

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

CARLOS ALBERTO COSTA DIAS

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE CdTe DEPOSITADOS PELA
TÉCNICA DE EVAPORAÇÃO TÉRMICA RESISTIVA A VÁCUO**

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 Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Leila Rosa de Oliveira Cruz - D. C.

Rio de Janeiro

2003

c2003

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 autor e do orientador.

D541 Dias, Carlos Alberto Costa

Caracterização de filmes finos de CdTe depositados pela Técnica de evaporação térmica resistiva a vácuo / Carlos Alberto Costa Dias – Rio de Janeiro : Instituto Militar de Engenharia, 2003.

131 p. : il., graf., tab.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2003.

1. Filmes finos. 2. CdTe. 3. Evaporação Térmica Resistiva. I. Instituto Militar de Engenharia. II. Título.

CCD 621.381S2

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

CARLOS ALBERTO COSTA DIAS

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE CdTe DEPOSITADOS PELA
TÉCNICA DE EVAPORAÇÃO TÉRMICA RESISTIVA A VÁCUO**

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

Orientador: Prof. Leila Rosa de Oliveira Cruz – D. C.

Aprovada em 17 de março de 2003 pela seguinte banca examinadora:

Prof: Leila Rosa de Oliveira Cruz – D. C. do IME – Presidente

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

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez – Ph. D , PUC/ RJ

Prof. Ronaldo Sérgio de Biasi – Ph. D. do IME

Rio de Janeiro

2003

AGRADECIMENTO

Certamente este é o momento mais difícil, por vezes consome mais tempo do que muitas horas de trabalho no laboratório. Escolher a quem agradecer nesta ocasião é penoso. São tantos os que me ajudaram – alguns incessantemente, até. Entretanto, devo fazê-lo.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente apoiaram até a conclusão deste trabalho, gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos. Gostaria, no entanto, de agradecer particularmente a alguns amigos que, quase diariamente, estiveram ao meu lado nos melhores e piores momentos desta importante fase de minha vida.

À Professora Dr. Leila Rosa de O. Cruz pela orientação atenta e cuidadosa ao longo de cada dia de trabalho e pelas tantas valiosas discussões que, sem dúvida, ajudarão para além de minha vida acadêmica.

Ao Professor Dr. Carlos Luiz Ferreira e aos pesquisadores Irani Guedes Mattoso e Rosângela Maia Pinto, pela amizade, atenção e colaboração no decorrer do trabalho.

Ao Cap. Aragão pelo fornecimento da matéria-prima utilizada na produção dos filmes de CdTe.

Aos professores do curso de Ciência dos Materiais pelo aprendizado enriquecedor.

Aos pesquisadores Ronaldo Pedro da Silva, do DCMM da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), Armando Biondo e Dalver, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pelas medidas de raios X.

À seção de criogenia do Instituto Militar de Engenharia pelo fornecimento contínuo de nitrogênio líquido na realização dos trabalhos.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT) e ao Núcleo de Catálise (NUCAT-COPPE), pelas medidas ópticas.

Ao Instituto Militar de Engenharia pelo espaço físico, equipamentos de caracterizações, bibliografia, e todo o suporte material dado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro sem o qual este trabalho não seria possível.

Ao Dr. Hélio Moutinho do National Renewable Energy Laboratory (NREL – EUA) pelas micrografias de força atômica.

A todos os meus colegas de curso, em especial à minha turma, pelo grande apoio no decorrer do curso.

Aos meus amigos do Curso de Ciência dos Materiais: Itamar, Flávio, Quirico, Wagner, Marcos e João Cuiabano, que me acompanharam em tantas alegrias e souberam também entender os vários momentos de ausência.

Aos meus irmãos e a Adriana que têm me acompanhado e me dado tanto carinho, ajudando neste longo, belo e difícil processo de crescimento.

Aos meus pais, Vanda e Ronaldo, que têm me dado respaldo, atenção e carinho em todos os momentos.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	8	
LISTA DE TABELAS.....	15	
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	17	
1	INTRODUÇÃO	22
2	OBJETIVO.....	26
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	27
3.1	Bandas de Energia	27
3.2	Efeito fotovoltaico	35
3.3	O fenômeno da absorção óptica.....	38
3.3.1	Coeficiente de absorção	40
3.3.2	Absorção intrínseca	44
3.3.3	Transições eletrônicas.....	44
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	46
4.1	Contexto histórico	46
4.2	Tecnologia de Células Solares	47
4.3	Telureto de cádmio (CdTe).....	48
4.4	Deposição de filmes finos	49
4.5	Deposição de Filmes Finos de CdTe.....	50
4.6	Propriedades físicas dos filmes de CdTe.....	52
4.6.1	Propriedades estruturais.....	52
4.6.2	Morfologia e microestrutura	53
4.6.3	Propriedades ópticas	55
4.6.4	Propriedades elétricas	58
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	60
5.1	Sistema de deposição.....	60
5.2	Preparação dos substratos	61
5.3	Preparação do sistema de deposição.....	61
5.4	Ajuste dos parâmetros de deposição.....	64
5.4.1	Calibração da taxa de deposição.....	65
5.4.2	Variação da espessura dos filmes	66
5.4.3	Calibração da temperatura dos substratos	68
5.5	Metodologia da deposição	69
5.6	Métodos de análise.....	70
5.6.1	Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)	70
5.6.2	Difração de Raios X.....	71
5.6.3	Absorção óptica	71

5.6.4	Espessura.....	71
5.6.5	Microscopia de força atômica	73
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
6.1	Série A: Filmes depositados com taxa de 1,9 Å/s no cristal	75
6.1.1	Efeito da temperatura do substrato.....	75
6.1.1.1	Espessura.....	75
6.1.1.2	Morfologia.....	76
6.1.1.3	Composição.....	78
6.1.1.4	Estrutura cristalina	83
6.1.1.5	Absorção óptica	85
6.1.2	Efeito de um tratamento térmico.....	88
6.1.2.1	Espessura.....	88
6.1.2.2	Morfologia.....	88
6.1.2.3	Composição.....	89
6.1.2.4	Estrutura cristalina	91
6.1.2.5	Absorção óptica	91
6.2	Série B: Filmes depositados com taxa de 10,5 Å/s no cristal	95
6.2.1	Efeito da temperatura do substrato.....	95
6.2.1.1	Espessura.....	95
6.2.1.2	Morfologia.....	97
6.2.1.3	Composição.....	102
6.2.1.4	Estrutura cristalina	102
6.2.1.5	Absorção óptica	108
6.2.2	Efeito de um tratamento térmico.....	110
6.2.2.1	Espessura.....	110
6.2.2.2	Composição.....	111
6.2.2.3	Estrutura cristalina	111
6.2.2.4	Absorção óptica.....	114
7	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	116
8	CONCLUSÕES	121
9	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	122
10	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 1.1	Materiais utilizados em células solares e suas eficiências.....	25
FIG. 1.2	Célula solar de CdTe produzida pela ANTEC.....	25
FIG. 3.1	Modelo atômico de Bohr.....	29
FIG. 3.2	Orbitais possíveis para um elétron. a) o comprimento da órbita equivale a dois comprimentos de onda do elétron ($2\pi r = 2\lambda$); b) o comprimento da órbita equivale a quatro vezes o comprimento de onda do elétron ($2\pi r = 4\lambda$).....	29
FIG. 3.3	Energia dos elétrons nos orbitais atômicos no modelo de Bohr...	31
FIG. 3.4	Formação de subníveis eletrônicos na molécula de hidrogênio...	31
FIG. 3.5	Distribuição de níveis de energia para um cristal.....	33
FIG. 3.6	Bandas de energia de um cristal.....	33
FIG. 3.7	Configurações das bandas de valência e condução.....	34
FIG. 3.8	Rede cristalina do Si com átomos dopantes de fósforo e boro....	37
FIG. 3.9	Junção pn: (a) região onde ocorre acúmulo de cargas; (b) Campo elétrico resultante da transferência de cargas através da junção pn.....	37
FIG. 3.10	Redução da intensidade luminosa de um feixe que passa através de um material de espessura dx.....	38

FIG. 3.11	Absorção óptica em um meio absorvedor.....	41
FIG. 3.12	Absorção óptica numa estrutura filme-substrato.....	41
FIG. 3.13	Transições eletrônicas entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC): (a) direta; (b) indireta.....	45
FIG. 4.1	Tecnologias de células solares.....	47
FIG. 4.2	Estrutura cúbica de face centrada tipo esfalerita (blenda de zinco) do CdTe.....	52
FIG. 4.3	Célula unitária hexagonal compacta tipo wurtzita do CdTe.....	52
FIG. 5.1	Esquema do sistema Balzers BAK – 600.....	60
FIG. 5.2	Configuração interna da câmara de deposição Balzers BAK – 600.....	62
FIG. 5.3	Cadinho tipo célula de Knudsen.....	63
FIG. 5.4	Variação da temperatura da fonte em função da corrente na barquinha.....	63
FIG. 5.5	Pressão de vapor de equilíbrio do CdTe, Cd e Te ₂	64
FIG. 5.6	Taxa de deposição fornecida pelo monitor em função da corrente no cadinho de evaporação.....	67
FIG. 5.7	Geometria utilizada nos cálculos da variação de espessura no porta-substrato.....	67

FIG. 5.8	Porta-substrato com aquecedor acoplado utilizado nas deposições dos filmes de CdTe.....	68
FIG. 5.9	Curva de calibração da temperatura dos substratos.....	68
FIG. 5.10	Codificação das amostras de filmes finos de CdTe.....	69
FIG. 5.11	Franjas observadas no interferômetro para medida de espessura.....	72
FIG. 5.12	Deflexão da ponteira operando nos modos contato e não-contato.....	74
FIG. 6.1	Efeito da temperatura do substrato na espessura dos filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s.....	77
FIG. 6.2	Pressão de vapor dos elementos Cd e Te ₂ em função da temperatura.....	77
FIG. 6.3	Micrografia de força atômica do filme de CdTe depositado com taxa de 1,9 Å/s à temperatura ambiente.....	79
FIG. 6.4	Micrografia de força atômica do filme de CdTe depositado com taxa de 1,9 Å/s a 210 °C.....	79
FIG. 6.5	Micrografia de força atômica do filme de CdTe depositado com taxa de 1,9 Å/s, a 250 °C.....	80
FIG. 6.6	Morfologia superficial do filme de CdTe depositado com taxa de 1,9 Å/s, à temperatura ambiente.....	81
FIG. 6.7	Morfologia superficial do filme de CdTe depositado com taxa de 1,9 Å/s, a 250 °C.....	81

FIG. 6.8	Espectro de EDS de um filme de CdTe depositado com taxa de 1,9 Å/s, à temperatura ambiente.....	82
FIG. 6.9	Espectro de DRX de um filme de CdTe depositado com taxa de 1,9 Å/s, à temperatura ambiente.....	83
FIG. 6.10	Espectro de DRX de um filme de CdTe depositado com taxa de 10,5 Å/s, a 210 °C.....	84
FIG. 6.11	Espectro de DRX de um filme de CdTe depositado com taxa de 1,9 Å/s, a 250 °C.....	84
FIG. 6.12	Espectros de transmitância dos filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s em substratos aquecidos a diferentes temperaturas.....	86
FIG. 6.13	Coeficiente de absorção óptica dos filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s em substratos aquecidos a diferentes temperaturas.....	87
FIG. 6.14	Obtenção de banda proibida de filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s em diferentes temperaturas de substrato.....	87
FIG. 6.15	Micrografia de força atômica do filme de CdTe depositado com taxa de 1,9 Å/s, à temperatura ambiente com posterior tratamento térmico.....	90
FIG. 6.16	Espectro de DRX de filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s à temperatura ambiente.....	93

FIG. 6.17	Espectro de DRX de filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s à temperatura ambiente após tratamento térmico a 200 °C, durante 30 minutos.....	93
FIG. 6.18	Espectro de transmitância de filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s à temperatura ambiente: a) antes do tratamento térmico, b) após tratamento térmico a 200 °C, durante 30 minutos.....	94
FIG. 6.19	Obtenção da banda proibida de filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s à temperatura ambiente: a) antes do tratamento térmico; b) após tratamento térmico a 200 °C, durante 30 minutos.....	94
FIG. 6.20	Efeito da temperatura do substrato na espessura dos filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 Å/s.....	97
FIG. 6.21	Micrografia de força atômica do filme de CdTe depositado com taxa de 10,5 Å/s, à temperatura ambiente.....	98
FIG. 6.22	Micrografia de força atômica do filme de CdTe depositado com taxa de 10,5 Å/s a 210 °C.....	98
FIG. 6.23	Micrografia de força atômica de filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 Å/s, a 250 °C.....	99
FIG. 6.24	Micrografia de força atômica de filmes de CdTe depositado com taxa de 10,5 Å/s, a 300 °C.....	99
FIG. 6.25	Morfologia superficial do filme de CdTe depositado com taxa de 10,5 Å/s a 210 °C.....	101
	

FIG. 6.26	Morfologia superficial do filme de CdTe depositado com taxa de 10,5 Å/s a 300 °C.....	101
FIG. 6.27	Espectro de EDS de um filme de CdTe depositado com taxa de 10,5 Å/s, à temperatura ambiente.....	103
FIG. 6.28	Espectro de DRX de filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 Å/s à temperatura ambiente.....	105
FIG. 6.29	Espectro de DRX de filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 Å/s, a 170 °C.....	105
FIG. 6.30	Espectro de DRX de filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 Å/s, a 210 °C.....	106
FIG. 6.31	Espectro de DRX de filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 Å/s, a 250 °C.....	106
FIG. 6.32	Espectro de DRX de filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 Å/s, a 300 °C.....	107
FIG. 6.33	Pico (1 1 1) do filme de CdTe depositado com taxa de 10,5 Å/s, em diferentes temperaturas de substrato.....	107
FIG. 6.34	Coeficiente de absorção óptica dos filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 Å/s, em diferentes temperaturas de substrato	109
FIG. 6.35	Obtenção da banda proibida do filme de CdTe depositado com taxa de 10,5 Å/s, à temperatura ambiente.....	109
FIG. 6.36	Espectro de DRX de filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 Å/s à temperatura ambiente: a) antes do tratamento térmico; b) após tratamento térmico a 200 °C, durante 30 minutos.....	113

FIG. 6.37	Pico (1 1 1) do filme de CdTe depositado com taxa de 10,5 Å/s, à temperatura ambiente: antes e após tratamento térmico a 200 °C, durante 30 minutos.....	113
FIG. 6.38	Espectro de absorção óptica de filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 Å/s, à temperatura ambiente: antes do tratamento e após tratamento térmico a 200 °C, durante 30 minutos.....	114
FIG. 6.39	Obtenção da banda proibida de filmes de CdTe depositados à temperatura ambiente com taxa de 10,5 Å/s após tratamento térmico.....	115
FIG. 6.40	Espectro de absorção óptica de filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s e 10,5 Å/s, à temperatura ambiente.....	120

LISTA DE TABELAS

TAB. 4.1	Efeito da temperatura do substrato nos parâmetros estruturais dos filmes de CdTe.....	55
TAB. 5.1	Condições de deposição e espessura.....	70
TAB. 6.1	Tamanho de grão e rugosidade Ra dos filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s em diferentes temperaturas de substrato.....	82
TAB. 6.2	Percentuais atômicos de Cd e Te nos filmes depositados com taxa de 1,9 Å/s, em diferentes temperaturas do substrato.....	82
TAB. 6.3	Banda proibida de filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s, em diferentes temperaturas de substrato.....	88
TAB. 6.4	Percentuais atômicos de Cd e Te nos filmes depositados com taxa de 1,9 Å/s, à temperatura ambiente antes e depois de tratamento térmico a 200°C, durante 30 minutos.....	90
TAB. 6.5	Banda proibida de filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s à temperatura ambiente e tratado termicamente.....	95
TAB. 6.6	Tamanho de grão e rugosidade Ra dos filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 Å/s, em diferentes temperaturas de substrato.....	100
TAB. 6.7	Porcentagem atômica de Cd e Te nos filmes depositados com taxa de 10,5 Å/s, em diferentes temperaturas de substrato.....	103

TAB. 6.8	Banda proibida de filmes depositados a diversas temperaturas de substrato.....	110
TAB. 6.9	Percentuais atômicos de Cd e Te nos filmes depositados com taxa de 10,5 Å/s à temperatura ambiente, antes e após tratamento térmico a 200 °C, durante 30 minutos.....	111
TAB. 6.10	Banda proibida de filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 Å/s à temperatura ambiente e tratado termicamente.....	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

INT	Instituto Nacional de Tecnologia
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
PUC	Pontifícia Universidade Católica
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
NUCAT	Núcleo de Catálise
COPPE	Coordenadoria de Pos-graduação em Engenharia
NREL	National Renewable Energy Laboratory
ACRE	Australian Cooperative Research Center for Renewable Energy
ERA	Evaporação Reativa Ativada
CBD	(Chemical bath deposition): Banho Químico
MOCVD	(Metal Organic Vapour Deposition): Deposição de Vapor Metalorgânico
CZ	Czochralski
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
SP	(Screen Printing): filme espesso
CL	Catodoluminescência
SEL	(Stacked elemental layers): Camadas Elementares Empilhadas
MFA	Microscopia de Força Atômica
HWEV	(Hot-wall Vacuum Evaporation): Evaporação a Vácuo por Paredes Quentes
PVD	(Physical Vapour Deposition): Deposição Física a Vapor
CVD	(Chemical Vapour Deposition): Deposição Química a Vapor
IP	(Íon Plating): Revestimento Iônico
CSV	(Close-Spaced Vapour Transport): Transporte de Vapor a Pequenas Distâncias
CSS	(Close-spaced sublimation): Sublimação a Pequenas Distâncias
ETRV	Evaporação Térmica Resistiva a Vácuo
ITO	(Indium Tin Oxide): Óxido de Índio-estanho

CET (Co-evaporation Technique): Técnica de Co-evaporação

SÍMBOLOS

R	Refletância
I_o	Intensidade de luz incidente
I_R	Intensidade de luz refletida
α	Coefficiente de absorção
T	Transmitância
A	Absorbância
d	Espessura do filme
d_s	Espessura do substrato
α_s	Coefficiente de absorção do substrato
R_f	Refletância do filme
k	Vetor de onda
r	Raio da órbita do elétron
l	Comprimento da órbita do elétron
D_q	Densidade do cristal de quartzo
D_f	Densidade do filme
U_q	Módulo de cisalhamento do filme
U_f	Modulo de cisalhamento do substrato
λ	Comprimento de onda
α	Coefficiente de absorção
R_s	Refletância do substrato
T_s	Transmitância do substrato
T_{fs}	Transmitância do filme-substrato
R_{fs}	Refletância filme-substrato
T_{fon}	Temperatura da fonte
T_{sub}	Temperatura do substrato
E	Campo elétrico

E_g	Energia da banda proibida
h	Constante de Planck
c	Velocidade da luz
ν	Frequência
m	massa
Z	Numero atômico
P^*	Pressão de Vapor
P_s	Pressão do sistema
h_{fs}	Distância fonte - substrato
R_a	Rugosidade média
TG	Tamanho de grão
r_f	Índice de refração do filme
r_o	Índice de refração do ar
r_s	Índice de refração do substrato
σ_{cv}	Energia livre interfacial condensado-vapor
K_B	Constante de Boltzman
P_s	Pressão de vapor na temperatura do substrato
P_F	Pressão de vapor na temperatura da fonte
V	Volume da fase sólida

RESUMO

Neste trabalho utilizou-se a técnica de evaporação térmica resistiva a vácuo na produção de filmes finos de telureto de cádmio para aplicações fotovoltaicas.

Os filmes foram obtidos pela evaporação do CdTe, através do aquecimento de uma única fonte plana, com as seguintes variantes no processo de deposição: taxa de deposição e temperatura do substrato. As taxas de deposição utilizadas foram 1,9 Å/s e 10,5 Å/s e a temperatura do substrato variou de 40 °C (ambiente) a 300 °C. Os filmes depositados à temperatura ambiente sofreram tratamento térmico a 200 °C durante 30 minutos em alto vácuo. As amostras obtidas foram analisadas por microscopia de força atômica, espectroscopia por energia dispersiva, difração de raios x e espectroscopia óptica.

Foi observada forte influência da temperatura do substrato na composição e nas propriedades microestruturais e ópticas das amostras, para ambas as taxas de deposição. O aumento da temperatura do substrato favoreceu o aumento do grão e o crescimento de filmes com composição mais próxima à estequiométrica. Além disso, o aumento da temperatura do substrato também contribuiu para reduzir a densidade de defeitos no interior da banda proibida. Filmes depositados com taxa de 1,9 Å/s são de baixa qualidade devido à presença de fases óxidas, enquanto que filmes depositados com taxa de 10,5 Å/s são de melhor qualidade devido à inexistência dessas fases e à cristalinidade apresentada, caracterizada pela forte orientação na direção (1 1 1). As principais mudanças observadas com o tratamento térmico foram aumento do valor da banda proibida e perda do excesso de Te nos filmes, observadas também em filmes depositados em substratos aquecidos.

Os melhores filmes obtidos foram os produzidos com taxa de 10,5 Å/s em substratos aquecidos a 300 °C. Embora os filmes tratados após a deposição possuam, em geral, propriedades semelhantes às dos filmes crescidos em substratos aquecidos, o processo de aquecer o substrato durante o crescimento é mais viável economicamente pois elimina uma etapa na produção de células solares.

ABSTRACT

In this work the vacuum thermal evaporation technique was used in the production of cadmium telluride thin films for photovoltaic applications.

The films were obtained by the heating of a single source of evaporation, with different deposition parameters. The deposition rates used were 1.9 Å/s and 10.5 Å/s and the temperature of the substrate ranged from 40 °C (room temperature) to 300 °C. The films deposited at room temperature were submitted to a heat treatment at 200 °C for 30 minutes in high vacuum. The samples were analyzed by atomic force microscopy, energy dispersive spectroscopy, x-ray diffraction and optical spectroscopy.

It was observed a strong influence of the temperature of the substrate on the composition and on the microstructural and optical properties, for both deposition rates. Increasing the substrate temperature favored the increase of the grain size and also the growth of stoichiometric films. Besides, increasing the substrate temperature also contributed to reduce the density of defects. Low quality films were obtained at 1.9 Å/s due to the presence of oxide phases. Films deposited at 10.5 Å/s had better quality, due to the absence of oxide phases and to better crystallinity revealed by the strong (1 1 1) orientation. The main changes observed after the heat treatment were: increase of the value of the forbidden band and loss of the excess of Te, also observed in films deposited at heated substrates.

The best films were those deposited at 10.5 Å/s on substrates heated at 300 °C. Although the films submitted to post-deposition heat treatment have properties similar to those deposited on heated substrates, the process of heating the substrate during growth is more economically viable because it eliminates one step in the process of solar cell production.

1 INTRODUÇÃO

Com o advento da revolução industrial na Grã-Bretanha entre o século XVIII e o XIX, as formas de obtenção de energia têm ganhado imenso interesse devido a sua utilidade no beneficiamento de materiais de bens de consumo e industriais.

As formas mais primitivas de obtenção de energia foram através da máquina a vapor, carvão mineral e combustíveis fósseis. Com o desenvolvimento tecnológico, várias outras formas de obtenção de energia ganharam espaço no cotidiano humano, entre elas, energia eólica, hidrelétrica, nuclear e solar.

O uso exagerado dos combustíveis fósseis e a conseqüente degradação ambiental fizeram surgir através das Organizações Não Governamentais (ONG) a consciência de conservação do meio ambiente.

A preocupação com o ambiente e a possibilidade de uma escassez de petróleo tornaram necessário o estudo de fontes renováveis de energia, entre as quais podemos destacar a energia solar fotovoltaica.

A forma de obtenção da energia solar fotovoltaica é através do efeito fotovoltaico que consiste na conversão da radiação solar em eletricidade. Esta conversão é realizada em dispositivos semicondutores denominados de células solares.

