.33 Curva IxV do dispositivo V3.

Observa-se na TAB 5.10 que a corrente de curto-circuito,  $J_{sc}$ , dos dispositivos é muito baixa, levando-se em consideração que os valores médios na literatura superam  $25 \text{ mA/cm}^2$  e que o da célula solar de CdTe, detentora do recorde atual de eficiência, é  $30,25 \text{ mA/cm}^2$  (GREEN et al. 2016). O baixo valor de  $J_{sc}$  indica que a camada de CdTe ou não gera portadores de carga ou a recombinação é muito alta, o que limita a eficiência do dispositivo. Observa-se também que à medida que os dispositivos foram fabricados sua eficiência foi decaindo gradualmente.

Após várias fabricações de dispositivos, foi observado que, durante a deposição das camadas de CdS e CdTe, o sistema CSS estava liberando fuligem proveniente dos blocos de grafite. Na FIG 5.34 pode-se observar a aparência do sistema após a deposição. Como pode ser observado, o sistema foi recoberto por uma camada condutora de fuligem de baixa aderência. Além de contaminar os filmes depositados e a fonte de material, essa camada de fuligem se depositava no interior do aquecedor, impedindo-o de atingir a temperatura de deposição. Na FIG 5.35 observa-se o interior do aquecedor. Nas FIGs 5.36 e 5.37 pode-se observar os difratogramas da fonte de CdTe e do filme de CdTe depositado.

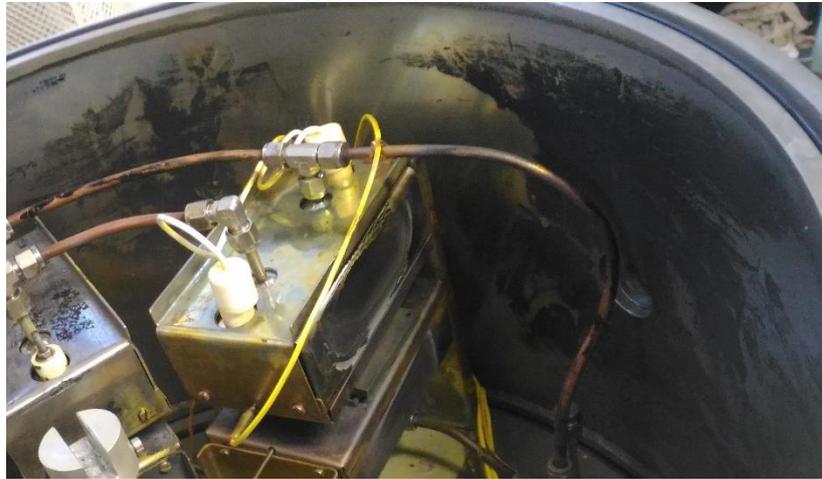


Figura 5.34 Sistema de deposição após o surgimento de fuligem.



Figura 5.35 Aquecedor do CSS contaminado.

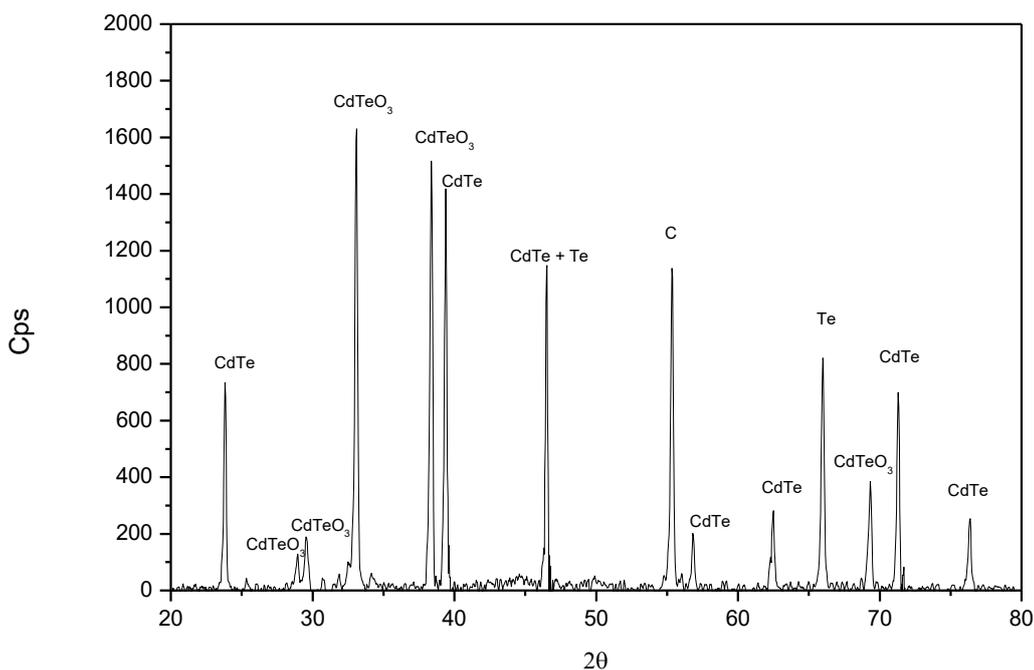


Figura 5.36 Difratoograma de raios x da fonte de CdTe.