No intuito de buscar formas alternativas de fabricar células fotovoltaicas, muitas pesquisas têm sido realizadas. Um dos principais campos de investigação é o de células de filmes finos. O objetivo geral é obter uma técnica através da qual seja possível produzir células fotovoltaicas confiáveis utilizando pouco material semicondutor, passível de produção em larga escala e que resulte em baixo custo do produto.

Estes estudos têm se dirigido a diferentes materiais semicondutores e técnicas de deposição destes em camadas finas com espessura de poucos micrômetros. Entre os materiais mais estudados estão o silício amorfo hidrogenado (a-Si: H), o disseleneto de cobre e índio (CuInSe_2), o sulfeto de cádmio (CdS) e o telureto de cádmio (CdTe). O CdTe, pelas suas propriedades semicondutoras, tornou-se um dos materiais mais amplamente pesquisados para construção de células solares. Este material pode ser produzido na forma policristalina e é um dos materiais básicos para construção de células solares de alta eficiência.

Um dos fatores limitantes no processo de conversão de energia solar em energia elétrica é que cada fóton só consegue excitar um elétron. Para fótons com energia superior à energia da banda proibida, haverá um excesso de energia que será convertido em calor. Além disso, mesmo para os elétrons excitados, existe uma probabilidade de que estes não sejam coletados e não contribuam para a corrente limitando assim a eficiência do dispositivo. A tecnologia de fabricação de células fotovoltaicas tenta reduzir ao máximo este efeito.

De acordo com o Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos (RIBEIRO, 1999), para células de silício, o limite teórico de conversão de radiação solar em eletricidade supera a margem de 20% enquanto que para o CdTe este valor gira em torno de 25%. A FIG. 1.1 apresenta de forma comparativa as eficiências atingidas em laboratório e comercialmente pelos diferentes materiais utilizados para as tecnologias que já atingiram o estágio comercial.

Entre os candidatos a filmes finos capazes de fazer uma conversão significativa de luz solar em eletricidade, o CdTe tipo p se destaca como o material semiconductor mais promissor para aplicações fotovoltaicas. O CdTe tem banda proibida de 1,5 eV (próximo do máximo de eficiência da conversão solar) e coeficiente de absorção óptica em torno de 10^5 cm^{-1} na região espectral entre 450 nm e 850 nm (LANG, 1968; MYERS, 1981). Conseqüentemente, filmes de espessuras na faixa de poucos micrômetros já são adequados para aplicações fotovoltaicas. Isto significa que o custo pode ser reduzido, pois pode-se fabricar dispositivos com camadas finas e com grande absorção de luz. Por isso, o CdTe é ideal para ser usado como camada absorvedora de uma célula solar.

A FIG. 1.2 mostra esquematicamente uma célula solar produzida pela ANTEC (FRITSCHÉ, 2002), tendo como material tipo p o CdTe. O dispositivo é formado por um substrato de vidro sobre o qual um contato transparente, geralmente óxido de índio (In_2O_3) e/ou óxido de estanho (SnO_2), é depositado. Acredita-se que a camada de SnO_2 aja como uma barreira de difusão para átomos de índio. Sobre o contato é depositada uma camada de CdS, material tipo n utilizado como janela para a radiação incidente, devido a sua banda proibida direta de 2,4 eV. O CdTe é depositado sobre o CdS e, após o crescimento, é tratado termicamente na presença de CdCl_2 a fim de promover a recristalização e o crescimento de grão. Posteriormente, uma camada rica em telúrio é fabricada através de ataque químico

com uma solução aquosa de ácido nítrico (1%) e ácido fosfórico (60%) (ataque NP) ou por evaporação térmica, a fim de facilitar o transporte elétrico do semicondutor ao contato metálico. Por fim, contatos metálicos de Sb_2Te_3 e de NiV são depositados sobre o CdTe.

Para a produção dos filmes de CdTe várias são as técnicas de obtenção, tais como: sublimação a pequenas distâncias (CSS) (NAKAMURA, 2003); pulverização catódica (HERNANDEZ-CONTRERAS, 2002), paredes quentes (HWEV) (SETO, 2001), banho químico (CBD) (PATIL, 2000; SOTELO-LERMA, 2001) e evaporação térmica resistiva a vácuo (ETRV) (SATHYAMOORTHY, 2002; CHAPMAN, 2002; MOUTINHO, 1998; NELSON, 1994; BIRKMIRE, 1992). Neste trabalho, o crescimento dos filmes foi realizado através da ETRV.

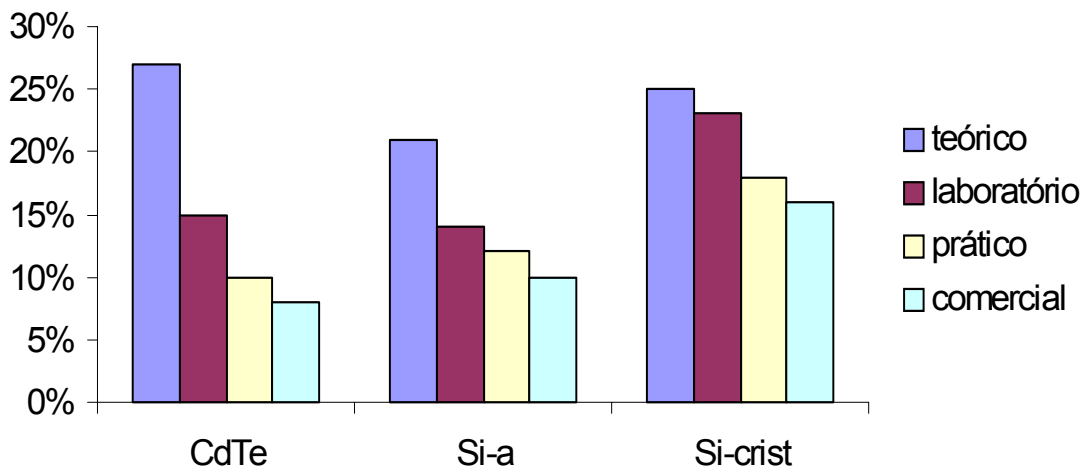


FIG. 1. 1 - Materiais utilizados em células solares e suas eficiências.

RIBEIRO, 1999

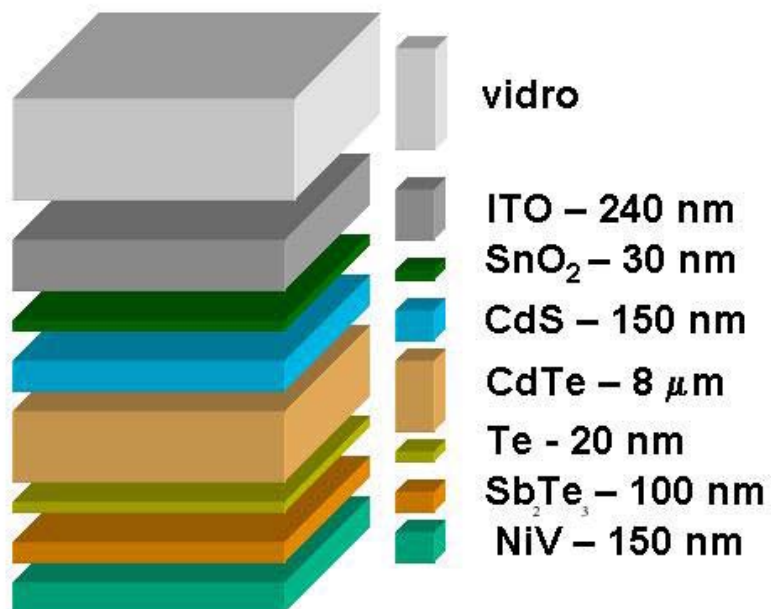


FIG. 1. 2 - Célula solar de CdTe produzida pela ANTEC.

FRITSCHÉ, 2002

2 OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar filmes finos de CdTe para aplicações fotovoltaicas, através da técnica de evaporação térmica resistiva a vácuo (ETRV). No processo de crescimento dos filmes, variáveis como temperatura do substrato e taxa de deposição foram modificadas a fim de se estudar as correspondentes alterações ópticas e estruturais do filme.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 BANDAS DE ENERGIA

Até o final do século XIX acreditava-se que o átomo fosse a base indivisível de toda a matéria. Com a descoberta do elétron em 1897, feita pelo cientista britânico Joseph John Thomson, ficou evidenciado que o átomo é composto de outras partículas menores. Pouco tempo depois, em 1911, Ernest Rutherford, que fora aluno de Thomson, criou um modelo mais consistente. Este modelo atômico previa a existência de um núcleo diminuto contendo cargas positivas (prótons) com os elétrons girando em torno desse núcleo, como os planetas do sistema solar giram em torno do sol.

Logo em seguida, em 1913, o físico dinamarquês Niels Bohr propôs um modelo atômico semelhante, como mostra a FIG. 3.1, que levou em conta os estudos de Max Planck sobre a teoria quântica, na qual os orbitais eletrônicos têm uma distribuição discreta. Como cada orbital possui uma energia a ele associada, esta distribuição energética dos elétrons também é quantizada em valores discretos.

Estudos posteriores mostraram que as partículas atômicas podem apresentar características de onda (frequência, difração) ou de partícula (massa, momento).

Os estudos de Albert Einstein e Planck permitiram entender que o comportamento onda-partícula são formas diferentes de manifestações de energia, levando à chamada hipótese de De Broglie de que os elétrons são uma dualidade onda - partícula. Esta hipótese pode ser verificada de forma simples a partir das equações de Einstein e Planck.

$$E = m c^2 \quad (3.1)$$

$$E = h\nu \quad (3.2)$$

onde:

E = energia

m = massa

c = velocidade da luz (constante) = 3×10^8 m/s

h = constante de Planck = $6,6 \cdot 10^{-34}$ J.s

ν = frequência

Igualando as duas equações, obtém-se:

$$m \cdot c^2 = h \cdot \nu \quad (3.3)$$

Esta equação, embora simples, contém um significado fundamental, pois mostra a relação entre massa (propriedade das partículas) e frequência (propriedade das ondas), reforçando a hipótese de De Broglie de comportamento dual das partículas.

Levando-se em consideração que o elétron pode ser encarado como uma onda, pode-se verificar que nem todas as órbitas satisfazem a equação dessa onda. A partir de uma órbita circular, verifica-se que a equação de onda só é satisfeita quando o comprimento da órbita ($l = 2 \pi r$) é múltiplo do comprimento de onda do elétron (λ), ou seja, $l = n \lambda$, onde n é um parâmetro empírico usado por Bohr na quantização do momento angular. A FIG. 3.2 mostra duas situações possíveis para as órbitas dos elétrons.

Se esta equação do elétron não fosse satisfeita para qualquer ponto da órbita, ou seja, se o número de ciclos completos não coincidissem com o comprimento da órbita, a onda tenderia a se atenuar até desaparecer depois de um certo tempo.

Como cada orbital eletrônico está associado a uma energia e existem certos orbitais permitidos e outros proibidos, existirão, conseqüentemente, energias permitidas aos elétrons (associadas aos orbitais permitidos) e outras energias proibidas (associadas aos orbitais proibidos).

Se um determinado elétron possuir uma quantidade de energia proibida, o mesmo deve ou liberar esta energia (na forma de radiação) e “cair” para um orbital inferior ou adquirir energia e “subir” para um orbital superior.

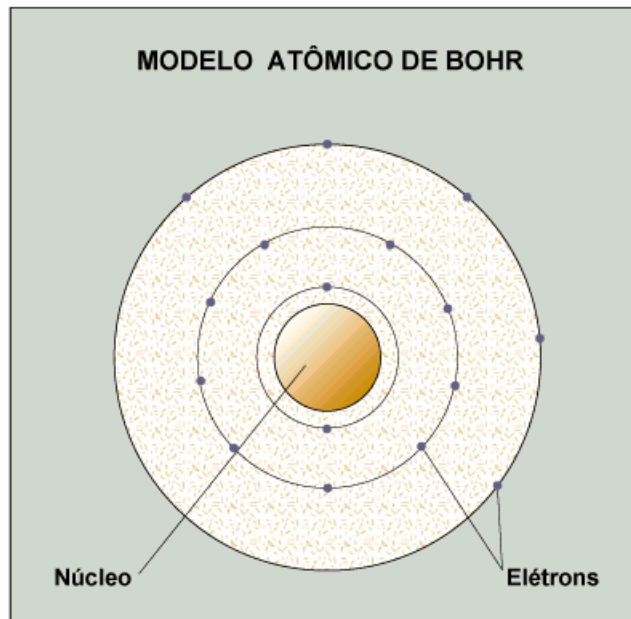


FIG. 3. 1 - Modelo atômico de Bohr.
 BARSA, 1999

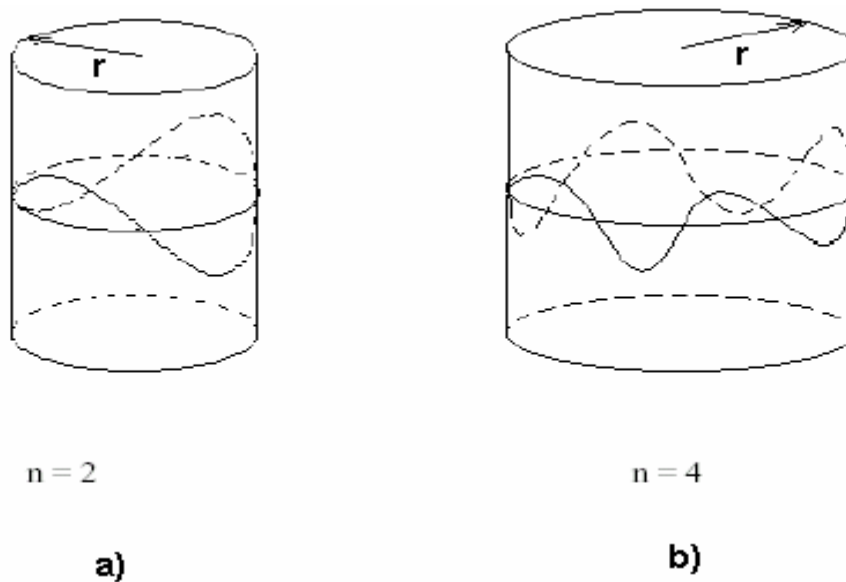


FIG. 3. 2 - Orbitais possíveis para um elétron. a) o comprimento da órbita equivale a dois comprimentos de onda do elétron ($2\pi r = 2\lambda$); b) o comprimento da órbita equivale a quatro vezes o comprimento de onda do elétron ($2\pi r = 4\lambda$).

NUSSBAUM, 1973

A energia de um elétron é a soma de sua energia cinética com a sua energia potencial eletrostática, que resulta numa energia cuja distribuição é discreta e pode ser esquematizada conforme o gráfico da FIG. 3.3, de acordo com os orbitais. Note que quanto mais externo o orbital, maior é a energia do elétron situado ali.

Este modelo é para um átomo isolado, sofrendo, portanto, a ação somente do seu núcleo. No entanto, quando um átomo passa a participar da formação de um cristal, onde a distância entre os átomos é relativamente pequena, os elétrons passam a ter interações com os átomos vizinhos, seja com as nuvens eletrônicas (forças de repulsão entre cargas de mesmo sinal), ou com os núcleos (forças de atração), modificando a configuração dos níveis de energia acima.

Os níveis de energia podem diminuir ou aumentar, de acordo com o tipo de estrutura cristalina formada e do tipo de ligação química.

O tipo de cristal formado interfere porque uma estrutura mais compacta tende a aumentar as forças de atração dos núcleos, o que faz diminuir o raio do orbital e, por conseqüência, a energia do elétron que se mantém nessa órbita. As ligações químicas, sejam elas covalentes ou metálicas, sofrem interferência dos “spins” dos elétrons que podem afetar a distribuição destes nos orbitais. Dois elétrons de mesmo “spin” (paralelos) tendem a criar entre si uma força de repulsão, aumentando o orbital, ao passo que elétrons de “spins” opostos (anti-paralelos) tendem a interagir e criar um orbital menor.

Assim sendo, os elétrons, quando situados numa rede cristalina, podem apresentar pequenas variações nos orbitais permitidos e, portanto, variações nas energias permitidas. Ou seja, os níveis de energia ficam divididos em alguns subníveis.

Em cálculos realizados para a formação da molécula do gás hidrogênio (H_2), que é a molécula mais simples, constituída de dois átomos de hidrogênio, mostrou-se que os elétrons podem assumir dois subníveis, um de energia maior que a original (para elétrons com spins paralelos) e outro com energia menor (elétrons de spins anti-paralelos). A FIG. 3.4 mostra a variação de energia de um orbital, à medida que dois átomos se aproximam para formar uma molécula.

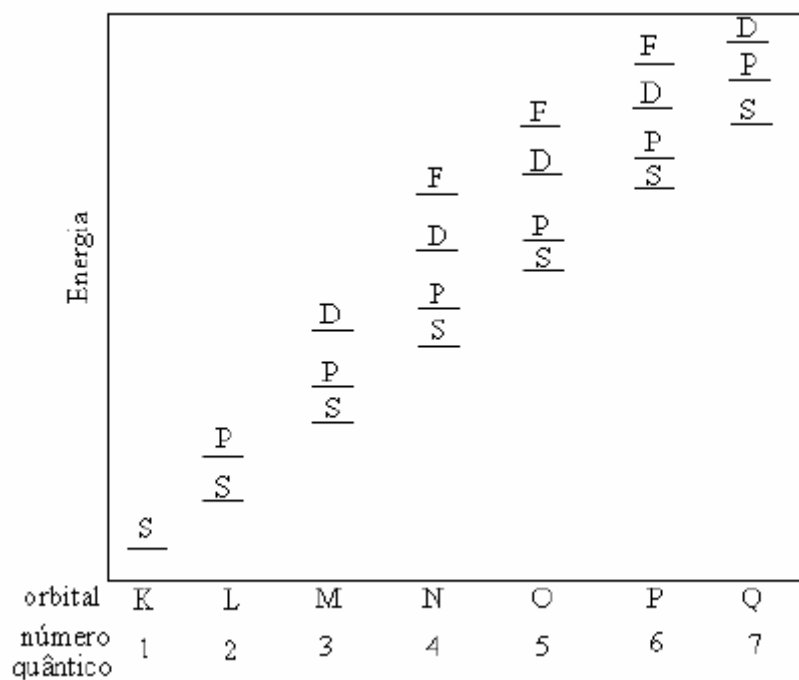


FIG. 3. 3 - Energia dos elétrons nos orbitais atômicos no modelo de Bohr.

RALLS, 1966

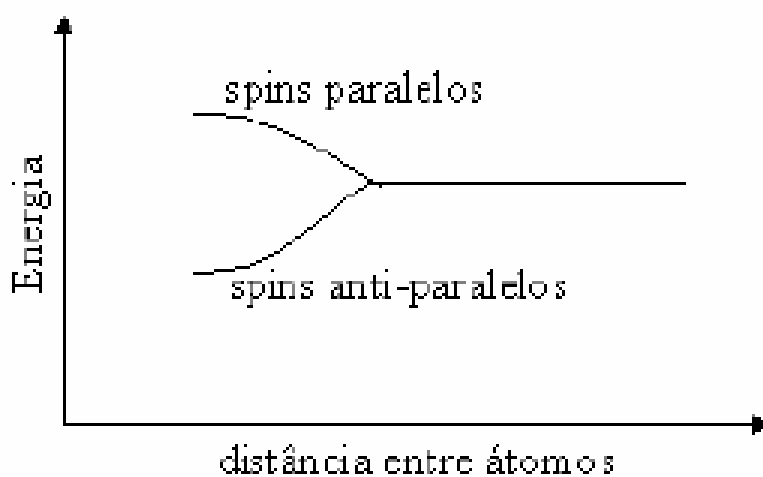


FIG. 3. 4 - Formação de subníveis eletrônicos na molécula de hidrogênio.

NUSSBAUM, 1973

Portanto se deduz que para um cristal sólido, onde há diversas interações entre elétrons e núcleos de vários átomos vizinhos, haverá também a formação de um número maior de subníveis eletrônicos. A FIG. 3.5 mostra o que acontece aos níveis de energia eletrônica à medida que se forma uma rede cristalina.

É importante notar que o eixo horizontal do gráfico representa a distância entre átomos e o valor a representa a distância interatômica do cristal (parâmetro de rede). Quando a distância entre átomos é grande (ou seja, o átomo está isolado, sofrendo interações somente do seu núcleo) os níveis de energia são bem definidos. À medida que os átomos se aproximam para formar o cristal, esses níveis se dividem em vários subníveis. Com isso, os elétrons não possuem mais níveis discretos de energia, mas pequenas regiões em torno desses níveis, que são as chamadas bandas de energia. A FIG. 3.6 ilustra o aparecimento dessas bandas.

O comportamento elétrico de um dado material depende diretamente da configuração das bandas de energia e do tamanho das bandas proibidas. Particularmente, este comportamento é determinado pelas bandas de valência e de condução.

A banda de valência é a última banda de energia ocupada por elétrons ligados. Leva este nome, pois é este orbital atômico que define a valência do elemento químico. A banda de condução é o próximo nível energético permitido, acima da banda de valência. Nesta região os elétrons são considerados elétrons livres podendo, portanto, se movimentar no material formando a corrente elétrica.

Para se analisar o comportamento elétrico do material deve-se verificar o posicionamento dessas duas bandas e da separação existente entre elas, definida como banda proibida. As demais bandas, de energias inferiores, não interferem diretamente no processo de condução elétrica.

Existem basicamente quatro configurações possíveis para as bandas de valência e condução, que são mostradas na FIG. 3.7.

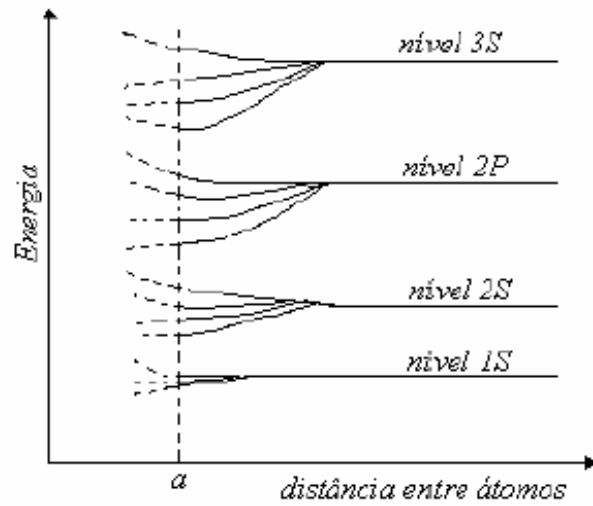


FIG. 3. 5 - Distribuição de níveis de energia para um cristal.
ALONSO & FINN, 1977

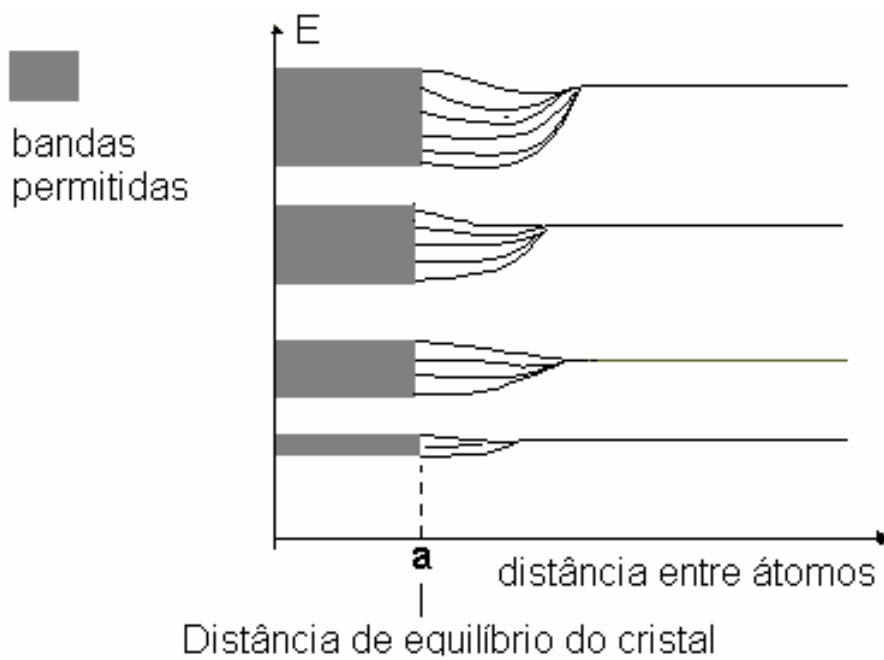


FIG. 3. 6 - Bandas de energia de um cristal.
ALONSO & FINN, 1977

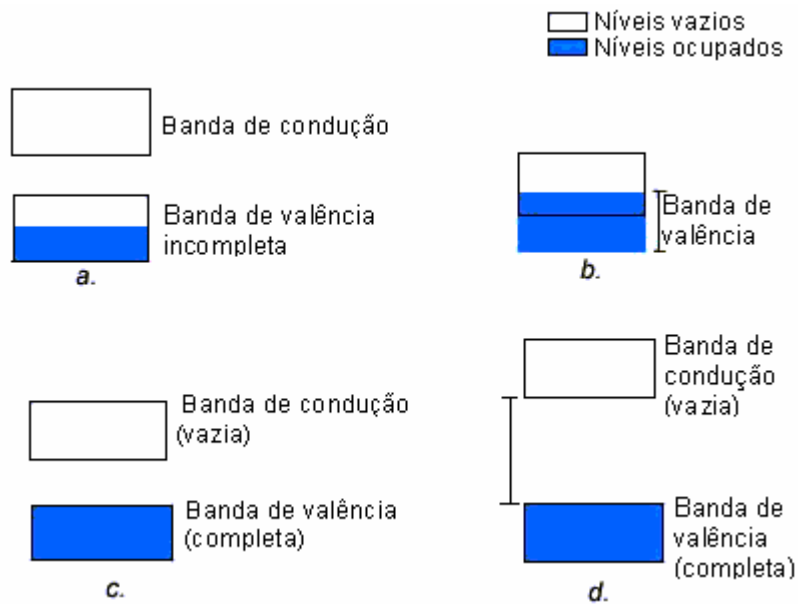


FIG. 3. 7 - Configurações das bandas de valência e condução.

ROSE, 1966

A configuração da FIG. 3.7.a refere-se à maioria dos elementos químicos, que são classificados na tabela periódica na região dos metais. Na prática, os átomos que têm a camada de valência incompleta tendem a perder facilmente esses elétrons para atingir o equilíbrio químico (oito elétrons no último orbital). Estes materiais são condutores, pois possuem elétrons livres em grande quantidade.

A FIG. 3.7.b refere-se a compostos moleculares onde a compactação da estrutura cristalina foi grande o suficiente para fazer entrelaçar as bandas de condução e de valência. Alguns elétrons de valência se situam também na banda de condução e, portanto, são elétrons livres, tornando o material condutor. Estão neste caso alguns compostos cerâmicos e polímeros condutores e alguns metais que possuem elétrons nos orbitais O e P.

As configurações das FIG. 3.7.c e 3.7.d são semelhantes, diferindo no tamanho da banda proibida. No caso da FIG 3.7.c, a banda proibida é pequena (da ordem de 1 eV) e os elétrons saltam para a banda de condução com relativa facilidade. A rigor, a banda de condução só estará vazia à temperatura de 0 K, no chamado estado fundamental. As temperaturas mais altas fornecem energia suficiente para os elétrons saltarem para a banda de condução. Estes são os chamados semicondutores. Os principais semicondutores são o silício e o germânio (de valência IV, fazendo quatro ligações covalentes com outros quatro átomos, como o

diamante) e compostos como o CdTe e o CdS, chamados de semicondutores II-VI, por serem formados por um elemento de valência II e outro de valência VI.

A outra configuração (3.7.d) refere-se aos materiais isolantes. A banda proibida grande (compreendida no intervalo de 2 a 10 eV) impede que os elétrons saltem para a banda de condução. Somente campos elétricos altos podem remover os elétrons da banda de valência, quando ocorre a ruptura do isolante.

3.2 EFEITO FOTOVOLTAICO

Os materiais classificados como semicondutores se caracterizam por apresentar, à temperatura ambiente, uma resistividade intermediária entre a dos metais e a dos isolantes. A temperaturas próximas do zero absoluto, estes materiais se comportam como isolantes, ou seja, pela teoria de bandas apresentada na seção 3.1, a banda de valência se encontra totalmente preenchida por elétrons e a banda de condução, que é responsável pelas propriedades de condução elétrica no material, totalmente vazia.

Uma propriedade fundamental para as células fotovoltaicas é a possibilidade de fótons, na faixa do visível, com energia superior à energia da banda proibida do material semicondutor, excitarem elétrons para a banda de condução. Pode-se observar este efeito em semicondutores puros (intrínsecos), o que não garante por si só o funcionamento de células fotovoltaicas. Para isso é necessária uma estrutura adequada para que os elétrons gerem uma corrente útil.

Um processo que pode ser utilizado para construção de células solares é a dopagem do silício (Si). O Si é um elemento químico pertencente ao grupo do carbono (C) que foi isolado pela primeira vez pelo sueco Jöns Jacob Berzelius em 1824, e é amplamente utilizado em dispositivos eletrônicos. A FIG. 3.8 ilustra uma rede de átomos de Si com dopantes de fósforo (P) e de boro (B).

A estrutura construída a partir do processo de dopagem do Si é a seguinte: se introduzirmos, por exemplo, neste material puro átomos de B (trivalente) em uma metade e de P (pentavalente) na outra, será formado o que se chama de junção pn,

conforme mostra a FIG. 3.9a. O que ocorre nesta junção é que, devido ao gradiente de concentração, elétrons livres do lado n passam para o lado p e buracos do lado p passam para o lado n. Devido à grande recombinação entre elétrons e buracos nas vizinhanças da junção, forma-se uma região desprovida de cargas livres, chamada de região de depleção. Nesta região, só existem cargas fixas, que são os dopantes ionizados: íons negativos do lado p e íons positivos do lado n. Estas cargas fixas dão origem a um campo elétrico permanente que dificulta a passagem de mais elétrons do lado n para o lado p; este processo alcança um equilíbrio quando o campo elétrico forma uma barreira capaz de impedir o movimento das cargas livres. A FIG. 3.9b mostra a variação do campo elétrico na direção perpendicular à junção pn.

Se uma junção pn, como a da FIG. 3.9a, for exposta a fótons com energia superior ou igual a da banda proibida do semiconductor, ocorrerá a geração de par elétron-buraco; se isto ocorrer na região onde o campo elétrico é diferente de zero, as cargas serão separadas e aceleradas, gerando assim, uma diferença de potencial (ddp) nos terminais da junção. Este processo de conversão da luz em ddp chama-se Efeito Fotovoltaico. Se as extremidades do dispositivo forem conectadas a uma carga externa, haverá uma circulação de elétrons caracterizando assim o funcionamento de células fotovoltaicas.

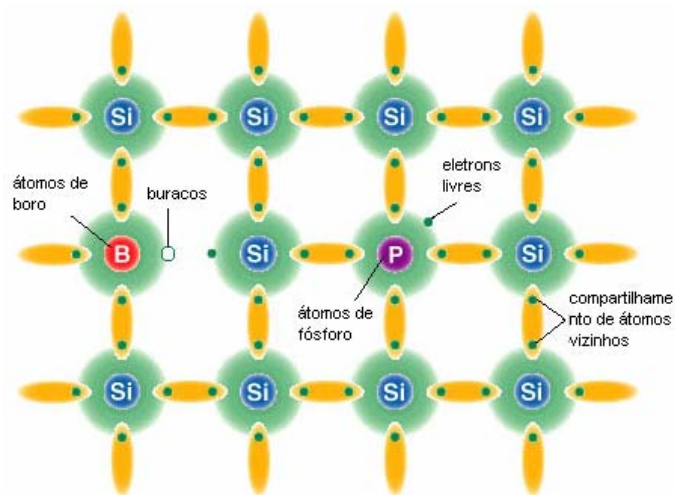


FIG. 3. 8 – Ligações covalentes no Si com átomos dopantes de fósforo e boro.

<http://ACRE.murdoch.edu>

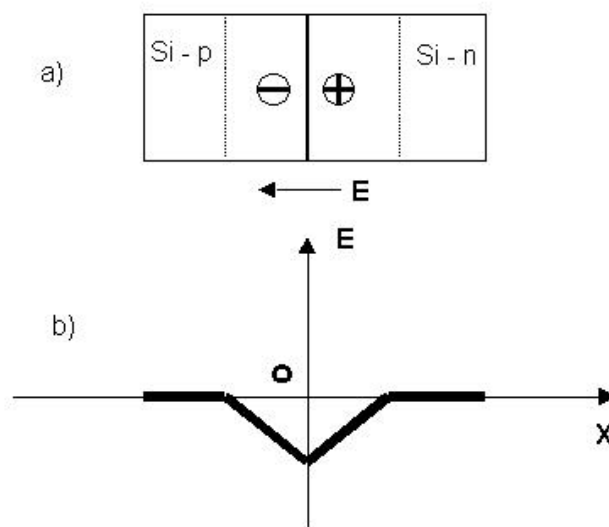


FIG. 3. 9 - Junção pn: (a) Região onde ocorre acúmulo de cargas; (b) Campo elétrico resultante da transferência de cargas através da junção pn.

SZE, 1969

3.3 O FENÔMENO DA ABSORÇÃO ÓPTICA

Quando um feixe de radiação eletromagnética passa através de um material, devido à reflexão e absorção, há atenuação desta radiação. Supomos que a fração de energia refletida na superfície do material seja R (refletância), que é a razão entre a intensidade refletida e a intensidade incidente. Se a intensidade da luz incidente é I_o e a refletida I_R , então,

$$R = \frac{I_R}{I_o} \quad (3.4)$$

A variação de R com a frequência, $R(\nu)$, ou com o comprimento de onda, $R(\lambda)$, é denominada espectro de reflexão.

A FIG. 3.10 mostra a atenuação da intensidade do feixe luminoso que atravessa um material de espessura dx . Neste caso, devido à absorção de luz no filme, a intensidade de radiação se reduz a magnitude $I_o - dI_o$.

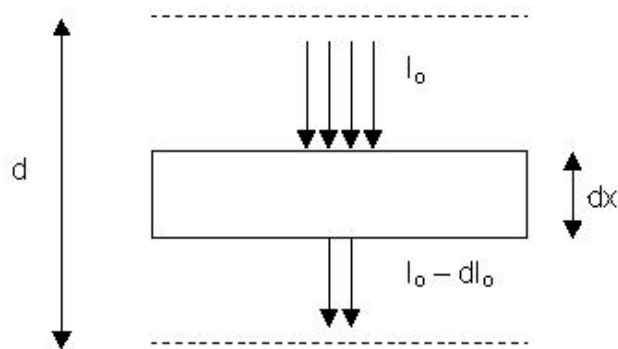


FIG. 3. 10 - Redução da intensidade luminosa de um feixe que passa através de um material de espessura dx .

A quantidade de energia absorvida, dl_0 , é proporcional à quantidade de energia incidente no filme e à espessura do filme absorvedor (ROSE, 1966):

$$dl_0 = -\alpha \cdot I_0 \cdot dx \quad (3.5)$$

O coeficiente de proporcionalidade α , que expressa a quantidade de energia absorvida do feixe por um elemento de espessura dx , se chama coeficiente de absorção.

Integrando a equação 3.5 sem levar em conta a reflexão, temos:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (3.6)$$

A EQ. 3.6 é conhecida como lei de Lambert, que representa a atenuação da onda no meio. A constante α é uma característica do meio absorvedor e depende do comprimento de onda da radiação incidente. A variação do coeficiente de absorção com a frequência, $\alpha(\nu)$, ou com o comprimento de onda, $\alpha(\lambda)$, se chama espectro de absorção da substância.

A absorção de radiação nos semicondutores pode estar vinculada com o estado energético dos elétrons, assim como com a variação de energia vibracional dos átomos da rede. Desta forma, existem cinco tipos fundamentais de absorção óptica (BUBE, 1960; SHALIMOVA, 1975):

1. Excitação devido a vibrações da rede cristalina (fônons);
2. Criação de éxcitons;
3. Excitação de elétrons e vacâncias dentro da banda permitida;
4. Excitação de elétrons através da banda proibida (da banda de valência à banda de condução) ou absorção intrínseca;
5. Excitação de elétrons e buracos livres de uma banda a outra de mesma espécie.

3.3.1 COEFICIENTE DE ABSORÇÃO

Pela lei de Lambert, podemos avaliar a perda de energia da onda que atravessa um determinado material. Essa perda é traduzida em termos do coeficiente de absorção, α . Para determinarmos essa nova variável é necessário termos conhecimento da transmitância, T , que o meio proporciona à onda. A transmitância T é obtida pela razão da intensidade da radiação transmitida pela radiação incidente, EQ. 3.7.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.7)$$

A absorção da radiação eletromagnética no material, absorbância (A), é definida como sendo o logaritmo do inverso da transmitância,

$$A = \log(1/T) \quad (3.8)$$

A FIG. 3.11 mostra a absorção de um feixe luminoso em um meio absorvedor de espessura d . A intensidade da radiação que é transmitida pelo material é dada pela seguinte expressão:

$$I = (1-R).(1-R).I_0.e^{(-\alpha d)} \quad (3.9)$$

Seja o comportamento de um feixe luminoso que passa através de um filme de espessura d_f depositado sobre um substrato de espessura d_s , como mostra a FIG. 3.12. Podemos observar que as reflexões internas e da interface filme substrato foram ignoradas a fim de facilitar o desenvolvimento matemático.

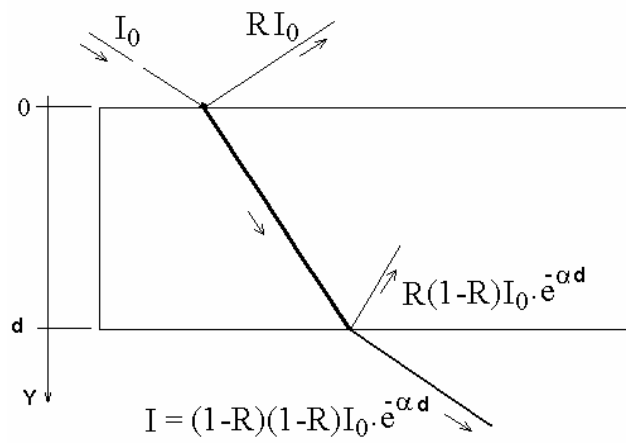


FIG. 3. 11 - Absorção óptica em um meio absorvedor.

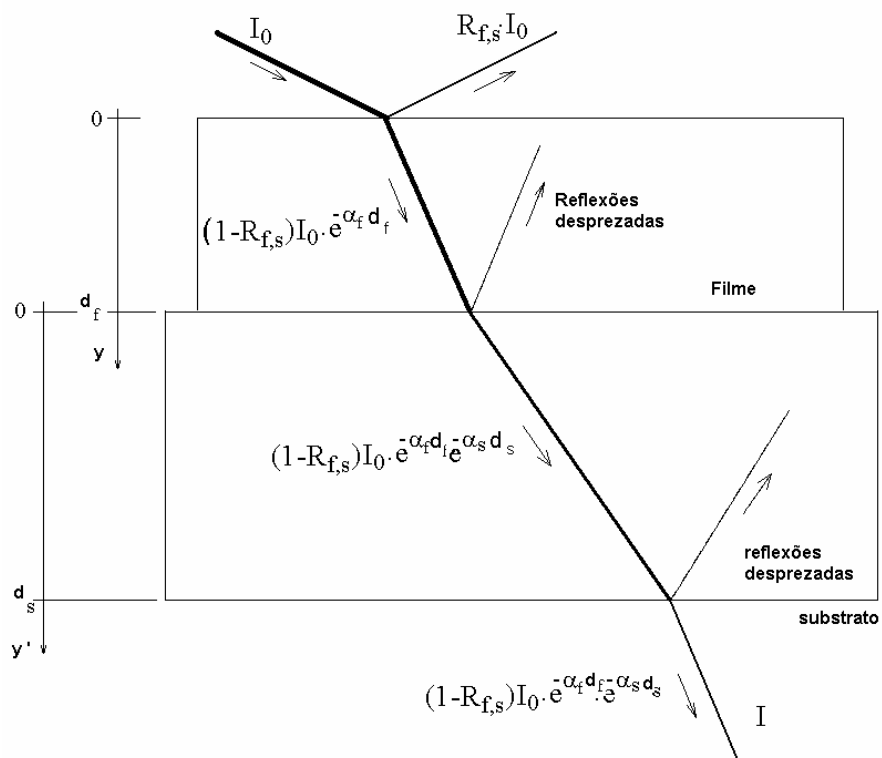


FIG. 3. 12 - Absorção óptica numa estrutura filme-substrato.

A transmitância da estrutura filme-substrato é dada pela equação:

$$T_{fs} = (1 - R_{fs})e^{-\alpha_f d_f} e^{-\alpha_s d_s} \quad (3.10)$$

α_f = coeficiente de absorção do filme

R_{fs} = refletância do filme-substrato

α_s = coeficiente de absorção do substrato

Sabendo-se que a transmitância do substrato é dada pela relação:

$$T_s = (1 - R_s)e^{-\alpha_s d_s} \quad (3.11)$$

onde R_s é a refletância do substrato. Pode-se assim obter o coeficiente de absorção do filme,

$$\alpha_f = -\frac{1}{d_f} \ln \left[\frac{(1 - R_s)T_{fs}}{(1 - R_{fs})T_s} \right] \quad (3.12)$$

A região de absorção dos espectros de transmitância e refletância é de particular importância no cálculo das propriedades de absorção, como coeficiente de absorção e banda proibida.

A outra região de interesse nos espectros de transmitância e refletância é a região de transparência. Nesta região, dependendo da espessura e da qualidade do filme fino, pode-se verificar oscilações nestes espectros devido às interferências construtivas e destrutivas dos raios sobrepostos no interior da camada e que formam os feixes refletidos e transmitidos.

Considere que na FIG. 3.12 o filme a ser caracterizado é plano e que tanto o filme quanto o substrato são transparentes na região de interesse. Considere ainda que o feixe de intensidade I_0 incide perpendicularmente sobre o filme. Levando em conta as reflexões internas, pode-se mostrar que a transmitância do conjunto filme-substrato é dada pela EQ. 3.13 (HEAVENS, 1965):

$$T = \frac{I}{I_o} = C_1 C_2 \left[\frac{1}{(C_1 + C_2 - C_1 C_2)} \right] \quad (3.13)$$

onde:

$$C_1 = \frac{8r_o r_f^2 r_s}{(r_o^2 + r_f^2)(r_f^2 + r_s^2) + 4r_o r_f^2 r_s + (r_o^2 - r_f^2)(r_f^2 - r_s^2) \cos\left(\frac{2\pi r_f d_f}{\lambda}\right)} \quad (3.14)$$

$$C_2 = \frac{4r_o r_s}{(r_o + r_s)^2} \quad (3.15)$$

r_o = índice de refração do ar

r_s = índice de refração do substrato

r_f = índice de refração do filme

d_f = espessura do filme

A EQ. 3.14 mostra, através da co-senóide, que o espectro de transmitância apresentará máximos e mínimos periódicos em função do comprimento de onda, λ .

GOODMAN, 1978, utilizou a EQ. 3.13 para apresentar um método simples para obter o valor aproximado do índice de refração e da espessura de uma camada transparente depositada sobre um substrato transparente a partir dos máximos e mínimos de interferência. Para $r_o < r_f$ e $r_s < r_f$, o valor de r_f é dado por:

$$r_f = \left\{ \frac{-\left(r_o^2 + r_s^2\right)\left(1 - 2\delta_{T_2}\right) + \left[\left(r_o^2 + r_s^2\right)^2\left(1 - 2\delta_{T_2}\right)^2 - 4r_o^2 r_s^2\right]^{\frac{1}{2}}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3.16)$$

onde $\delta_{T_2} = T_{\text{máx}}/T_{\text{mín}}$, ou seja, é a razão entre o máximo e o mínimo de transmitância de dois extremos sucessivos. Assim, o índice de refração do filme pode ser determinado a partir da EQ. 3.16 simplesmente medindo-se δ_{T_2} no espectro de transmitância.

3.3.2 ABSORÇÃO INTRÍNSECA

Se um semicondutor absorve um quantum de energia, um elétron da banda de valência adquire uma energia suplementar, que é superior ou igual à largura da banda proibida. Tal absorção se denomina intrínseca ou fundamental. Existem duas formas pelas quais a absorção intrínseca pode ocorrer: transição direta e transição indireta.

3.3.3 TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

A banda proibida dos semicondutores pode ser classificada de acordo com a configuração das transições eletrônicas de bandas como mostra a FIG. 3.13. Estas transições se dividem em dois tipos fundamentais: transição vertical (direta) e transição indireta. No primeiro caso, a energia mínima da banda de condução, caracterizada pelo vetor de onda \mathbf{K}_{\min} , e a energia máxima da banda de valência, determinada pelo vetor de onda \mathbf{K}_{\max} , estão dispostos na mesma posição ($K=0$) da zona de Brillouin. Em outras palavras, $\mathbf{K}_{\min} = \mathbf{K}_{\max}$. Na segunda modalidade de transição, os extremos da banda de condução e da banda de valência ocorrem para distintos valores de \mathbf{K} , de maneira que neste caso $\mathbf{K}_{\min} \neq \mathbf{K}_{\max}$. Um efeito decorrente da conservação de energia é a emissão de um fônon pela rede cristalina.

A variação do coeficiente de absorção com a energia do fóton incidente é dada pela EQ. 3.17 onde n tem valor igual a $\frac{1}{2}$, para transições diretas, e 2, para o caso de transições indiretas, A é uma constante e E_g é a energia da banda proibida (BUBE, 1960).

$$\alpha \cdot h \cdot \nu = A \cdot (h \cdot \nu - E_g)^n \quad (3.17)$$

Portanto, no caso de transições diretas, o valor da banda proibida (E_g) pode ser obtido através de um gráfico $(\alpha \cdot \nu \cdot h)^2$ versus $\nu \cdot h$, onde o valor da banda proibida é obtido pela intersecção da região linear com o eixo das energias.

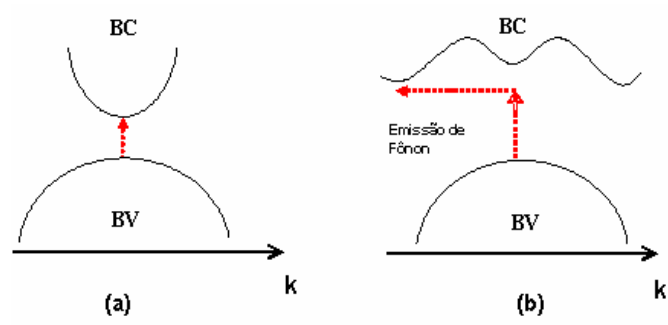


FIG. 3. 13 - Transições eletrônicas entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC): (a) direta; (b) indireta (b).

KITTEL, 1978

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 CONTEXTO HISTÓRICO

Edmond Becquerel, físico francês, em 1839, foi o primeiro a observar e descrever o efeito fotovoltaico quando realizava experiências com uma célula eletrolítica composta de dois eletrodos metálicos inseridos em uma solução condutora. A geração de energia aumentava quando a célula era exposta à ação da luz. O efeito da interação da luz com a matéria em sólidos foi observado graças aos estudos de Willoughby Smith que descobriu a fotocondutividade do selênio em 1873. Mais tarde, W. G. Adam & R. E. Day observaram o efeito fotovoltaico no selênio sólido em 1877.