O difratograma da FIG. 5.36 mostra que o material de fonte (CdTe), identificado pela ficha Index 00-015-0770, além de contaminado com grafite, identificado pela ficha Index 00-023-0064, sofreu alterações em sua composição de fases, apresentando uma fase de óxido de telureto de cádmio (CdTeO<sub>3</sub>), identificado pela ficha Index 00-036-0890, e uma fase de telúrio metálico (ficha 00-004-0555). Esta alteração na composição de fases da fonte indica que a camada protetora dos blocos de grafite foi consumida, dando origem a uma reação entre o grafite, o CdTe e o oxigênio parcial da atmosfera. De fato, o tempo de uso destes blocos é superior ao recomendado pelo fabricante, que é de aproximadamente 18 meses. Pelo difratograma fica evidente que a fuligem no sistema leva à formação de óxidos e de telúrio livre. Os filmes de CdTe depositados a partir dessa fonte passaram a apresentar uma aparência metálica, devido à grande quantidade de telúrio livre conforme observado na FIG 5.37.

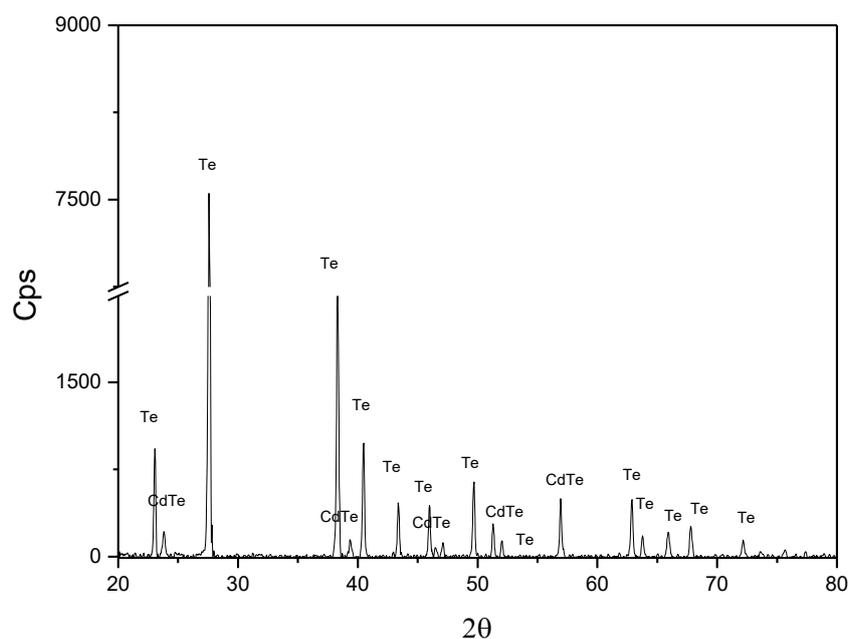


Figura 5.37 Difratoograma de raios x dos filmes de CdTe crescidos a partir da fonte contaminada.

Assim, pode-se concluir que, nas células V1, V2 e V3, o processo de absorção na camada de CdTe foi comprometido devido à contaminação por outras fases. Esta contaminação levou à baixa densidade de corrente encontrada nos dispositivos. Apesar de a tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) não ter sido tão baixa, ela também pode ter sido limitada por esta contaminação, uma vez que ela é determinada pela junção CdS/CdTe. Os valores médios de  $V_{oc}$  encontrados na literatura estão na faixa de 700-800 mV (CHA, 2016).