No início dos anos 50, se implantou a técnica Czochralski (CZ), (FAHRENBRUCH, 1983) descoberta por um cientista polonês em 1918, que permitiu a obtenção do silício cristalino puro. Esta técnica permitiu o desenvolvimento dos semicondutores e, no ano de 1954, os pesquisadores dos laboratórios Bell Telephone (Murray Hill, D.M. Chapin, C. S. Fuller e G. L. Pearson) obtiveram pelo método CZ uma célula fotovoltaica de silício de eficiência de 6% (GOETZBERGER, 2002). No final dos anos 50 a Agência Espacial Norte Americana (NASA) utilizou esta tecnologia na U.S. Vanguard para alimentar uma pequena estação de rádio do satélite artificial norte americano (ILLES, 2001).

Na década de 60, a opção de energia solar foi considerada como uma alternativa aos problemas que surgiram como consequência do abastecimento e do aumento do preço do petróleo. Assim os cientistas se empenharam na implantação de coletores planos (para aquecer água) e no aumento da produção de painéis fotovoltaicos. Outro fato importante foi a criação da “Federal Photovoltaic Utilization Program” nos Estados Unidos como consequência da crise de petróleo em 1973. Mediante este programa foram instalados milhares de sistemas fotovoltaicos, a maioria deles funcionando até os dias atuais.

4.2 TECNOLOGIA DE CÉLULAS SOLARES

Esforços têm sido realizados para o aumento da eficiência de conversão e para pesquisa de novos materiais e estruturas para células solares. Células fotovoltaicas de silício cristalino são usuais em aplicações remotas. As células de silício amorfo são utilizadas em dispositivos eletrônicos, tais como relógios e calculadoras. A pesquisa de outros materiais semicondutores na forma de filmes finos tais como CdTe e CuInSe_2 é considerada uma alternativa no aumento do desempenho destes dispositivos. Nos últimos 20 anos diversas tecnologias têm sido desenvolvidas nos laboratórios dos Estados Unidos, Japão e Comunidade Européia a fim de tornar a conversão fotovoltaica acessível e eficiente frente a outros meios de produção de energia. O diagrama da FIG. 4.1 mostra a classificação das tecnologias de células solares desenvolvidas. Espera-se que a maioria de novas tecnologias emergentes sejam provavelmente, baseadas em torno da tecnologia de filmes finos, incluindo células de CdTe, CIS e células de junções múltiplas de Si amorfo.



FIG. 4. 1 - Tecnologias de células solares.

MURTHY, 1997

4.3 Telureto de cádmio (CdTe)

Filmes finos semicondutores formados pelos calcogenetos de cádmio, CdX (X=S, Se, ou Te), são ótimas opções para aplicações em células solares (NEVILLE, 1978).

A primeira sugestão do CdTe como material fotovoltaico foi feita por Rappaport (KAZMERSKI, 1997), baseado em suas previsões da banda proibida ótima para condições solares.

O CdTe, tem a vantagem de possuir a energia banda proibida localizada próximo ao máximo de energia de irradiação solar, levando-o a ter máxima eficiência quântica teórica, sendo esse um dos critérios usados para a escolha de materiais promissores para aplicações em células solares. Uma outra vantagem é que este material pode ser crescido tanto tipo-n como tipo-p, dependendo dos parâmetros de crescimento do filme (ROMEO, 1979). Após o processo de deposição, o filme de CdTe se mostra como um semicondutor resistivo e com alta concentração de defeitos (CORREGIDOR, 2002; SEBASTIAN, 1992). Características como essas possivelmente levaram células constituídas de homojunções CdTe-n / CdTe-p a demonstrar baixa eficiência, em torno de 4%, na década de 60 (ZANIO, 1978).

O aumento desta eficiência foi possível pelo uso de heterojunções de filmes de $\text{Cu}_{2-x}\text{Te} - \text{p}/\text{CdTe} - \text{n}$ sugerida por Cuzano e colaboradores em 1963 que obtiveram uma eficiência do dispositivo de 5,1% para uma intensidade de radiação da luz solar de $87 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (ZANIO, 1978).

O aparecimento da primeira estrutura CdS/CdTe como dispositivo de filme fino fotovoltaico surgiu em 1972 e tem como autores Bonnet e Rabinhorst, que obtiveram eficiência entre 5% e 6% depositando CdS por CVD em filmes de CdTe (FAHRENBRUCH, 1983).

Um salto significativo na eficiência de células solares ocorreu no início dos anos 80 através do desenvolvimento da técnica de deposição via transporte de vapor a pequenas distâncias (CSV) em que Tyan produziu estruturas de filmes finos de CdTe:Au (tipo p)/CdS (tipo n) em substratos de ITO/vidro. A presença de uma pequena pressão parcial de oxigênio (O_2) e uma temperatura ótima de substrato de $590 \text{ }^\circ\text{C} - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ durante a deposição foram condições necessárias na obtenção de

eficiência de 8,9%. Neste período, Chu e colaboradores desenvolviam a técnica de CSS na produção de células solares de CdTe apresentando aumento da eficiência de 10% a 13% (KAZMERSKI, 1997).

Em 1992 Ferekides e Britt do National Renewable Energy Laboratory (NREL/USA) obtiveram pela deposição de CdTe em vidro borossilicato através da técnica de CSS eficiência de 15,8%. Estas células de alta eficiência são tratadas termicamente em atmosfera de CdCl_2 em altas temperaturas ($\sim 400^\circ\text{C}$) após a deposição do filme de CdTe. Os efeitos deste tratamento são crescimento de grão, densificação e redução na densidade de defeitos no interior da banda proibida (LIMA, 2000).

Com o desenvolvimento de novos materiais e métodos, associados ao tratamento com CdCl_2 , foi possível construir novas estruturas de dispositivos fotovoltaicos de CdTe. Em 2001, outro grupo do NREL, Wu e colaboradores desenvolveram uma estrutura denominada $\text{CTO}(\text{Cd}_2\text{SnO}_4)/\text{ZTO}(\text{Zn}_2\text{SnO}_4)/\text{CdS}/\text{CdTe}$, onde o CTO e ZTO são respectivamente, a camada transparente condutora e a camada resistiva intermediária (buffer layer), ambas produzidas por pulverização catódica. Após o crescimento, os filmes de CTO são tratados termicamente em temperaturas de 580 a 660 $^\circ\text{C}$ sob atmosfera de CdS/Ar durante 10 a 20 minutos. Os filmes de CdS e CdTe foram depositados por banho químico (CBD) e CSS, respectivamente, e posteriormente tratados com CdCl_2 . Com o novo dispositivo, foi possível alcançar eficiência de 16,5%.

4.4 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

Diversas técnicas têm sido usadas para depositar filmes finos, embora algumas em particular tenham demonstrado serem mais adequadas, pelas propriedades dos filmes obtidos e pela possibilidade de variação de parâmetros que fornecem.

Em termos genéricos, as técnicas de deposição de filmes finos classificam-se em duas grandes modalidades: deposição química a vapor, CVD, e deposição física a vapor, PVD. De acordo com OHRING, 1992, processos híbridos de deposição

podem também ser utilizados na obtenção de filmes finos, tais como: Evaporação Reativa Ativada (ERA) e Revestimento Iônico (RI).

No primeiro caso, CVD, as moléculas do gás que contêm o elemento semiconductor são decompostas através de reações químicas correspondentes, podendo tal decomposição ser assegurada por processos diferentes como, por exemplo, CVD - Metalorgânico (MOCVD) (OHRING, 1992).

No segundo caso, PVD, o material a ser depositado está disponível na sua forma sólida, cuja extração não envolve nenhuma reação química. Tais processos podem ser realizados com técnicas como bombardeamento eletrônico (Canhão de Elétrons) ou iônico (Pulverização Catódica (VOSSEN, 1978)), ou Evaporação Térmica (SURYANARAYANAN, 1978).

Em suma, os fatores que distinguem o processo PVD do CVD são:

1. Processo de transporte de partículas realizado em ambiente no qual a pressão é necessariamente menor que a pressão atmosférica;
2. Ausência de reações químicas que envolvem o composto a ser depositado;
3. Mecanismos físicos de evaporação: evaporação dos compostos por processo resistivo (efeito Joule) e por choque de partículas (transferência de momento).

4.5 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE CdTe

Podemos destacar dentre as diversas técnicas de produção de filmes finos de CdTe, a ETRV.

A ETRV é uma das mais comuns técnicas de deposição de filmes finos. Ela consiste da evaporação do material sólido pelo aquecimento a temperaturas altas e da condensação deste material em camadas num substrato para formar o filme. Como o próprio nome diz, o aquecimento é provocado pela passagem de uma corrente elétrica através de um filamento (geralmente na forma de um cesto, barquinha ou cadinho) que possui resistência elétrica finita. A escolha do material

deste filamento é ditada pela temperatura de evaporação do evaporante e pela necessidade de ser inerte às propriedades químicas do evaporante.

A taxa de deposição é um parâmetro importante na deposição dos filmes finos, pois indica a quantidade de material depositado durante um determinado intervalo de tempo, podendo assim influenciar todas as propriedades do filme. Outros parâmetros de processamento importantes na técnica de ETRV são a distância fonte-substrato, a temperatura do substrato e a pressão do sistema. A influência destes parâmetros nas propriedades dos filmes de CdTe é freqüentemente investigada. A revisão a seguir mostra os valores típicos destes parâmetros.

MC CANDLESS e colaboradores, 2001, depositaram filmes de CdTe por ETRV em substratos de CdS/vidro (Corning 7059) aquecidos a 250 °C utilizando para isso, taxa de deposição de 30 Å/s.

DUKE e colaboradores, 1996, depositaram filmes de CdTe por ETRV em substratos de vidro cobertos com CdS, à pressão base de 10^{-6} torr, utilizando taxa de deposição de 10 Å/s. A espessura dos filmes era em torno de 5000 Å e os substratos eram aquecidos na faixa de 200 a 350 °C.

BASTOS, 1991, cresceu filmes finos de CdTe por co-evaporação (CE) usando fontes independentes de cádmio (Cd) e telúrio (Te) utilizando para isso cadinhos de grafite de alta pureza evitando contaminação do mesmo com os materiais a serem evaporados. Os materiais foram aquecidos a temperaturas de 170 °C e 350 °C, respectivamente, sob uma pressão base de 4×10^{-7} torr.

MOUTINHO e colaboradores, 1998, depositaram filmes finos de CdTe através da técnica ETRV em substratos de CdS/ITO/vidro e ITO/Vidro, aquecidos a 250 °C. A taxa de deposição era 3,3 Å /s e a pressão era 10^{-5} torr.

4.6 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS FILMES DE CdTe

4.6.1 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Pode-se encontrar dois tipos de estrutura para o cristal de CdTe: esfalerita, de estrutura cúbica de face centrada de grupo espacial (SG) F43m, e wurtzita, de estrutura hexagonal compacta de grupo espacial (SG) P6₃mc (NAG, 1980). A primeira é a forma mais estável do cristal de CdTe que apresenta parâmetro de rede, de acordo com o Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), igual a 6,481 Å . A FIG. 4.2 ilustra a estrutura esfalerita do CdTe. A estrutura wurtzita, FIG. 4.3, foi observada em filmes depositados por diversas técnicas de deposição (PATIL, 2001; SUZUKI, 1986). Os parâmetros de rede são $a = 4,57 \text{ \AA}$ e $c = 7,47 \text{ \AA}$ (NAG, 1980).

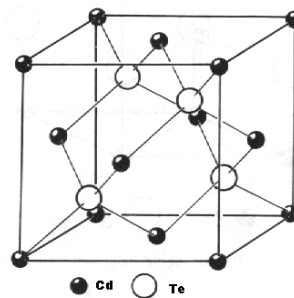


FIG. 4. 2 - Estrutura cúbica de face centrada tipo esfalerita (blenda de zinco) do CdTe.

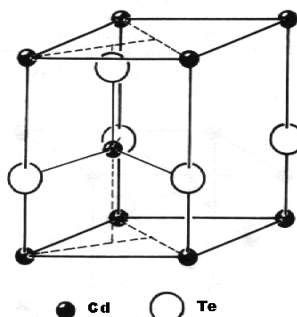


FIG. 4. 3 - Célula unitária hexagonal compacta tipo wurtzita do CdTe.

4.6.2 MORFOLOGIA E MICROESTRUTURA

A microestrutura e morfologia dos filmes de CdTe afetam a qualidade dos dispositivos optoeletrônicos. As variações ocorridas no tamanho e morfologia dos grãos são intensamente estudadas e tidas como os principais responsáveis pela eficiência das células solares (LEE, 2001).

Filmes de CdTe depositados por ETRV em substratos de CdS crescidos por CBD e ETRV mostram sensíveis diferenças no tamanho de grão. Os filmes de CdTe depositados em CdS crescido por CBD possuem tamanho de grão cerca de 5 a 10 vezes maior que os filmes depositados em CdS crescido por ETRV (ROMEU, 2000). Efeito semelhante foi observado em filmes de CdTe depositados por CSS em substratos de CdS crescidos por CBD e “Screen Printing” (SP). O tamanho de grão (10 μm) dos filmes de CdTe sobre CdS crescido por SP é uma ordem de grandeza maior que o de CdTe sobre CdS depositado por CBD (AHN, 1998).

Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução realizadas em estruturas de células solares, vidro/ITO/CdS/CdTe/contato traseiro, produzidas por CSS pela ANTEC, em sua secção transversal indicam que a ‘boa’ célula é constituída de camadas compactas com grãos de tamanhos da ordem da espessura do filme de CdTe. Por outro lado, uma célula ‘ruim’ é caracterizada por um número muito grande de grãos com vazios entre eles. O aparecimento destes defeitos é decorrente da utilização de uma temperatura não ótima do substrato durante o crescimento do filme, o que afeta os mecanismos de nucleação dos grãos (FRITSCHÉ, 2001).

As mudanças microestruturais de filmes de CdTe crescidos por ETRV foram estudadas por Chapman e colaboradores, 2002, que utilizaram processos de recozimento em ar e em atmosfera de CdCl_2 em filmes depositados a diferentes taxas de deposição, 10 a 60 Å/s , em estruturas de vidro/ SnO_2 /CdS. Devido às altas taxas de deposição, os filmes se caracterizaram pela presença de um excesso de telúrio, mas o processo de recozimento ocasionou a evaporação deste excesso.

MYERS e colaboradores, 1981, depositaram filmes de CdTe através da sublimação do composto CdTe, de alta pureza, sob condições de alto vácuo

($\sim 10^{-6}$ torr), em substratos de quartzo aquecidos a 150 °C, 250 °C e 350 °C. Através de análises de difração de raios X (DRX) eles encontraram misturas das fases cúbica e hexagonal nas amostras e sugeriram que a mistura de fases num mesmo material estaria relacionada à mudança na razão Cd/Te₂ do vapor durante o processo de crescimento do filme. As fases cúbica e hexagonal são também muitas vezes encontradas na região de interface dos filmes de CdTe e CdS, compreendida pelas composições CdS_xTe_{1-x}, na região do CdTe, e CdTe_xS_{1-x}, na região do CdS (LANE, 2000).

Estudos de DRX realizados por SATHYAMOORTHY e colaboradores, 2002, sobre os efeitos da temperatura dos substratos nas propriedades estruturais de filmes de CdTe, depositados por ETRV, em substratos de vidro sob pressão base de 2×10^{-5} torr, mostraram que filmes depositados à temperatura de 100 °C apresentam orientação preferencial nas direções (1 1 1) e (2 2 0). Na posição $2\theta = 27,8^\circ$ do difratograma há o aparecimento de um pico que sugere a formação de fase livre de telúrio. Por outro lado, os picos (1 1 1), (2 2 0) e (3 1 1), referentes ao CdTe, foram observados para filmes crescidos em substratos aquecidos a 200 °C. A falta do pico de telúrio para filmes crescidos a essa temperatura indica um processo de re-evaporação do elemento levando à formação de CdTe estequiométrico. A direção (1 1 1) é a direção preferencial de orientação dos cristais de CdTe que é freqüentemente encontrada por outros autores em filmes de CdTe depositados à temperatura ambiente em diversas técnicas de deposição (SETO, 2001; ALVAREZ-FREGOSO, 1995; HERNANDEZ-CONTRERAS, 2002).

A TAB. 4.1 mostra a variação do parâmetro de rede, *a*, em função da temperatura do substrato obtida por SATHYAMOORTHY e colaboradores, 2002, que depositaram filmes de CdTe em substratos de vidro por ETRV em uma câmara BALZERS.

Uma evolução do padrão de difração para filmes de CdTe com espessuras entre 1.126 Å a 11.150 Å, depositados por ETRV à temperatura de 150 °C, é mostrada por EL-KADRY e colaboradores, 1996. Eles observaram um aumento da intensidade do pico (1 1 1) com o aumento da espessura dos filmes e o aparecimento dos picos (2 0 0), (3 1 1) e (5 1 1) nos filmes de espessura equivalente a 11.150 Å. Uma perda de textura nos filmes de CdTe com o aumento da temperatura do substrato foi

observada por ROMEU e colaboradores, 2000, que depositaram filmes de CdTe em substratos de CdS aquecidos a 150 °C e 300 °C.

Utilizando substratos de vidro tipo Corning 7059, LEE e colaboradores, 2001, depositaram filmes de CdTe com taxa de deposição de 83 Å/s em uma câmara de vácuo sob pressão base de 5×10^{-5} torr. Os substratos foram aquecidos a temperaturas de 150 °C, 200 °C e 300 °C. Os filmes depositados a 150 °C foram observados em sua seção transversal e apresentaram microestrutura fibrosa de acordo com a direção de crescimento, $\langle 111 \rangle$, indicada pelo espectro de DRX. Com o aumento da temperatura de crescimento, o diâmetro das fibras aumentou formando grandes estruturas colunares.

TAB. 4. 1 - Efeito da temperatura do substrato nos parâmetros estruturais dos filmes de CdTe.

Amostra	Distância interplanar (d)	h k l	"a" (Å)
Pó de CdTe	3,749	1 1 1	6,494
Filme de CdTe depositado a 100 °C	3,749	1 1 1	6,494
Filme de CdTe depositado a 300 °C	3,762	1 1 1	6,516

SATHYAMOORTHY, 2002

4.6.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Os filmes de CdTe possuem alto coeficiente de absorção óptica, α , da ordem de 10^4 a 10^5 cm^{-1} (FAHRENBRUCH, 1983; EL-KADRY, 1996). O valor da banda de transição eletrônica à temperatura ambiente é de 1,5 eV (PATIL, 2001). Essas propriedades são influenciadas principalmente pelas técnicas de deposição: Banho Químico (PATIL, 2001), Pulverização Catódica (HERNADEZ-CONTRERAS, 2002), Paredes Quentes (CHAKRABARTI, 1996), Filmes Espessos (SIROHI, 1999), Camadas Elementares Empilhadas (CRUZ, 1999), PVD (SATHYAMOORTHY, 2002). Estas propriedades também são afetadas pelos parâmetros de processamento dos filmes tais como temperatura dos substratos e taxa de deposição. Estes parâmetros afetam a composição do filme de CdTe, o que acarreta variações nas propriedades ópticas.

EI-KADRY e colaboradores, 1996, depositaram, via ETRV, filmes de CdTe em substratos de quartzo, variando a temperatura dos substratos de 20 °C a 250 °C e utilizando uma taxa de deposição constante, equivalente a 10 Å/s . Eles observaram que a temperatura de crescimento dos filmes tem uma grande influência na energia da banda proibida levando a um desvio positivo no valor da banda, da ordem de $2.2 \times 10^{-4} \text{ eV } ^\circ\text{K}^{-1}$, com o aumento da temperatura do substrato. Tal deslocamento foi atribuído à mudança de composição do filme, particularmente à redução do excesso de Te. A variação da banda proibida em função da temperatura do substrato também foi observada por SATHYAMOORTHY e colaboradores, 2002, que depositaram filmes de CdTe por ETRV em substratos de vidro, com pressão base de 10^{-5} torr. As temperaturas dos substratos utilizadas no crescimento dos filmes foram: 100 °C, 200 °C e 300 °C, e os valores da banda proibida obtidos para cada temperatura são respectivamente, 1,50 eV (3690 Å), 1,58 eV (2190 Å) e 1,65 eV (2460 Å). Através da análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) dos filmes, o autor atribuiu a variação do valor da banda à mudança composicional dos filmes. É importante ressaltar que, os diferentes valores obtidos da banda proibida também foram relacionados com a espessura dos filmes.

A relação da banda proibida com a espessura de filmes de CdTe depositados em substratos de vidro à temperatura de 100 °C foi observada por SATHYAMOORTHY et. al, 2002, e as seguintes variações foram: 1,58 eV (1450 Å), 1,56 eV (2460 Å) e 1,50 eV (3690 Å). A redução da banda com o aumento da espessura dos filmes, segundo o autor, é devido ao aumento do tamanho do grão observado para filmes mais espessos.

PRASADA e colaboradores, 1995, estudaram as propriedades ópticas de filmes de CdTe evaporados sob condições constantes de taxa de deposição (20 Å/s) e temperatura do substrato (vidro Corning 7059 – borossilicato, 300 °C), encontrando um valor para a banda proibida direta de 1,48 eV.

Por outro lado, CHU e colaboradores, 1985, depositaram filmes finos de CdTe através da combinação direta de Cd e Te em um sistema de fluxo de hidrogênio em substratos de vidro corning tipo 7059 variando a temperatura entre 530 °C e 540 °C. Eles encontraram o valor de 1,5 eV para a banda proibida.

O comportamento da transmitância e refletância óptica dos filmes de CdTe, em função da taxa de deposição foi avaliado para filmes de CdTe depositados a vácuo,

10^{-6} torr, e em substratos de quartzo aquecidos a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ para distintas taxas de deposição, 5 \AA/s , 15 \AA/s e 25 \AA/s . Nenhuma variação dessas propriedades ópticas foi observada (EL-KADRY et. al, 1995; 1996).

Através do espectro de transmissão de filmes de CdTe depositados em vidro por ETRV, AHMAD-BITAR e ARAFAH, 1998, utilizaram a região do espectro próxima a borda de absorção para determinar a energia da banda proibida de $1,52\text{ eV}$. Para obter o índice de refração, $n = 2,6$, e a espessura dos filmes, $t = 2,70\text{ }\mu\text{m}$, eles observaram que a região de interferência, faixa de grandes comprimentos de onda, além de possibilitar os cálculos dessas constantes, permitia também avaliar a qualidade dos filmes depositados, pela presença de oscilações nessa região do espectro.

Utilizando três estruturas de substratos, vidro, $\text{SnO}_2/\text{vidro}$ e $\text{CdS}/\text{SnO}_2/\text{vidro}$, Seto e colaboradores, 2001, observaram que filmes de CdTe depositados pela técnica de Paredes Quentes apresentavam distintos valores da banda proibida para mesmas condições de deposição. A influência da estrutura dos substratos, estudada pelos espectros de fotoluminescência, indica que os valores da energia da banda proibida são respectivamente $1,42\text{ eV}$, $1,45\text{ eV}$ e $1,48\text{ eV}$, para a estrutura vidro, vidro/ SnO_2 e vidro/ SnO_2/CdS , respectivamente.

NELSON e colaboradores, 1994, depositaram filmes policristalinos de CdTe em substratos de vidro, Corning 7059, a partir de uma fonte de efusão, célula de Knudsen, de nitreto de boro refrigerada a água. A pressão de trabalho utilizada no processo de crescimento foi de aproximadamente 10^{-6} torr. Os filmes obtidos foram recozidos num forno tubular a 500°C , durante 60 minutos, na presença de hélio sob pressão de 10^{-1} torr, com o objetivo de observar processos de recombinação decorrentes das mudanças microestruturais ocorridas nos filmes. Dispondo inicialmente de uma micrografia pancromática de catodoluminescência (CL), os filmes indicavam luminescência uniforme. Com a superposição da linha de CL na micrografia do filme foi possível determinar a eficiência de recombinação, ou perda, nos contornos e dentro dos grãos. Uma perda média de 46% no contorno de grão foi verificada, comparada a 80% para filmes que não foram recozidos. Isto significa que 46% dos portadores nas vizinhanças dos contornos de grãos se recombinavam não radiativamente. Foi observado também que a eficiência na recombinação dentro dos

grãos é tipicamente da ordem de 10% a 20%, que é um indicativo da baixa densidade de defeitos intragranular.

Estudos do efeito do tratamento térmico em ar de filmes de CdTe depositados em CdS/SnO₂/vidro por CSS e Camadas Elementares Empilhadas (SEL) realizados por LIMA, 2000, não mostraram sinais de CL, o que indicou que a quantidade de defeitos não-radiativos era grande ou que a recombinação nos contornos de grão era grande, ou seja, os contornos de grão foram os principais responsáveis pelo decréscimo do tempo de vida dos portadores. O fraco sinal de CL decorrente de defeitos não-radiativos também foi observado por MOUTINHO e colaboradores, 1995, que depositaram filmes de CdTe em CdS/ITO/vidro por ETRV seguido de recozimento em ar, em forno tubular a temperaturas de 300 °C a 450 °C.

4.6.4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

Um dos fatores de maior relevância nas propriedades elétricas de filmes finos semicondutores é a quantidade de dopantes e/ou desvio estequiométrico dos elementos do cristal. No caso do CdTe, para composições com excesso de telúrio, os filmes apresentam condutividade tipo-p, enquanto que um excesso de cádmio resulta em filmes do tipo-n.

Em semicondutores de CdTe existem alguns problemas nas propriedades elétricas, resultando em duas grandes limitações para o emprego deste material em dispositivos eletrônicos. Uma é a dificuldade de obter um filme fino tipo p de baixa resistividade. JÁCOME e colaboradores, 2001, cresceram filmes de CdTe através da técnica de CSS em substratos de vidro cobertos com CdS e identificaram a influência da densidade de portadores de carga e da mobilidade na resistividade de filmes finos de CdTe a diferentes temperaturas de fonte (550 °C e 700 °C) e substrato (300 e 450 °C), encontrando resistividades na faixa de 16 a $1,4 \cdot 10^3 \Omega \text{ cm}$.

Por outro lado, estudos sobre condutividade elétrica de filmes finos de CdTe evaporados termicamente a partir do pó de CdTe em substratos de vidro não

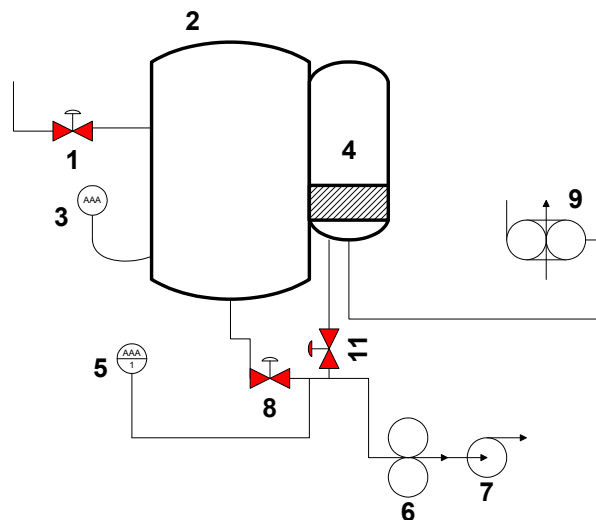
aquecidos mostraram resistividades na faixa de 10^2 a $10^4 \Omega \text{ cm}$, indicando relação entre a temperatura da fonte e condutividade elétrica dos filmes (RUSU, 2000).

O metal utilizado como contato no CdTe-p é outro problema, pois há dificuldade de se encontrar um contato ôhmico estável e de baixa resistividade visto que a obtenção de um bom contato depende da função trabalho do material estudado (YOUSAF, 2000). Para um semicondutor tipo-p a função trabalho do metal deve ser maior que a do semicondutor. Como a função trabalho do CdTe-p (5,9 eV) é superior a de qualquer metal, o composto conseqüentemente não forma um contato ôhmico estável e de baixa resistividade com nenhum metal (SHOLZ, 1999). BATZNER e colaboradores, 2000, demonstraram que Sb_2Te_3 é adequado como material para contatos em células de CdTe-p, principalmente para células de alta eficiência.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 SISTEMA DE DEPOSIÇÃO

Para as deposições dos filmes de CdTe foi utilizada uma evaporadora térmica Balzers BAK 600, constituída de duas bombas mecânicas seladas a óleo e de uma bomba criogênica, utilizadas para produzir médio e alto vácuo. Na câmara de vácuo são dispostas as fontes de evaporação, um medidor de taxa de deposição (cristal de quartzo), um anteparo de aço inox entre a fonte e o porta-substratos e um suporte de aço inox (11,5 cm x 14,0 cm) para a máscara dos substratos. A FIG. 5.1 mostra um esquema do sistema Balzers BAK 600.



- 1 Válvula pneumática de entrada de ar,
- 2 Câmara de vácuo,
- 3 Medidor de alto vácuo,
- 4 Bomba criogênica,
- 5 Medidor de médio vácuo,
- 6 Bomba mecânica selada a óleo,
- 7 Bomba 'roots',
- 8 Válvula pneumática de médio vácuo,
- 9 Compressor de hélio.

FIG. 5. 1 - Esquema do Sistema Balzers BAK-600.

5.2 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

As lâminas de vidro utilizadas como substratos na deposição de filmes finos de CdTe foram cortadas com diamante a partir de uma lâmina comercial a fim de se obter os retângulos de dimensões: 1,4 x 0,7 cm. Os substratos foram posteriormente limpos segundo procedimento dado pelas seguintes etapas:

1. Limpeza dos substratos com éter de petróleo a fim de remover gordura;
2. Mergulho dos substratos em solução aquosa de detergente neutro Extran durante 24 horas.
3. Aquecimento da solução a 100 °C, durante 10 minutos, para a remoção do éter de petróleo;
4. Agitação ultra-sônica da solução durante 15 minutos;
5. Enxágüe em água destilada;
6. Mergulho dos substratos em água destilada a 100 °C durante 10 minutos;
7. Mergulho dos substratos em água deionizada a 100 °C durante 10 minutos;
8. Secagem em ambiente fechado a fim de evitar contato com a poeira ambiente.

5.3 PREPARAÇÃO DO SISTEMA DE DEPOSIÇÃO

A evaporadora Balzers BAK-600 dispõe de uma certa flexibilidade geométrica na deposição de filmes que permite variar parâmetros tais como: distância fonte – substrato e posicionamento da fonte em relação ao substrato, ambos ajustados com auxílio de uma haste rosqueada. Na deposição de filmes de CdTe, os parâmetros geométricos, mostrados na FIG. 5.2, foram mantidos fixos para evitar a introdução de uma nova variável de controle a cada processo de deposição. A distância fonte-substrato escolhida foi de 18,5 cm e a posição da fonte de evaporação foi mantida fixa em relação ao porta-substrato.

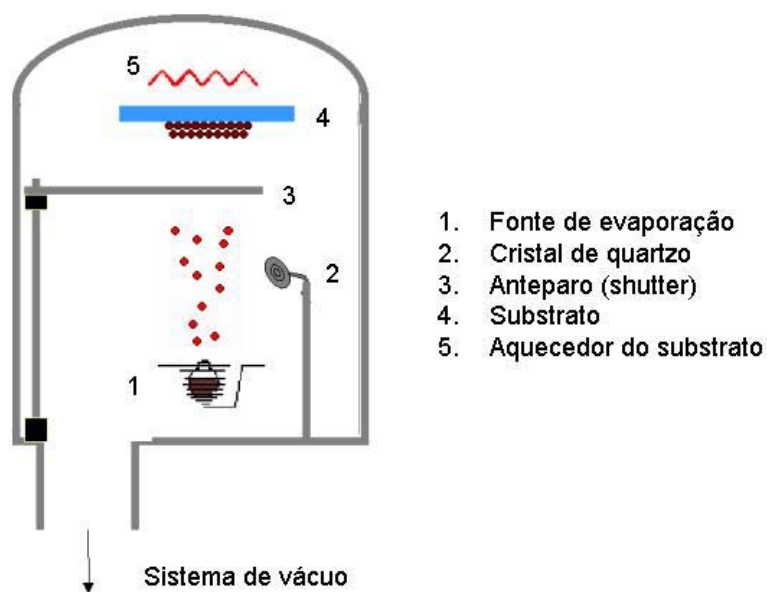


FIG. 5. 2 - Configuração interna da câmara de deposição Balzers BAK-600.

Antes da primeira deposição, a câmara de evaporação foi com esponja abrasiva 3M e éter de petróleo para eliminação de gordura. Um jato de ar foi utilizado com o propósito de eliminar pó residual. Para limpeza fina, um pano sintético umedecido com álcool isopropílico foi usado.

O posicionamento do cadinho na câmara de evaporação em relação ao porta-substrato foi realizado com o auxílio de uma linha flexível amarrada a um peso, prumo, com o propósito de direcionar a fonte de evaporação no raio de alcance do porta – substratos, evitando assim variações bruscas nas espessuras dos filmes depositados.

O cadinho utilizado como fonte de evaporação tem a forma de uma moringa de quartzo, FIG. 5.3, tipo célula de Knudsen, onde o CdTe de pureza 99,999% na forma de pó (granulometria entre 0,7 a 3,5 mm) é introduzido. O aquecimento do cadinho foi realizado por uma cesta helicoidal de tungstênio. A fonte de evaporação foi calibrada com um termopar platina/platina ródio 13% a fim de termos um bom controle da temperatura da fonte em função da corrente. A FIG. 5.4 mostra a curva de calibração obtida.



FIG. 5. 3 - Cadinho tipo célula de Knudsen.

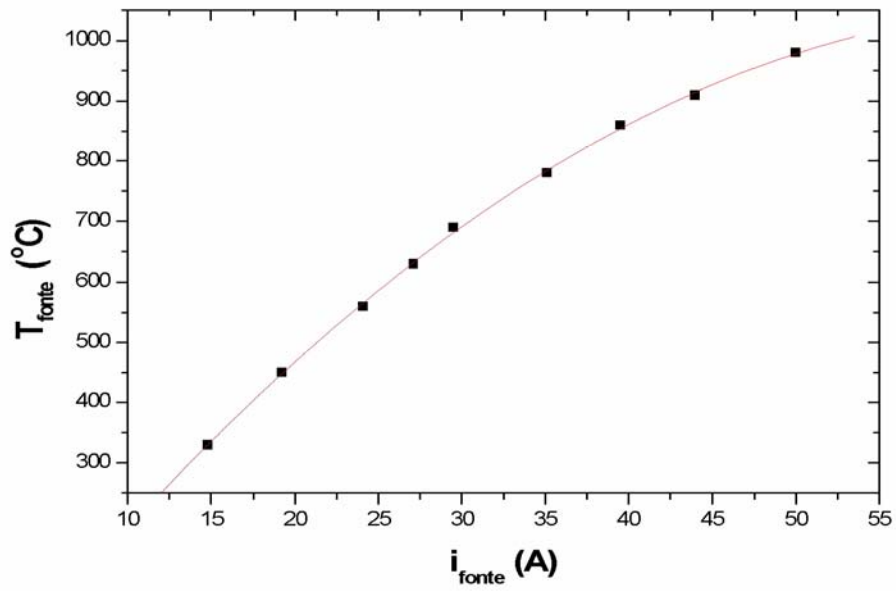


FIG. 5. 4 - Variação da temperatura da fonte em função da corrente na barquinha.

A FIG 5.5 mostra a curva de pressão de equilíbrio do CdTe, as curvas de pressão de vapor do Cd e do Te são mostradas para efeito de comparação. Pela curva pode-se observar que a temperatura mínima necessária para dissociar o composto a uma pressão de 10^{-5} torr (10^{-8} atm) é da ordem de 400 °C. Portanto, a corrente necessária para dar início à sublimação do composto ficava em torno de 18 A, conforme mostra a FIG. 5.4.

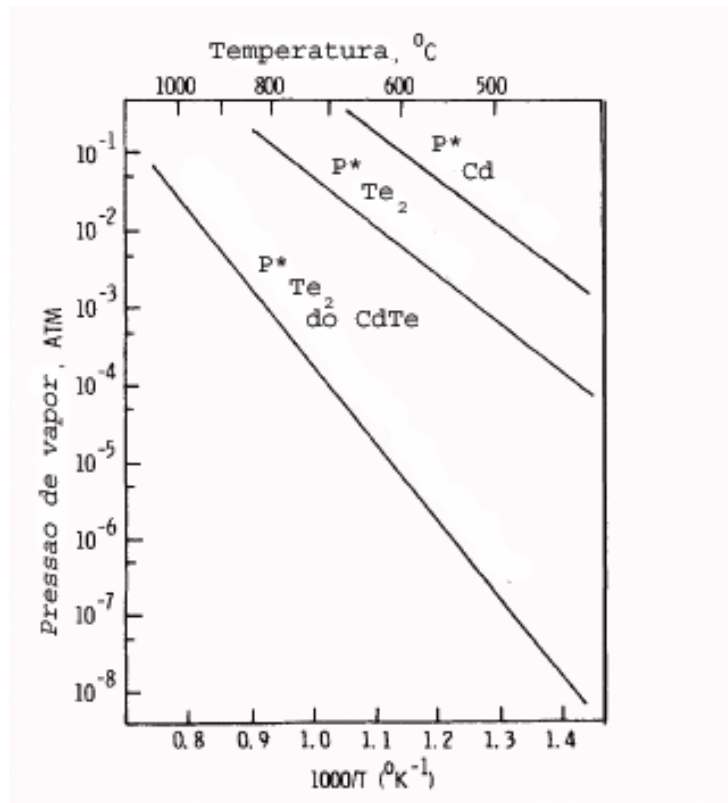


FIG. 5. 5 - Pressão de vapor de equilíbrio do CdTe, Cd e Te.
CHU, 1983

5.4 AJUSTE DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO

O objetivo desta primeira etapa do trabalho foi o controle e monitoração dos parâmetros relacionados com a deposição dos filmes: taxa de deposição, espessura e temperatura dos substratos.

5.4.1 CALIBRAÇÃO DA TAXA DE DEPOSIÇÃO

Para controlar a taxa de deposição dos filmes foi utilizado um monitor de espessura (cristal de quartzo) SYCON modelo STM – 100/MF. De acordo com o manual do fabricante, o procedimento necessário para a calibração do medidor envolveu as seguintes etapas:

1. Ajuste dos parâmetros do CdTe, tais como: densidade (6,2 g/cm³) e fator z (0,98). O fator z é definido pela seguinte expressão:

$$\text{Fator } z = \left(\frac{D_q U_q}{D_f / U_f} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.1)$$

onde D_q e D_f são as densidades do cristal de quartzo e do filme respectivamente; U_q e U_f são os módulos de cisalhamento do filme e do quartzo.

2. Ajuste da variável de referência geométrica, “tooling factor (TF)”, para o valor de 100%. O TF é definido como um fator de correção onde são comparadas a espessura do filme fornecida pelo monitor de espessura (t_c) e a espessura real do filme medida após deposição (t_r). Este fator é dado pela seguinte expressão:

$$TF\% = 100 \frac{t_r}{t_c} \quad (5.2)$$

Após o ajuste dos parâmetros acima mencionados, foram realizadas deposições de filmes cuja espessura no monitor indicava 5000 Å. Dispondo de um interferômetro ótico mediu-se a espessura real destes filmes. Os valores obtidos variavam em torno de 5000 Å, o que confirma que o valor de TF é 100%.

Como foi dito anteriormente, a taxa de deposição é um dos parâmetros que afetam a qualidade dos filmes de CdTe. Por isso foi necessário controlar a taxa

durante o processo de deposição. Com o auxílio do medidor SYCON, monitoramos este parâmetro que era modificado de acordo com a variação da corrente que passava no filamento do cadinho. Um amperímetro, FLUKE 8024A, foi utilizado na medição da corrente que passava pela fonte de evaporação. A FIG. 5.6 mostra a curva de calibração obtida.

5.4.2 VARIAÇÃO DA ESPESSURA DOS FILMES

A variação na espessura dos filmes no porta-substrato, tendo como fonte de evaporação a célula de Knudsen, é dada pela EQ. 5.3 (OHRING, 1992):

$$\frac{d}{d_o} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{L}{h}\right)^2\right]^2} \quad (5.3)$$

Onde:

- d_o : espessura do filme em $L=0$,
- d : espessura do filme em $L=L$,
- L : distância longitudinal no substrato,
- h : distância fonte substrato.

A FIG. 5.7 mostra os parâmetros utilizados no cálculo da variação da espessura dos filmes no porta – substrato. Conhecendo as variáveis L e h é possível calcular, a partir da EQ. 5.3, a variação de espessura, d/d_o . Neste trabalho utilizamos os valores de $L = 5$ cm e $h = 18,5$ cm que, pela EQ. 5.3, resulta em $d/d_o=0,86$. Assim a perda de espessura no raio da base do cone formado pela fonte de evaporação é de 14%.

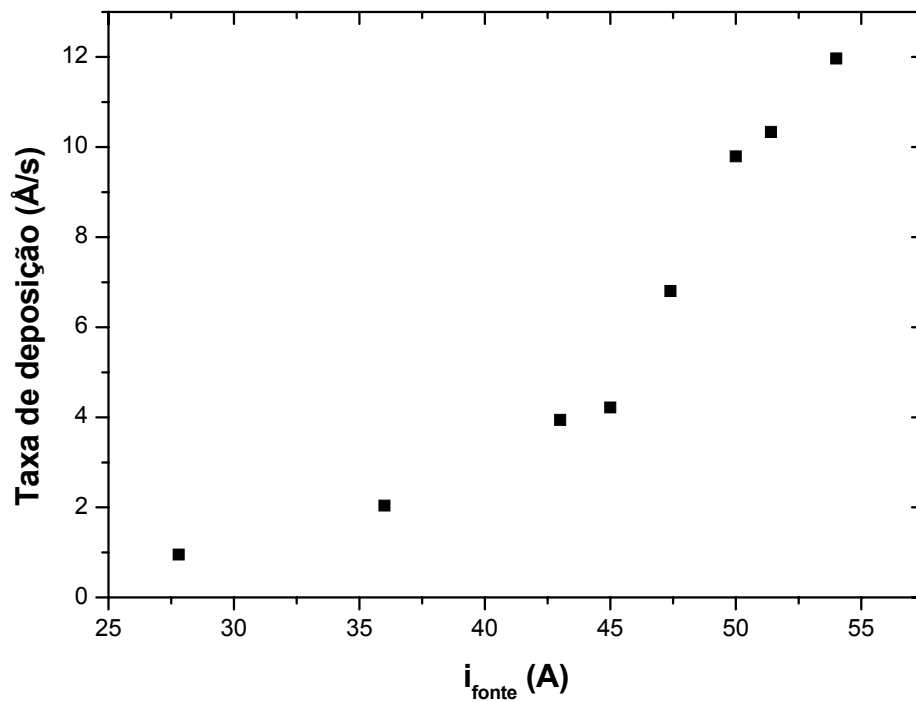


FIG. 5. 6 - Variação da taxa de deposição em função da corrente no cadinho de evaporação.

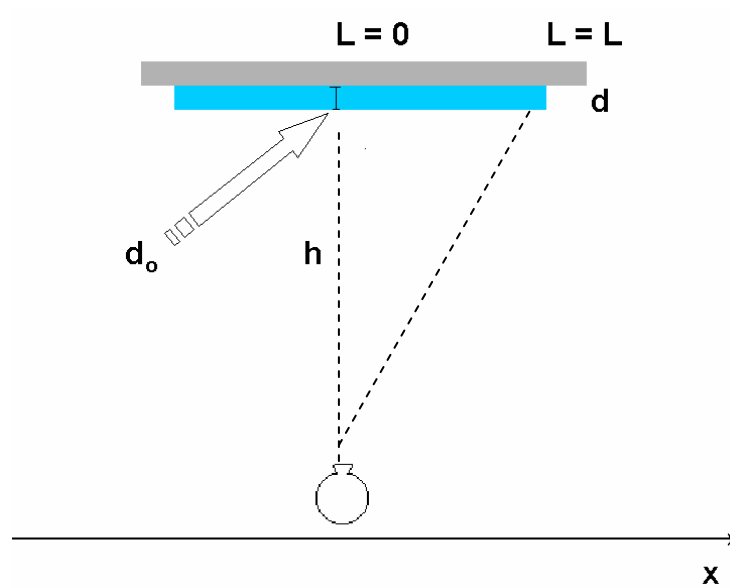


FIG. 5. 7 - Geometria utilizada nos cálculos da variação de espessura no porta – substrato.

5.4.3 CALIBRAÇÃO DA TEMPERATURA DOS SUBSTRATOS

Para o aquecimento dos substratos foi utilizado um aquecedor de fitas de Kanthal trançadas em Z. A FIG. 5.8 mostra a disposição do aquecedor no porta substratos. Antes da utilização do aquecedor foi necessária a calibração da temperatura do substrato em função da corrente que passava pelo aquecedor. A FIG. 5.9 mostra a variação da temperatura do substrato em função da corrente.

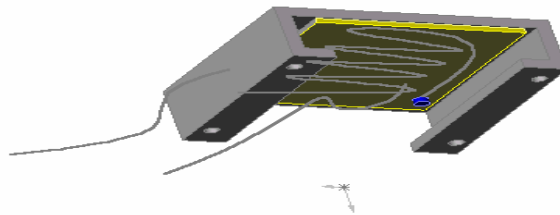


FIG. 5. 8 - Porta- substrato com aquecedor acoplado utilizado nas deposições dos filmes de CdTe.

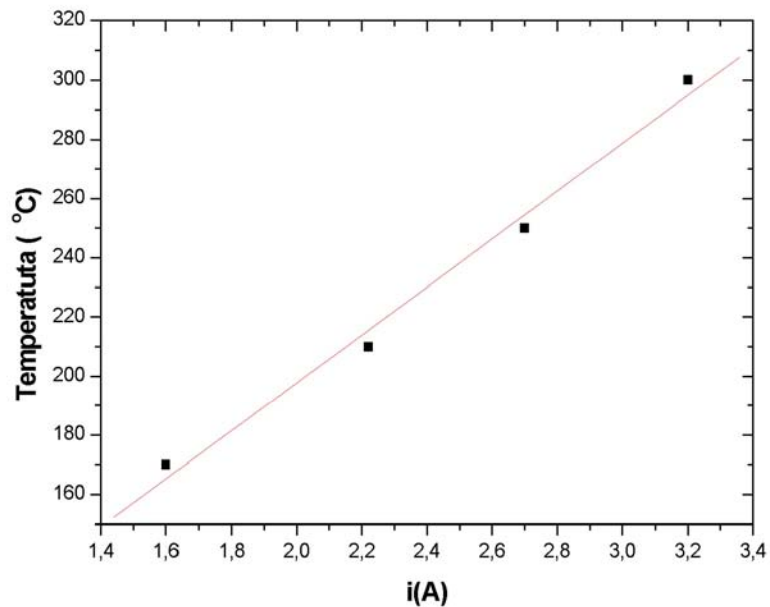


FIG. 5. 9 - Curva de calibração da temperatura dos substratos.

5.5 METODOLOGIA DA DEPOSIÇÃO

Foram obtidas duas séries de amostras. A primeira série (doravante chamada série A) foi obtida variando-se a temperatura dos substratos e mantendo-se fixa a taxa de deposição no cristal em $1,9 \text{ \AA/s}$. A outra série de amostras (doravante chamada série B) foi obtida variando-se a temperatura dos substratos e mantendo-se fixa a taxa de deposição no cristal em $10,5 \text{ \AA/s}$. A TAB. 5.1 apresenta os parâmetros de deposição utilizados. Nesta tabela, T_s é a temperatura do substrato e P_s é a pressão do sistema durante a deposição. As amostras são definidas de acordo com um código representado na FIG. 5.10. O local definido como condição do filme, representa o modo de obtenção do filme, ou seja, S representa o filme como depositado e sem tratamento térmico; a posição da amostra no porta-substrato foi definida de acordo com o alfabeto.