## 6. CONCLUSÃO

Com base em todos os dados apresentados pode-se concluir que:

- É viável a fabricação de dispositivos fotovoltaicos de CdS/CdTe em substratos de Kapton<sup>®</sup>HN200 e Kapton<sup>®</sup>PV9101 pela técnica de CSS.
- Não é adequado introduzir etapas úmidas no processamento.
- As condições de processamento foram limitadas pela temperatura do substrato de poliimida, a qual depende do tempo de deposição e da temperatura de ambos os blocos de grafite:
  - a) Para a deposição do CdS, as temperaturas foram de 750°C no bloco da fonte, 450°C no bloco do substrato, durante 30 s;
  - b) Para a deposição do CdTe, as temperaturas foram de 650°C no bloco da fonte, 450°C no bloco do substrato, durante 10 min;
  - c) Para o tratamento térmico em atmosfera de CdCl<sub>2</sub>, as temperaturas foram de 400°C no bloco da fonte, 490°C no bloco do substrato, por um período de 5 min de tratamento.
- A caracterização das camadas individuais mostrou que a microestrutura sofreu modificações durante o processamento, como observado na cristalização da camada de ITO durante a deposição de CdS.

## **7. TRABALHOS FUTUROS**

- Aquisição de novos de grafite.
- Adição de  $O_2$  durante a deposição.
- Crescer dispositivos na configuração de substrato.
- Tentar utilizar tratamento térmico com  $ClMg_2$  como substituto ao  $CdCl_2$ .

## 8. BIBLIOGRAFIA

- ANTOLIN, G.D.C., DHERE, R.G. , AVILLETZ, R.R., CRUZ, L.R. **Rietveld analysis of CdS/CdTe thin film junctions submitted to a CdCl<sub>2</sub> heat treatment.** Instituto Militar de Engenharia. National Renewable Energy Laboratory. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. v. 539, p. 356-359. Julho de 2013.
- CABOCLO, G.D. **Efeitos do tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub> sobre filmes finos de CdS** , Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Instituto Militar de Engenharia - IME, fevereiro de 2008. Orientadora: Prof. L.R.O. Cruz
- CABOCLO, G.D. **Efeito do tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub> na interdifusão entre as camadas de CdS e CdTe em células solares de CdS/CdTe**, Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), Instituto Militar de Engenharia - IME, março de 2012. Orientadores: Prof. L.R.O. Cruz e Prof. R.R. Avillez.
- CALLISTER, W.D. Jr, RETHWISCH, D.G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** 8. ed. Tradução: SOARES S.M.S. GEN,LTC. 2012 . ISBN 978852162124.
- CASSIGNOL, E.J. **Semicondutores - física e eletrônica.** São Paulo: Edgard Blucher.0000.344p.
- CHA. E.S., KO. Y.M., KIM. S.C., AHN. B.T. **Short-circuit current improvement in CdTe solar cells by combining a ZnO buffer layer and a solution back contact.** Department of Materials science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology. Current Applied Physics, vol. 17, Outubro de 2016.
- CHAPMAN, Brian. **Glow discharge processes.** Sputtering and plasma etching. Wiley-interscience publication. United States of America. 1980. ISBN 0-471-07828.
- CRUZ, L.R., FALCÃO, V.D., FERREIRA, C.L., PINHEIRO, W.A., MATTOSO, I.G., ALVES, R.M.P. **Manufacturing procedures of a CdS/CdTe thin film solar cell.** Thin Film Laboratory. Instituto Militar de Engenharia. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 25, n. 1, 15-19, 2006.
- CRUZ, L.R., PINHEIRO, W.A. , MEDEIRO, R.A. , FERREIRA, C.L. , DHERE, R.G., DUENOW, J.N. **Influence of heat treatment and back contact processing on the performance of CdS/CdTe thin film solar cells produced in a CSS in-line system.** Vacuum V.87. Janeiro de 2013, p. 45-49.
- FAHRENBRUCH, Alan L., BUDE, Richard H. **Fundamentals of solar cells.** Department of materials science and engineering. Stanford University. p.580. 1983. ISBN: 0124142222
- FEREKIDES, C.S., MAMAZZA, R., BALASUBRAMANIAN, U., MOREL, D.L. **Transparent conductors and buffer layers for CdTe solar cells.** Department of Electrical Engineering. University Of South Florida. Thin Solid Films V. 480-481. Junho 2005. p. 224-229.