O propósito de aumentar a taxa de deposição foi otimizar o processo de produção dos filmes de CdTe principalmente pela redução do tempo gasto na deposição.

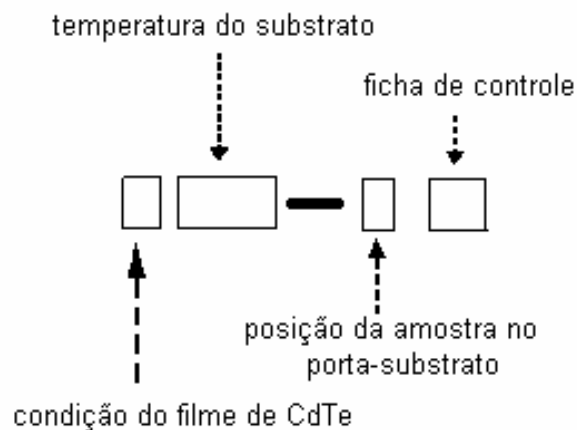


FIG. 5. 10 - Codificação das amostras de filmes finos de CdTe.

TAB. 5. 1 Condições de deposição e espessura.

	Pressão do sistema (10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁶) torr	
	Amostras	T _s (° C)
SÉRIE A (1,9 Å/s)	S 25-X 14	ambiente
	S 170-O 15	170
	S 210-O 16	210
	S 250-O 17	250
	S 300-O 18	300
SÉRIE B (10,5 Å/s)	S 25-N 20	ambiente
	S 170-O 21	170
	S 210-O 22	210
	S 250-O 23	250
	S 300-O 24	300

As amostras depositadas à temperatura ambiente foram submetidas a um tratamento térmico a 200 °C, em alto vácuo, durante 30 minutos, com o objetivo de comparar as propriedades destes filmes com as dos filmes crescidos em substratos aquecidos.

5.6 MÉTODOS DE ANÁLISE

5.6.1 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

A análise composicional das amostras foi realizada utilizando a técnica de EDS através de um detector de raios X acoplado em um Microscópio Eletrônico de Varredura da JEOL MODELO 5800LV (MEV), o qual fornece uma medida da intensidade dos raios X característicos do material.

O espectrômetro EDS trabalha sobre o princípio de que a energia de um fóton está relacionada com a frequência da onda eletromagnética pela relação $E = h\nu$. A equação de Moseley (BEISER, 1981), $(\sqrt{\nu})\alpha(Z - C)$, pode ser formulada em termos

de energia, $(E/h)^{1/2} \propto (Z-C)$, e, portanto, a medida da energia de um fóton identifica o elemento considerado. Na equação anterior, Z é o número atômico do elemento e C é uma constante.

5.6.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A cristalinidade dos filmes pôde ser estudada utilizando a técnica de DRX que também possibilita conhecer quais compostos estão presentes na amostra.

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Siemens D5000, com radiação K_{α} do cobre, de comprimento de onda de 1,5406 Å, com passo de 0,02°, na Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro e em um difratômetro de mesa MINIFLEX RIGAKU com radiação K_{α} do cobre, com passo de 0,02° no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF. As análises foram feitas utilizando o arranjo Bragg-Brentano, conhecido como $\theta/2\theta$ acoplados, em que a fonte de raios X é imóvel, enquanto que a amostra e o detector se movem acoplados.

5.6.3 ABSORÇÃO ÓPTICA

As propriedades ópticas dos filmes foram avaliadas utilizando os espectros de transmitância e refletância dos filmes de CdTe obtidos em um espectrofotômetro de feixe duplo, CARY 500, disponível no Instituto Nacional de Tecnologia (INT) e em um espectrômetro CARY 5, do Núcleo de Catálise – NUCAT (COPPE). Estes espectros permitiram obter o coeficiente de absorção dos filmes e, a partir daí, possibilitaram a medida da banda proibida do CdTe. O valor do coeficiente de absorção óptica é obtido utilizando-se a EQ. 3.17.

5.6.4 ESPESSURA

Para a determinação da espessura dos filmes de CdTe foram utilizados duas técnicas de medida. A primeira se baseia no princípio de interferometria óptica desenvolvida por Tolansky (OHRING, 1992), que utiliza o princípio de franjas de igual espessura. O equipamento utilizado para as medidas foi um interferômetro VARIAN A-Scope disponível no próprio laboratório.

Para medir a espessura dos filmes é necessário produzir um degrau na superfície do filme. O degrau produzido na superfície do filme é responsável pela quebra nas linhas de interferência e fornece a espessura do filme. A FIG. 5.11 ilustra as franjas de interferência observadas pelo microscópio cujo espaçamento possui metade do comprimento de onda emitido pela lâmpada monocromática de vapor de sódio 5.890 Å.

A segunda técnica utilizada foi a de perfilometria, realizada em um rugosímetro VEECO Dektak na PUC/Rio. Esta técnica utiliza uma ponta de prova mecânica que caminha pela superfície filme/substrato com uma determinada velocidade. Para a aplicação da técnica é necessário ter uma interface perpendicular entre a superfície do filme e a superfície do substrato para que a ponta de prova sinta mecanicamente o desnível e comunique, através de uma eletrônica acoplada, o sinal a um sensor eletrônico que transformará este sinal em uma curva de nível bidimensional em uma interface gráfica.

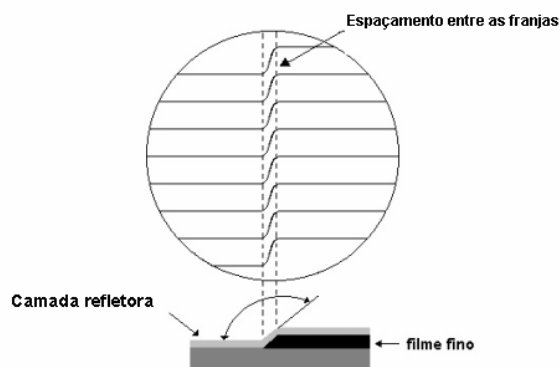


FIG. 5. 11 - Franjas observadas no interferômetro para medida de espessura.

5.6.5 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A morfologia superficial dos filmes obtidos foi obtida em um Microscópio de Força Atômica (MFA), modelo Dimension 3100, da Digital Instruments. As análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Energias Renováveis (NREL) nos EUA.

O imageamento por MFA baseia-se na medida de deflexões de um suporte em cuja extremidade livre está montada uma sonda (ponteira) e tem como principal finalidade o estudo da topografia e da rugosidade.

Quando a ponteira se aproxima da amostra, é primeiramente atraída pela superfície, devido a uma ampla gama de forças atrativas na região, como forças de van der Waals. Esta atração aumenta até que os átomos de ambos estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. A varredura da ponteira na amostra associada a essas forças visa à criação da imagem superficial da amostra. Na FIG. 5.12 é mostrada a deflexão da ponteira nos dois modos de análise usualmente utilizados: contato e não - contato.

Para as análises deste trabalho foi utilizado o modo 'Tapping' que consiste da oscilação de um cantiléver a uma determinada frequência, onde a ponta de prova dá 'pancadinhas' na superfície da amostra, com uma frequência determinada, durante a varredura. O sinal utilizado na obtenção da imagem da superfície da amostra é realizado pela deflexão de um feixe luminoso que em contato com o cantiléver converte este sinal num perfil topográfico da amostra.

Para a medida de rugosidade os nanoscópios possuem um software apropriado para estas medições. Ele funciona da seguinte maneira: feita a imagem da superfície a ser medida, define-se uma média aritmética z como a soma de todos os valores da altura nessa direção, dividida pelo número N de pontos utilizados no perfil:

$$\langle z \rangle = \left(\frac{1}{N} \right) \sum z_i \quad (5.4)$$

onde a soma é de $i=0$ até N . O parâmetro mais freqüentemente utilizado para a rugosidade é o R_a que é a média aritmética dos desvios em altura do valor médio acima. Este valor é dado por:

$$Ra = \left(\frac{1}{N} \right) \sum |z_i - \langle z \rangle| \quad (5.5)$$

onde a soma é de $i=1$ até N .

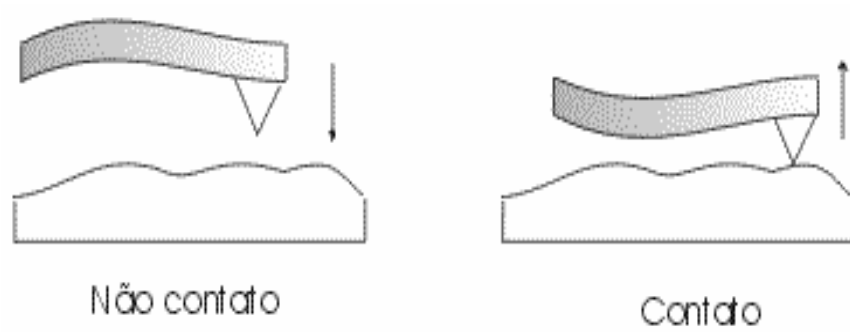


FIG. 5. 12 - Deflexão da ponteira operando nos modos não-contato e contato.

<http://www.nanos.cbpf.br>

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como foi dito anteriormente, as amostras produzidas neste trabalho foram divididas em dois grupos:

Série A: Filmes depositados com taxa de deposição no cristal de 1,9 Å/s;

Série B: Filmes depositados com taxa de deposição no cristal de 10,5 Å/s.

Inicialmente serão apresentados, separadamente, os resultados obtidos da série A e da série B. Em seguida, será feita uma análise comparativa entre os dois grupos para avaliar o efeito da taxa de deposição nas propriedades dos filmes depositados.

6.1 SÉRIE A: FILMES DEPOSITADOS COM TAXA DE 1,9 Å/S NO CRISTAL

6.1.1 EFEITO DA TEMPERATURA DO SUBSTRATO

6.1.1.1 ESPESSURA

Um dos primeiros efeitos observados nos filmes depositados sobre substratos aquecidos foi a redução da espessura dos filmes com o aumento da temperatura do substrato. A FIG 6.1 mostra a espessura dos filmes de CdTe em função da temperatura dos substratos. A redução da espessura dos filmes com o aumento da temperatura do substrato se deve principalmente ao efeito de re-evaporação dos elementos Cd e Te₂ quando estes se aproximam da superfície do substrato. Sabemos que a pressão utilizada nas deposições, pressão do sistema, era da ordem de 10⁻⁵ torr. Portanto, temos que observar a temperatura na qual a pressão

de equilíbrio sólido-vapor do Cd e do Te₂ seja da ordem da pressão do sistema. De acordo com a FIG 6.2, as temperaturas para o Cd e Te₂ são 146 °C e 242 °C, respectivamente, ou seja, temperaturas de substrato superiores a essas, como é o caso, provocam perda de material.

A redução de espessura com o aumento da temperatura de substrato mostra que a taxa de deposição no substrato não é constante. Na verdade ela decresce com o aumento da temperatura devido à re-evaporação. Vale lembrar que o parâmetro de controle deste processo é a taxa de deposição no cristal, que permanece constante durante as deposições independentemente da temperatura do substrato.

6.1.1.2 MORFOLOGIA

As FIG. 6.3, FIG. 6.4 e FIG. 6.5 mostram, respectivamente, as micrografias dos filmes de CdTe depositados em substratos à temperatura ambiente, a 210 °C e a 250 °C. Nota-se que para cada micrografia obtida há duas imagens relacionadas a uma mesma região da amostra, porém obtidas a partir de sinais distintos pelo MFA. A imagem da esquerda é a imagem real, topográfica, obtida pelo movimento do piezoelétrico. A imagem da direita é obtida simultaneamente com a imagem topográfica, porém com sinal de erro.

Os filmes depositados à temperatura ambiente possuem grãos equiaxiais, arredondados e uniformemente distribuídos. Os filmes depositados a 210 °C não possuem uma distribuição uniforme de tamanho de grão, podendo-se observar grãos pequenos numa matriz formada por grãos maiores. A 250 °C o tamanho de grão é maior e de distribuição mais uniforme.

As FIG. 6.6 e 6.7 mostram uma vista tridimensional da morfologia superficial dos filmes depositados à temperatura ambiente e a 250 °C. Os grãos formados em substratos não aquecidos, como foi dito, são equiaxiais e arredondados. Os filmes produzidos possuem uma superfície regular. Por outro lado, grãos crescidos em substratos aquecidos possuem aspecto facetado. A superfície destes filmes é provida de vales e a distribuição do tamanho dos grãos se mostra heterogênea. Estes aspectos contribuem para o aumento da rugosidade superficial destes filmes.

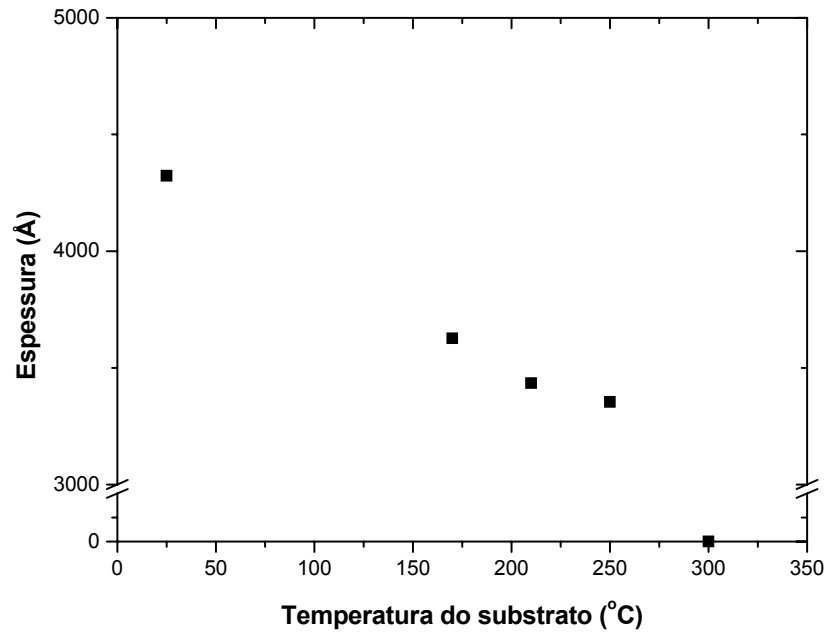


FIG. 6. 1 - Efeito da temperatura do substrato na espessura dos filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s.

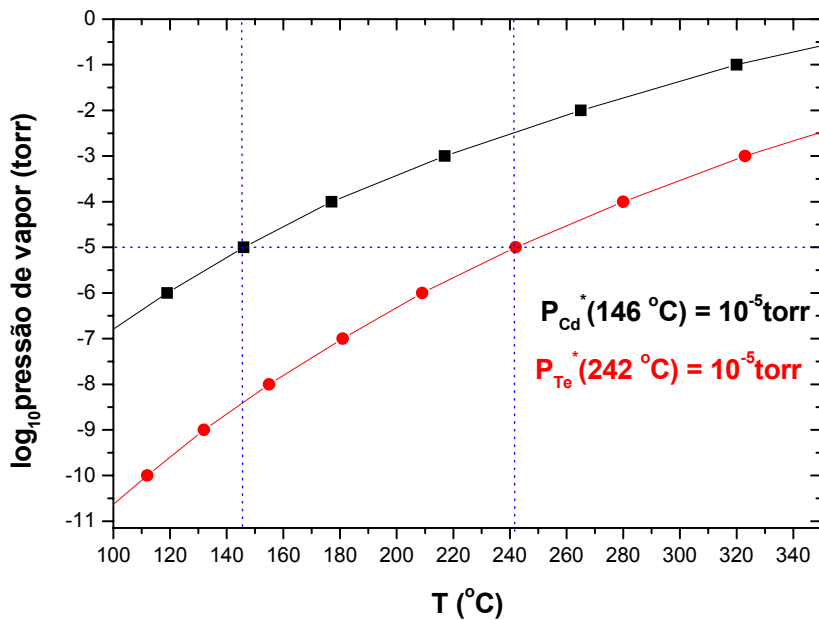


FIG. 6. 2 - Pressão de vapor dos elementos Cd e Te₂ em função da temperatura. (adaptado do Handbook of Thin Film Technology, GLANG, 1970).

A TAB. 6.1 mostra os valores da rugosidade média, Ra, fornecidos pelo programa do MFA. Nessa mesma tabela também encontram-se os valores do tamanho médio dos grãos (TG) com seu respectivo desvio padrão (DP) obtidos nas diferentes temperaturas de substrato. Para o cálculo do tamanho de grão foi utilizado o método do intercepto linear (ASTM E-112), em que foram utilizadas retas secantes de comprimento $L = 140$ mm. Pode-se observar que com o aumento da temperatura do substrato para $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ houve um aumento considerável do TG (de $0,028$ para $0,090\text{ }\mu\text{m}$) e da rugosidade (de $2,289$ nm para $10,558$ nm). Os filmes depositados em substratos à temperatura ambiente possuem superfície menos rugosa, aspecto que pode estar associado à distribuição uniforme do tamanho dos grãos e com o menor tamanho de grão destas amostras. O crescimento dos grãos com o aumento da temperatura dos substratos é devido à redução da taxa de nucleação provocada pelo acréscimo da mobilidade superficial.

6.1.1.3 COMPOSIÇÃO

A TAB. 6.2 mostra as percentagens atômicas de Cd e de Te, obtida por EDS, nos filmes depositados em substratos não aquecidos e aquecidos a temperaturas de: $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. À temperatura ambiente, a concentração de telúrio é levemente maior que a do cádmio. Com o aumento da temperatura de crescimento, o excesso de Te é reduzido e os percentuais de Cd e de Te se aproximam de 50%, indicando que os filmes tornam-se estequiométricos. Não são observadas variações significativas de composição em função da temperatura do substrato.

A FIG. 6.8 mostra um espectro típico de EDS de uma amostra depositada à temperatura ambiente. O aparecimento do pico de Si está relacionado com a composição do substrato usado (vidro). Apesar do baixo potencial de aceleração eletrônica utilizado no MEV (15 KV), a espessura do filme não foi suficiente para mascarar este resultado.

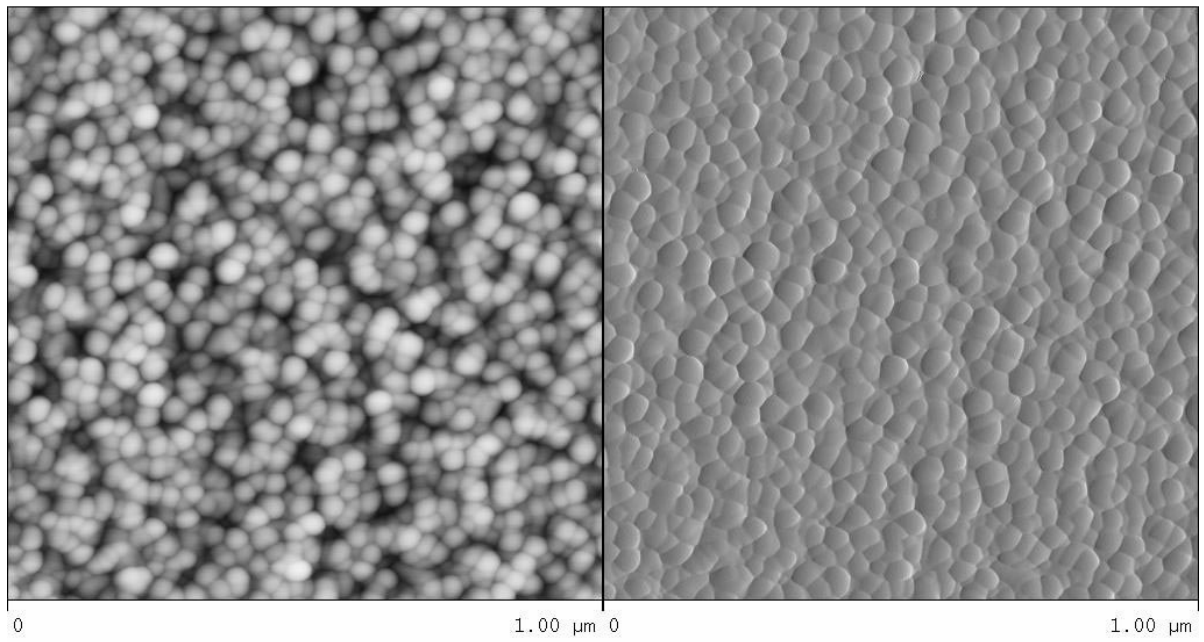


FIG. 6. 3 - Micrografia de força atômica do filme de CdTe depositado com taxa de 1,9 Å/s à temperatura ambiente.

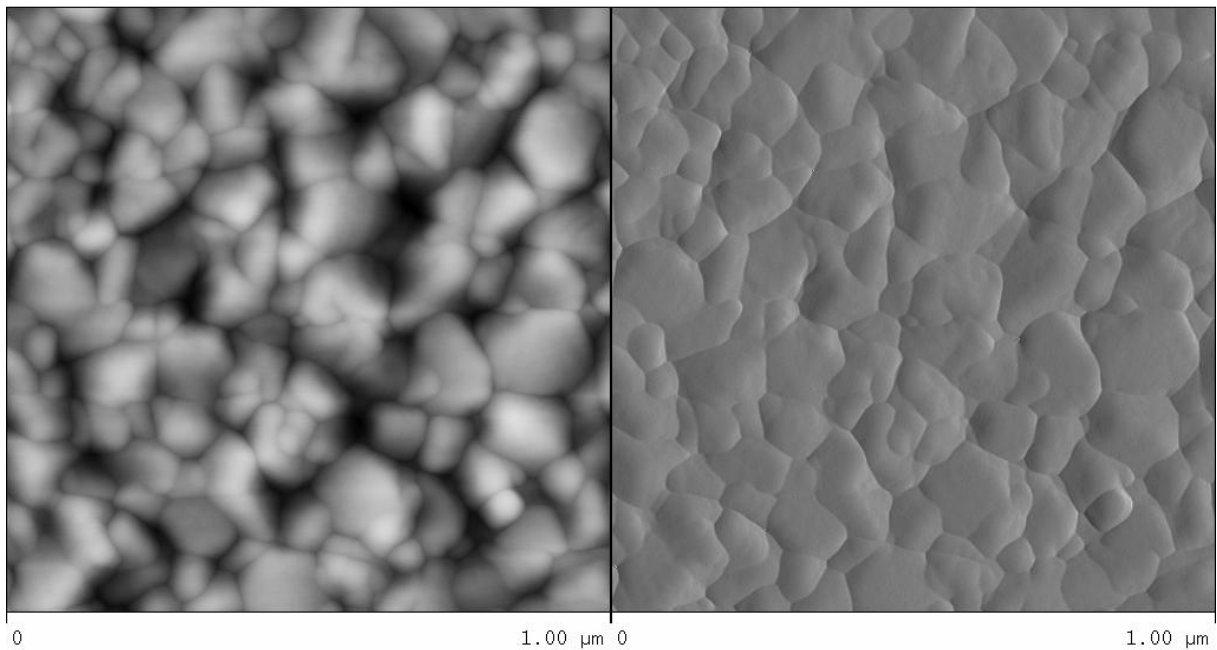


FIG. 6. 4 - Micrografia de força atômica do filme de CdTe depositado com taxa de 1,9 Å/s, a 210 °C.

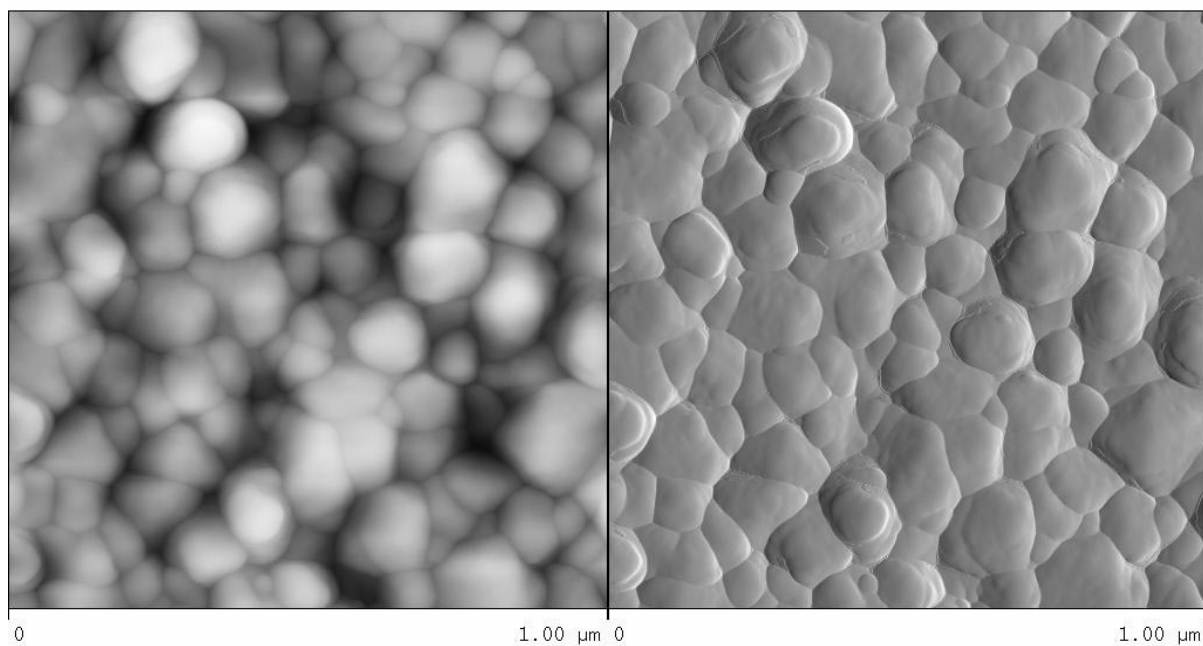


FIG. 6. 5 – Micrografia de força atômica do filme de CdTe depositado com taxa de 1,9 Å/s, a 250 °C.

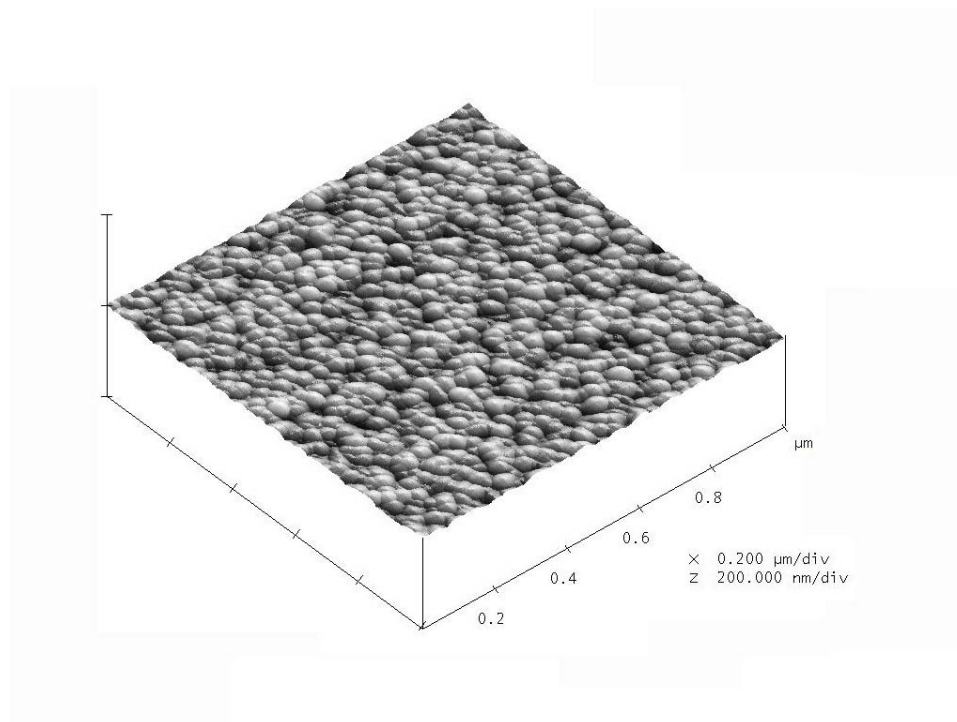


FIG. 6. 6 - Morfologia superficial do filme de CdTe depositado com taxa de 1,9 Å/s, à temperatura ambiente.

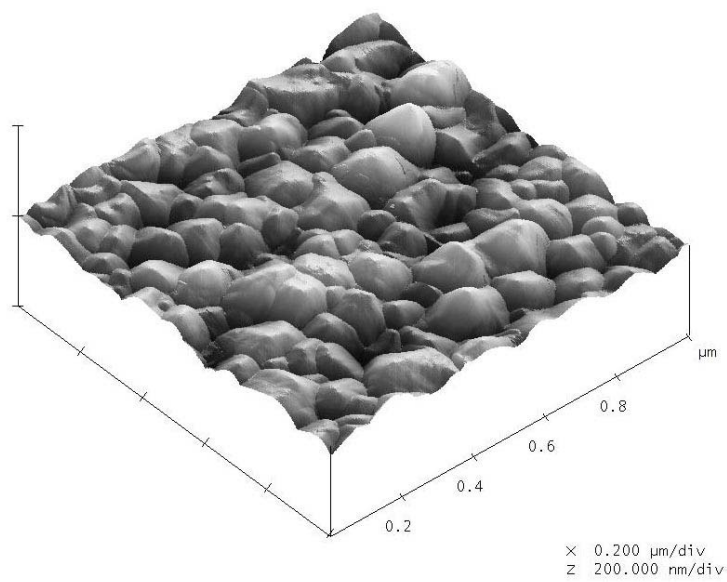


FIG. 6. 7 - Morfologia superficial do filme de CdTe depositado com taxa de 1,9 Å/s, a 250 °C.

TAB. 6. 1 - Tamanho de grão e rugosidade dos filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s em diferentes temperaturas de substrato.

Amostra	T _s (°C)	TG ± DP (µm)	(Ra) (nm)
S25x-14	ambiente	0,028 ± 0,002	2,289
S210-O16	210	0,069 ± 0,009	3,923
S250-O17	250	0,090 ± 0,010	10,558

TAB. 6. 2 - Percentuais atômicos de Cd e Te nos filmes depositados com taxa de 1,9 Å/s, em diferentes temperaturas de substrato.

Temperatura do substrato (°C)	Percentagem atômica	
	Cd	Te
Ambiente	47,7	52,3
170	49,6	50,4
210	48,6	51,4
250	49,1	50,9

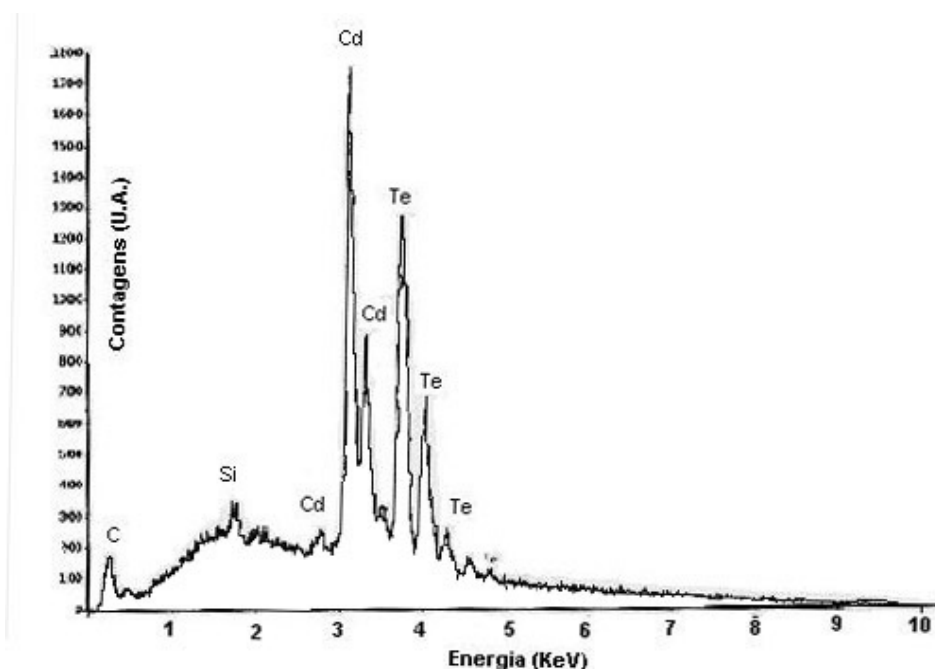


FIG. 6. 8 - Espectro de EDS de um filme de CdTe depositado com taxa de 1,9 Å/s, à temperatura ambiente.

6.1.1.4 ESTRUTURA CRISTALINA

Os espectros de DRX das amostras depositadas à temperatura ambiente, 210 °C e a 250 °C são mostrados nas FIG. 6.9, 6.10 e 6.11. As linhas pontilhadas representam as reflexões da fase cúbica do CdTe padrão, de acordo com o cartão 15-770 do JCPDS. Pode-se verificar que na temperatura ambiente os filmes são formados por fases óxidas, contendo somente uma pouca quantidade cristalina de CdTe. O aparecimento das fases óxidas (provavelmente CdTeO_3 e TeO_2) pode estar relacionado à pressão de trabalho utilizada durante as deposições, ou seja, ao nível de alto vácuo (vide TAB. 5.1). Com o aumento da temperatura de deposição, observa-se o aparecimento dos demais picos do CdTe, indicando uma melhora na cristalinidade dos filmes apesar de as fases óxidas ainda existirem. Este comportamento mostra que a temperatura de deposição contribuiu para formar filmes mais cristalinos provavelmente porque a energia térmica fornecida aos átomos que chegam ao substrato é utilizada para aumentar a mobilidade dos mesmos na superfície do substrato.

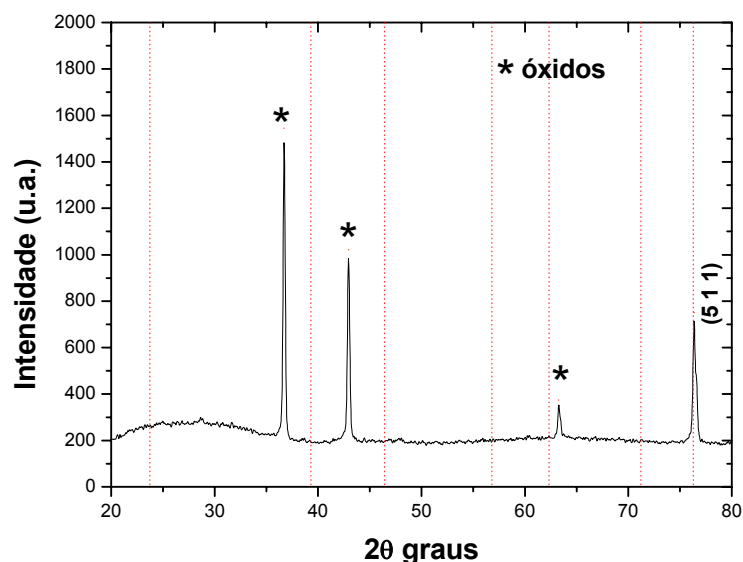


FIG. 6. 9 - Espectro de DRX de filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s à temperatura ambiente.

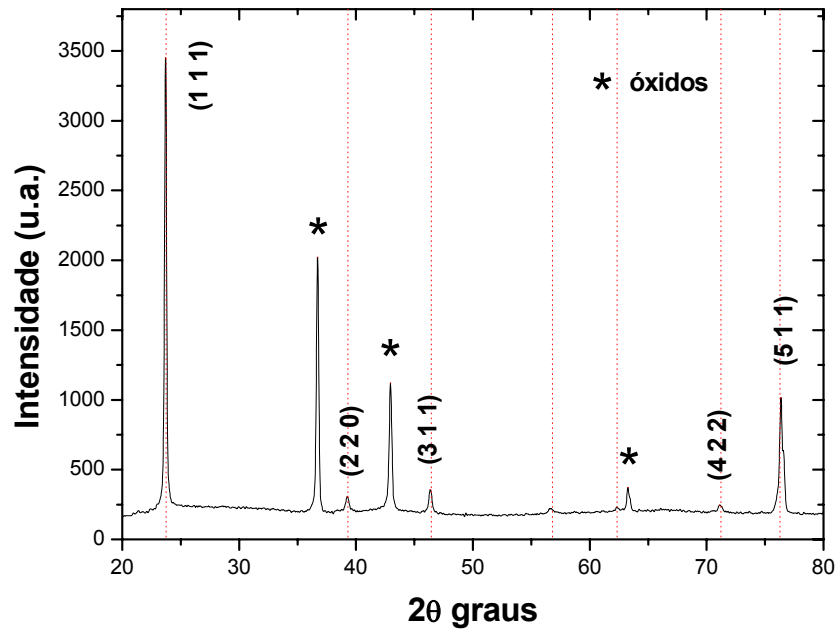


FIG. 6. 10 - Espectro de DRX de filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 Å/s, a 210 °C.

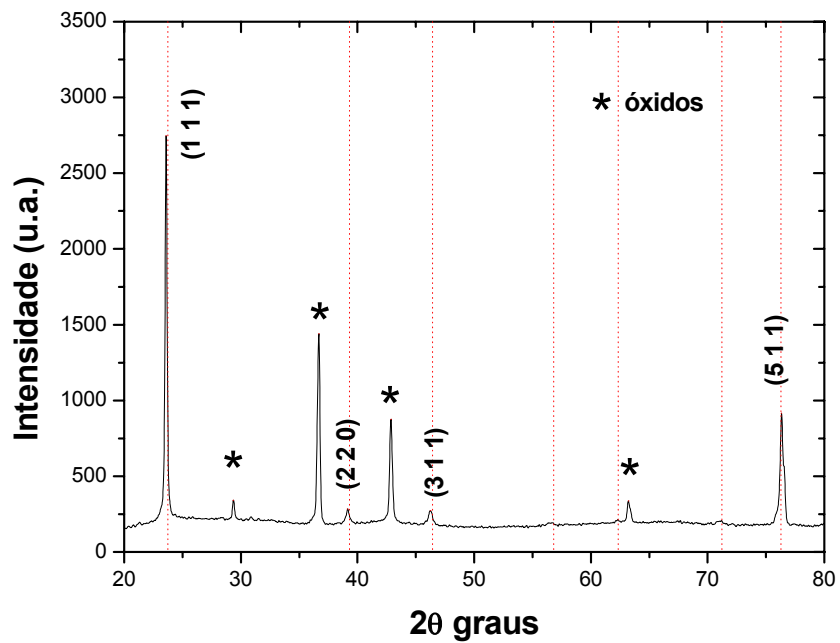


FIG. 6. 11 - Espectro de DRX de filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 Å/s, a 250 °C.

6.1.1.5 ABSORÇÃO ÓPTICA

A FIG. 6.12 mostra de forma comparativa os espectros de transmitância dos filmes depositados a diferentes temperaturas de substrato. Cada espectro mostra duas zonas de interesse: a absorção fundamental e as regiões de interferência. Os pontos próximos à banda de absorção são usados para determinar a banda proibida do semiconductor enquanto que a região de interferência é utilizada para obter a espessura do filme e o índice de refração em função do comprimento de onda.

A refletância dos filmes de CdTe foi utilizada juntamente com a transmitância no cálculo do coeficiente de absorção, mostrado na seção 3.3. O espectro de absorção obtido em função das diversas temperaturas de processamento é mostrado na FIG. 6.13. Amostras depositadas à temperatura ambiente e a 170 °C possuem o coeficiente de absorção, na faixa do visível, menor que o das amostras depositadas a 210 °C e 250 °C; ou seja, essas amostras possuem menor capacidade na absorção de luz. Um ponto importante a ser mencionado é o início da região de absorção. A aresta de absorção, obtida pela derivada de primeira ordem da curva α versus λ , para os filmes depositados nas diferentes temperaturas de deposição, situa-se entre 800 e 820 nm, valor que está de acordo com o encontrado na literatura (ARANDA, 1984; EL-SHASLY e EL-MOUSLY, 1981; MYERS, 1981).

Os valores do coeficiente de absorção foram inseridos em um gráfico de α^2 versus $h\nu$ a fim de obter o valor da banda proibida conforme teoria da seção 3.3. Os resultados estão mostrados na FIG 6.14. Comparando essas curvas podemos observar que, para filmes depositados à temperatura de 250 °C, a inclinação da curva, próxima a região de absorção, é mais abrupta indicando assim que os filmes depositados nesta temperatura possuem uma banda com menor densidade de defeitos.

A TAB 6.3 mostra a variação da banda proibida (E_g) dos filmes de CdTe com a temperatura do substrato (T_s). Como pode ser visto, o valor de E_g sofre um pequeno aumento com a temperatura do substrato. Este aumento também foi observado por EI-KADRY e colaboradores, 1986, e por SATHYAMOORTHY e colaboradores, 2002, embora estes últimos autores tenham encontrado valores superiores, entre 1,50 eV e 1,58 eV, para a banda proibida de filmes de CdTe depositados por ETRV, a 100

°C, 200 °C e 300 °C. O desvio positivo do valor de E_g com maiores temperaturas de substrato está relacionado, segundo estes autores, com a mudança de composição dos filmes, em particular com a redução do excesso de Te. No caso deste trabalho, uma pequena redução no excesso de Te também foi verificada na TAB. 6.2, o que pode explicar também este comportamento da banda proibida.

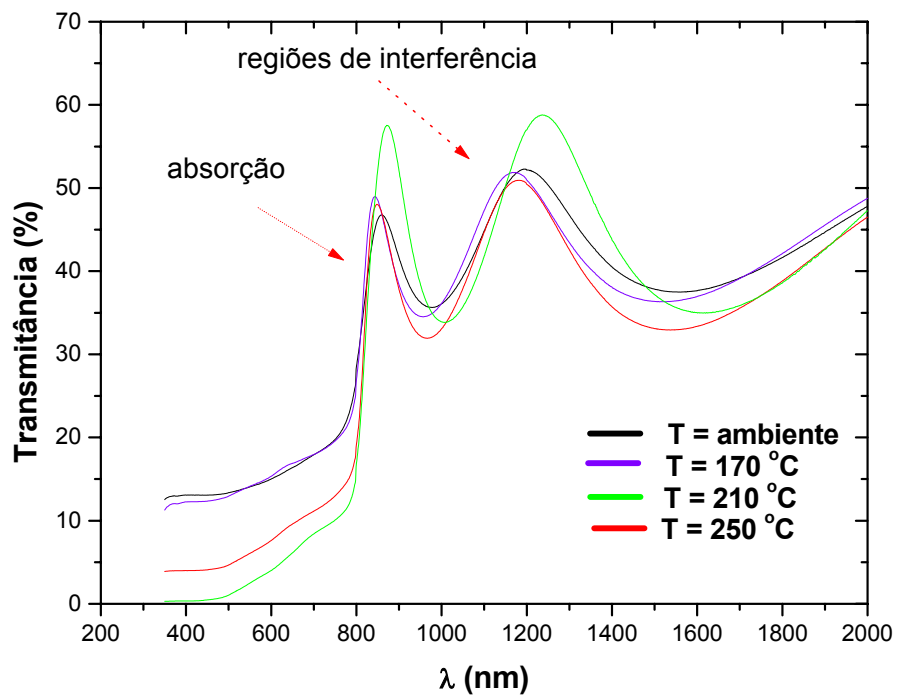


FIG. 6. 12 - Espectros de transmittância dos filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s, em substratos aquecidos a diferentes temperaturas.

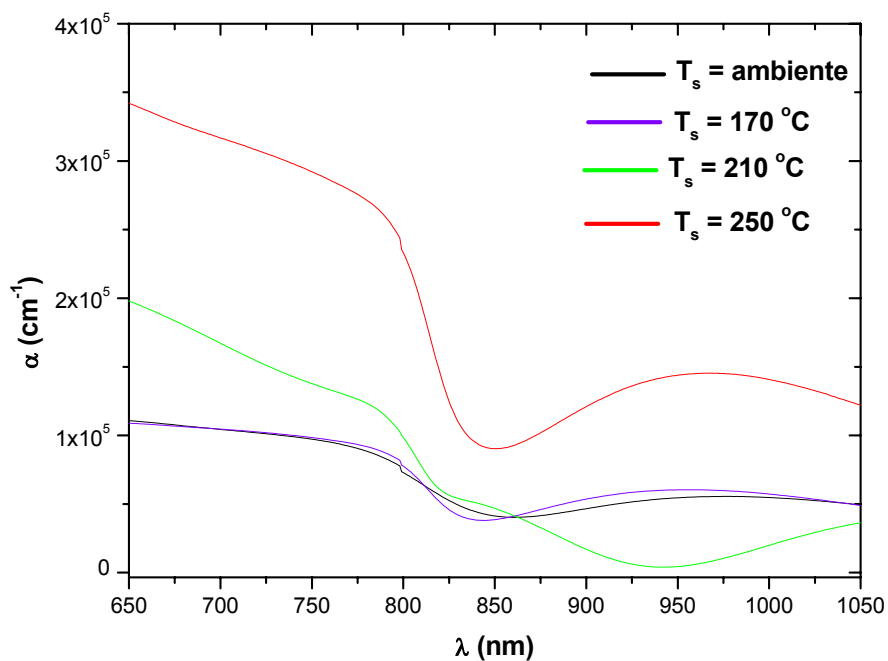


FIG. 6. 13 - Coeficiente de absorção óptica dos filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9Å/s em substratos aquecidos a diferentes temperaturas.

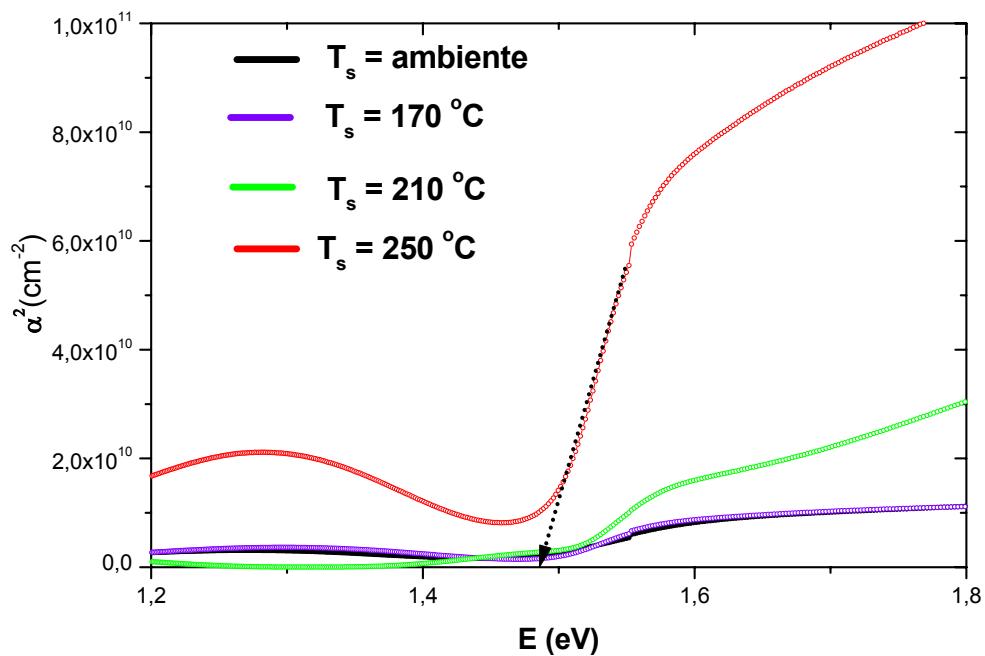


FIG. 6. 14 - Obtenção da banda proibida de filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s em diferentes temperaturas de substrato.

TAB. 6. 3 - Banda proibida dos filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s, em diferentes temperaturas de substrato.

T_s (°C)	E_g (eV)
ambiente	$1,45 \pm 0,01$
170	$1,47 \pm 0,01$
210	$1,48 \pm 0,01$
250	$1,49 \pm 0,01$

6.1.2 EFEITO DE UM TRATAMENTO TÉRMICO

Conforme mencionado no item 5.5 deste trabalho, a amostra depositada à temperatura ambiente foi submetida a um tratamento térmico em alto vácuo a 200 °C durante 30 minutos com o objetivo de comparar as propriedades deste filme com as dos filmes crescidos em substratos aquecidos.