- FERNANDES, J.A.S. **Análise comparativa dos processos CBD e CSS de crescimento de filmes finos de CdS para fabricação de células solares de CdS/CdTe**, Tese de Doutorado, IME, fevereiro de 2009. Orientadora: Prof. L.R.O.Cruz.
- GORDILLO, G., FLÓREZ, J.M., HERNÁNDEZ. L.C. **Preparation and characterization of CdTe thin films deposited by CSS**. Departamento de Física. Universidad Nacional de Colombia. 1994. Solar Energy Materials and Solar Cells V.37. Julho de 1995. p. 273–281.
- GREEN, M.A. **Third generation photovoltaics: Solar cells for 2020 and beyond**. Special Reserch Center for Third Generation Photovoltaics. University of New South Wales. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures V. 14. Abril de 2002. p. 65–70.
- GREEN, M.A., EMERY. K., HISHIKAWA. Y., WARTA. W., DUNLOP. E.D. **Progress in photovoltaics: research and applications**. Australian Centre for Advanced Photovoltaics. National Renewable Energy Laboratory. Research Center for Photovoltaics. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems. European Commission – Joint Research Centre. Janeiro de 2016.
- JIANG, Q., CANTWELL, B.J., MULLINS, J.T., BUSU, A., BRINKMAN, A.W. **Close-spaced sublimation growth of homo- and hetero-epitaxial CdTe thick films**. Jornal of Cristal Growth, ed 310, pag. 1664-1668, 2008.
- KESSLER, F., RUDMANN, D. **Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules**. Solar Energy V.77. Dezembro de 2004. p. 685–695.
- KIM, D., PARK, M., LEE, G. **Preparation of high quality ITO films on a plastic substrate using RF magnetron sputtering**. Surface Technology Research Center. Korea Institute of Machinery and Materials. Surface and Coatings Technology. V. 201. Outubro de 2006. p.927–931.
- LI, X., NILES, D.W., HASOON, F.S., MATSON, R.J., SHELDON, P. **Effect of nitric-phosphoric acid etches on material properties and back-contact formation of CdTe-based solar cells**. Journal of Vacuum Science e Technology A. V.17.,1999.
- LOPES, B.F.M. **Fabricação e caracterização de bicamadas transparentes e condutoras de ZnO/ZnO:Al para aplicação em dispositivos fotovoltaicos flexíveis**, M.S. Thesis, IME, December 2015. Orientadora: Prof. L.R.O. Cruz.
- MEDEIRO, R.A. **Produção de multicamadas de filmes finos de VOx por pulverização catódica sem quebra de vácuo**, Tese de Doutorado, IME, julho de 2015. Orientador: Prof. C.L. Ferreira.
- MINAMI, T. **Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes**. Kanazawa Institute of Technology. Semiconductor Science and Technology V.20. Março de 2005.
- PAGLIARO, M., PALMISANO, G., CIRIMINNA, R. **Flexible solar cells**. Wiley-VCH. Chemsuschem. V.1. p. 880-891. Outubro de 2008.

PINHEIRO, W.A. **Construção de um sistema CSS para deposição de células de CdS/CdTe sem quebra de vácuo**, Tese de Doutorado, IME, fevereiro de 2010. Orientadores: Prof. C.L.Ferreira e Prof<sup>a</sup>. L.R.O. Cruz.

ROMEO, N.<sup>1</sup>, BOSIO, A.<sup>1</sup>, CANEVARI, V.<sup>2</sup>, PODESTÀ, A.<sup>2</sup> **Recent progress on CdTe/CdS thin film solar cells**. University of Parma<sup>1</sup>. IMEM-CNR Institute<sup>2</sup>. Solar Energy V. 77. Dezembro de 2004. p. 795–801.

TAKEKOSHI, T. **Polyimides** - Fundamentals and Applications, Ed. Ghosh, M.K. and Mittal, K.L., Marcel Dekker, New York, 1996, Chapter 2.

TERZINI, E., THILAKAN, P., MINARINI, C. **Properties of ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering at elevated substrate temperature**. ENEA Centro Ricerche. Materials Science and Engineering B. V.77. Agosto de 2000. p. 110–114.

THILAKAN, P., MANARINI, C., LORETI, S., TERZINI, E. **Investigations on the crystallization properties of RF magnetron sputtered indium tin oxide thin films**. ENEA Centro Ricerche. Thin Solid Films. Junho de 2001. p. 34–40.

TIWARI, A.N., ROMEO, A., BAETZNER, D., ZOGG, H. **Flexible CdTe solar cells on polymer films**. Thin Film Physics Grup. Swiss Federal Institute of Technology. Progress in Photovoltaics: Research and application. V.9. maio de 2001. p. 211–215.

VOSSSEN, J.L. **Physic of thin films** – Transparent conducting films. David Sarnoff Reserch Center. Vol. 9. 1977. p.1-64.

XU, B.L., RIMMAUDO, I., SALAVEI, A., PICCINELLI, F., DI MARE, S., MENOSSI, D., BOSIO, A., ROMEO, N., ROMEO, A. **CdCl<sub>2</sub> activation treatment: A comprehensive study by monitoring the annealing temperatute**. Thin Solid Films 2015 V.582. p.110-114.

**Website:**

<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm>. ANEEL. Agencia Nacional de Energia Elétrica, acessado no dia 30/09/2015.