6.1.2.1 ESPESSURA

A redução observada na espessura devido ao tratamento térmico foi de 4323 Å a 3906 Å. Esta redução pode estar associada a uma densificação do filme, resultado da eliminação de defeitos e melhora da cristalinidade.

6.1.2.2 MORFOLOGIA

A FIG. 6.15 mostra a micrografia do filme de CdTe depositado à temperatura ambiente com posterior tratamento térmico a 200 °C durante 30 minutos. Pode-se

observar a existência de aglomerados de grãos dispersos numa região em que predominam grãos uniformes com tamanho médio de 418 Å. Uma comparação com a FIG. 6.3 mostra que o tamanho de grão não variou com o tratamento térmico. Do mesmo modo a rugosidade média, que neste caso foi de 2,682 nm, também teve pouca variação com o tratamento, conforme pode ser constatado na TAB. 6.1.

6.1.2.3 COMPOSIÇÃO

A TAB. 6.4 apresenta as percentagens atômicas de Cd e de Te obtidas através da análise de EDS dos filmes de CdTe depositados à temperatura ambiente, antes e após tratamento térmico a 200 °C, durante 30 minutos. Pode-se observar que o tratamento térmico provocou uma redução no percentual de Te fazendo com que a composição dos filmes se aproximasse do valor estequiométrico. Efeito semelhante pôde ser visto na TAB. 6.2, devido ao aquecimento dos substratos.

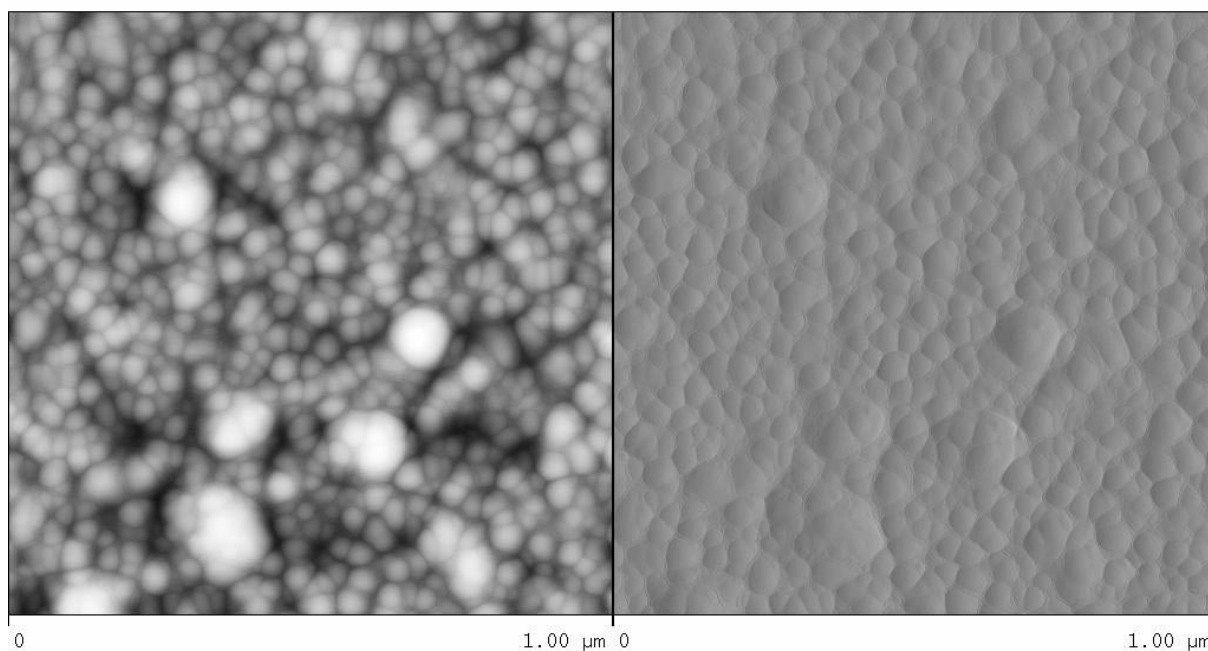


FIG. 6. 15 - Micrografia de força atômica do filme de CdTe depositado com taxa de 1,9 Å/s, à temperatura ambiente com posterior tratamento térmico.

TAB. 6. 4 - Percentuais atômicos de Cd e de Te nos filmes depositados com taxa de 1,9 Å/s, à temperatura ambiente, antes e depois de tratamento térmico a 200°C, durante 30 minutos.

Condições do filme de CdTe	Percentagem atômica	
	Cd	Te
Como depositado	47,7	52,3
Tratado termicamente	49,9	50,1

6.1.2.4 ESTRUTURA CRISTALINA

As FIG. 6.16 e FIG. 6.17 mostram respectivamente os espectros de DRX das amostras depositadas à temperatura ambiente, antes e após o tratamento térmico a 200 °C, durante 30 minutos.

Observa-se que o tratamento térmico promoveu a cristalização do filme, o que é evidenciado tanto pelo aparecimento do pico mais intenso do CdTe, o pico (1 1 1), como pela exclusão do “background” localizado na região de baixos ângulos, característico de fase amorfa. Foi observado também, através da comparação entre as intensidades relativas dos picos dos óxidos com o pico (5 1 1) do CdTe, que a quantidade de óxidos decresceu após o tratamento térmico.

Comparando a FIG. 6.16, com as FIG. 6.10 e 6.11 (que corresponde à situação de crescimento de filmes em substratos aquecidos), pode-se observar que o efeito do tratamento térmico é semelhante ao do aquecimento do substrato, ou seja, ambos contribuem para a cristalização do filme. A vantagem do tratamento térmico está associada à redução das fases de óxidos, o que não é verificada em filmes depositados em substratos aquecidos.

6.1.2.5 ABSORÇÃO ÓPTICA

A FIG. 6.18 mostra o espectro de transmitância de um filme de CdTe depositado à temperatura ambiente e posteriormente tratado a 200 °C, durante 30 minutos. O espectro da amostra sem tratamento é apresentado para efeito de comparação. Observa-se claramente a região de absorção, próximo a 800 nm. O tratamento térmico promoveu um aumento na transmitância e uma melhor definição da aresta de absorção, efeito observado por ARANDA e colaboradores, 1984.

O espectro da transmitância e o da refletância foram utilizados na obtenção da banda proibida, conforme mostrado no item 3.3.3. A FIG. 6.19 mostra o gráfico α^2

versus $h\nu$ a partir do qual o valor da banda proibida é obtido. Verifica-se que a região linear, característica da absorção, torna-se mais abrupta após o tratamento térmico, indicando que este processamento é eficaz na redução dos defeitos no interior da banda. O mesmo efeito foi obtido através do aquecimento dos substratos conforme observado na FIG. 6.13. A TAB. 6.5 compara os valores da banda antes e após o tratamento térmico dos filmes. Esses valores, associados aos de DRX, mostram que a redução da quantidade de fases extras e o conseqüente aumento da cristalinidade do filme com o tratamento térmico fazem com que a banda proibida se aproxime do valor da banda do CdTe volumétrico.

Outra observação a ser ressaltada é que o efeito do tratamento térmico pós-deposição é semelhante ao do aquecimento dos substratos, no que se refere ao deslocamento da banda para maiores valores. Uma comparação da TAB. 6.5 com a TAB. 6.3 mostra que o valor da banda proibida dos filmes depositados a 210 °C é o mesmo da banda dos filmes tratados a 200 °C, ou seja, 1,48 eV. Para estes filmes tratados, é possível também relacionar este desvio com a redução do excesso de Te, observada na TAB. 6.4.

Os pontos de máximo e mínimo das franjas de interferência da FIG. 6.18b foram utilizados para o cálculo do índice de refração (n) do filme de CdTe de acordo com a EQ. 3.16 desenvolvida por GOODMAN, 1978. Os índices de refração do ar e do vidro foram tomados como 1 e 1,5, respectivamente. Substituindo os parâmetros na EQ. 3.16, obtém-se o valor de $n = 2,5$ para um comprimento de onda compreendido entre 1590 a 1940 nm. Utilizando o mesmo método de obtenção de n , AHMAD-BITAR e ARAFAH, 1998, obtiveram o valor do índice de refração igual a 2,64 para filmes de CdTe de 2,70 μm de espessura, depositados em substratos de vidro e tratados termicamente a 400 °C durante 30 minutos. Para MYERS e colaboradores, 1981, o valor de n teve variação de 2,88 a 2,65 para comprimentos de onda compreendidos entre 900 e 1900 nm.

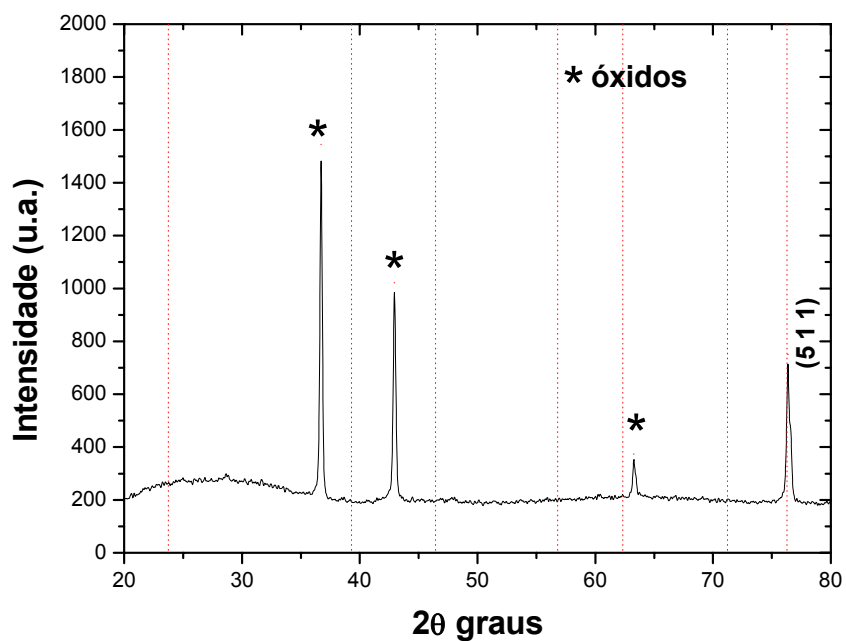


FIG. 6. 16 - Espectro de DRX de filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s à temperatura ambiente.

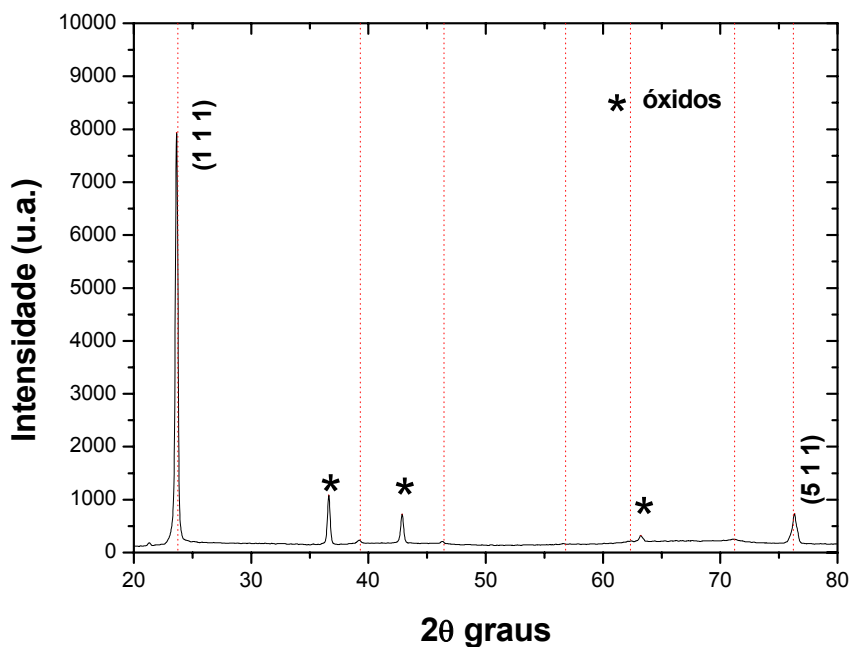


FIG. 6. 17- Espectro de DRX de filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s à temperatura ambiente após tratamento térmico a 200 °C, durante 30 minutos.

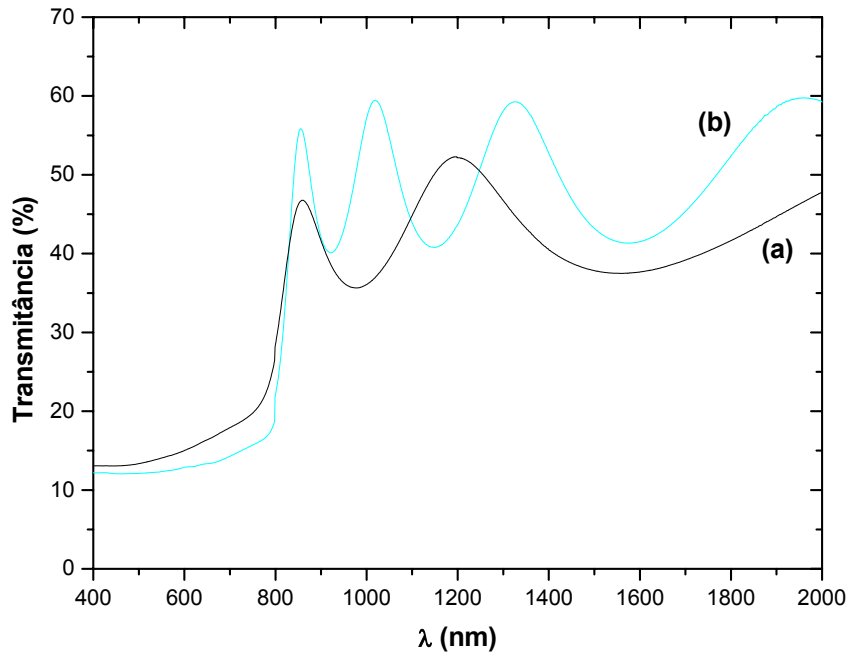


FIG. 6. 18 - Espectro de transmitância de filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s à temperatura ambiente: a) antes do tratamento térmico, b) após tratamento térmico a 200 °C, durante 30 minutos.

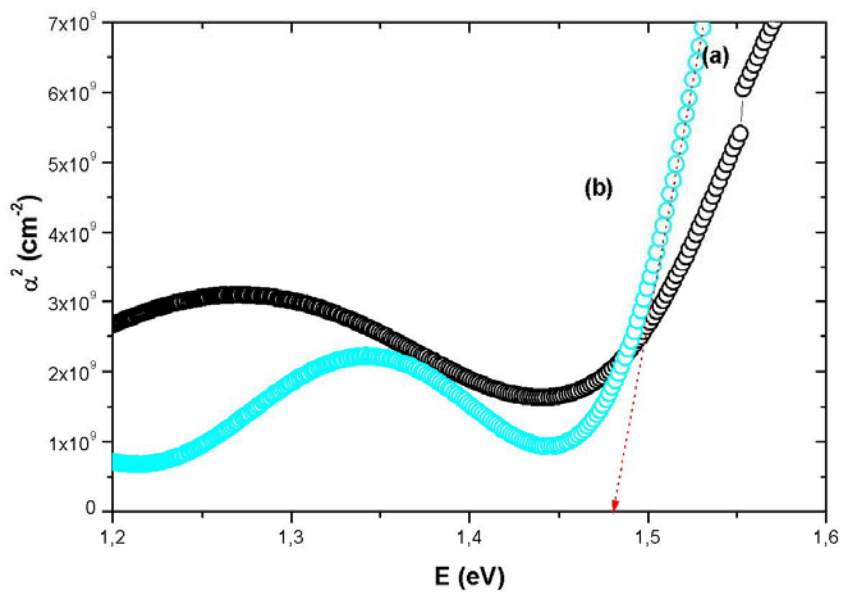


FIG. 6. 19 - Obtenção da banda proibida de filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s à temperatura ambiente: a) antes do tratamento térmico; b) após tratamento térmico a 200 °C, durante 30 minutos.

TAB. 6. 5 - Banda proibida de filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s à temperatura ambiente e tratado termicamente.

Condições do filme de CdTe	Banda proibida (eV)
Como depositado	1,45 ± 0,01
Tratado termicamente	1,48 ± 0,01

6.2 SÉRIE B: FILMES DEPOSITADOS COM TAXA DE 10,5 Å/S NO CRISTAL

6.2.1 EFEITO DA TEMPERATURA DO SUBSTRATO

6.2.1.1 ESPESSURA

Com o aumento da taxa de deposição de 1,9 Å/s para 10,5 Å/s, o tempo de deposição dos filmes de CdTe de mesma espessura foi drasticamente reduzido, tornando o processo de fabricação de filmes economicamente viável.

O efeito de redução da espessura com o aumento da temperatura dos substratos também foi observado nos filmes depositados com taxa de 10,5 Å/s. A FIG. 6.20 mostra a variação de espessura em função da temperatura do substrato.

Os filmes depositados à temperatura ambiente possuem espessura da ordem de 4430 Å. Com o aumento da temperatura do substrato para 300 °C estes filmes passaram a ter 2014 Å de espessura. Comparando este resultado com o obtido para filmes depositados com taxa de 1,9 Å/s podemos afirmar que a perda de material no substrato, principalmente para filmes crescidos em substratos aquecidos a 300 °C, foi reduzida com o aumento da taxa.

O acréscimo da taxa de deposição é decorrente do aumento da corrente na barquinha que conseqüentemente eleva a temperatura da fonte, provocando um acréscimo na emissão de moléculas de Cd e Te₂ para o sistema. Portanto, uma grande quantidade destas moléculas são combinadas próximas ao substrato num tempo relativamente menor em relação aos filmes depositados com taxa de 1,9 Å/s, para uma mesma espessura. Este efeito explica a redução de perda de material na temperatura de substrato de 300 °C.

Além disso, para que se inicie o processo de formação do filme, a barreira de nucleação deve ser vencida. Esta barreira de nucleação e, conseqüentemente os raios críticos das espécies Cd e Te, decrescem com o aumento da supersaturação, aumentando a probabilidade de formação do filme. A teoria de nucleação homogênea prevê que o raio do núcleo crítico é dado pela seguinte expressão:

$$r^* = \frac{2\sigma_{cv}V}{K_B T \ln\left(\frac{P_F}{P_S}\right)} \quad (6.1)$$

Onde:

σ_{cv} : energia livre interfacial da superfície sólido-vapor

V: volume da fase sólida

T: temperatura do substrato

K_B : constante de Boltzman

P_S : pressão de vapor na temperatura do substrato

P_F : pressão de vapor na temperatura da fonte

A razão P_F/P_S é a supersaturação. A EQ. 6.1 mostra que, para uma mesma temperatura de substrato (por exemplo 300 °C), quanto maior for a temperatura da fonte (como é o que ocorre quando a taxa aumentou de 1,9 para 10,5 Å/s) maior será a supersaturação e menor será o raio crítico favorecendo o processo de nucleação. Isto explica a formação de filmes com taxa de 10,5 Å/s na temperatura de substrato de 300 °C.

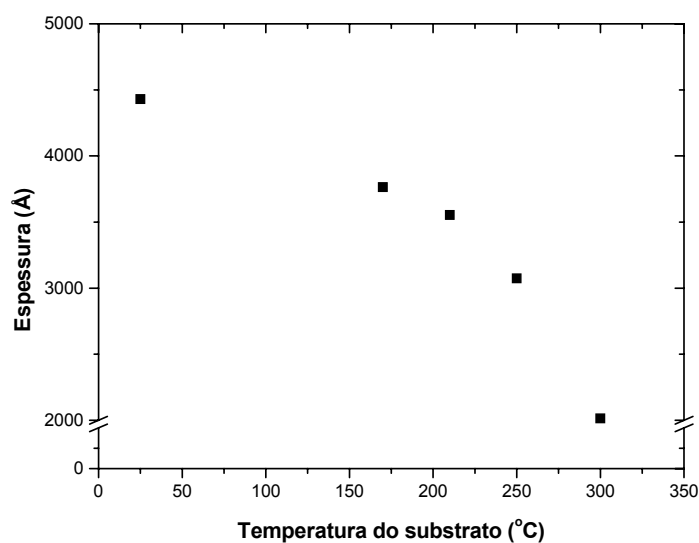


FIG. 6. 20 - Efeito da temperatura do substrato na espessura dos filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 Å/s.

6.2.1.2 MORFOLOGIA

As FIG. 6.21, FIG. 6.22, FIG. 6.23 e FIG. 6.24 mostram, respectivamente, as micrografias dos filmes de CdTe depositados em substratos à temperatura ambiente, 210 °C, 250 °C e 300°C. Os filmes depositados à temperatura ambiente possuem grãos equiaxiais, arredondados e uniformemente distribuídos. Os filmes depositados a 210 °C não possuem uma distribuição uniforme de tamanho de grão, podendo-se observar aglomerados de grãos pequenos numa matriz formada por grãos maiores. Este comportamento não é mais observado a partir de 250 °C, onde o tamanho de grão é maior e de distribuição mais uniforme.

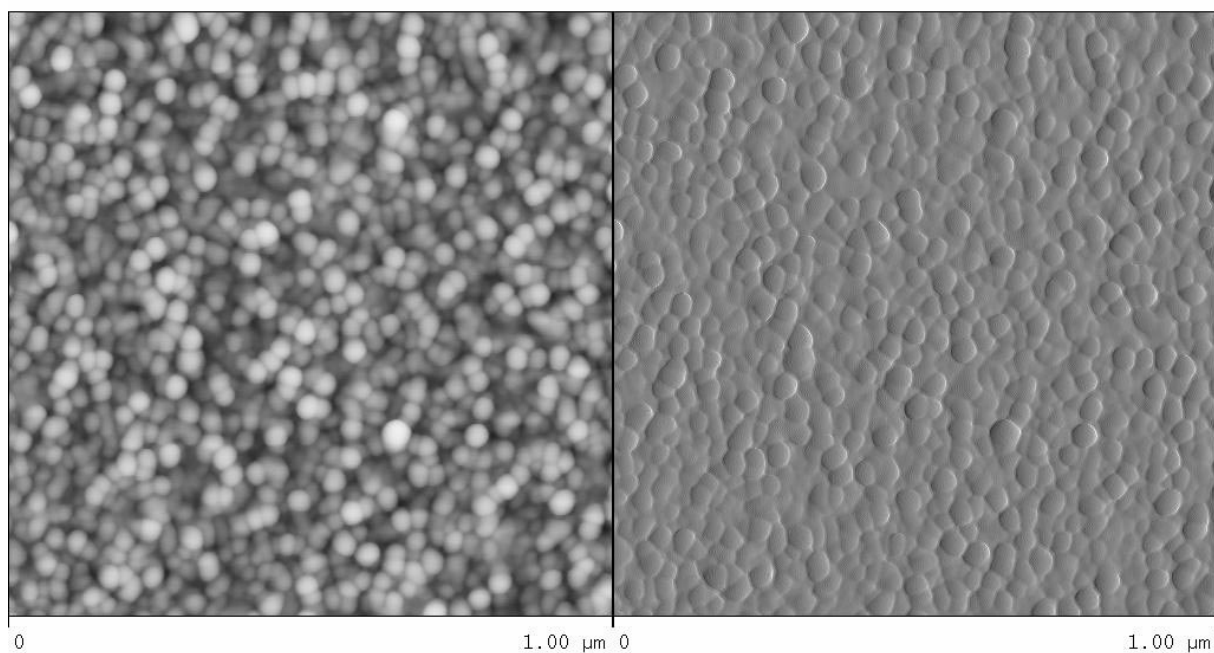


FIG. 6. 21 - Micrografia de força atômica do filme de CdTe depositado com taxa de 10,5 Å/s, à temperatura ambiente.

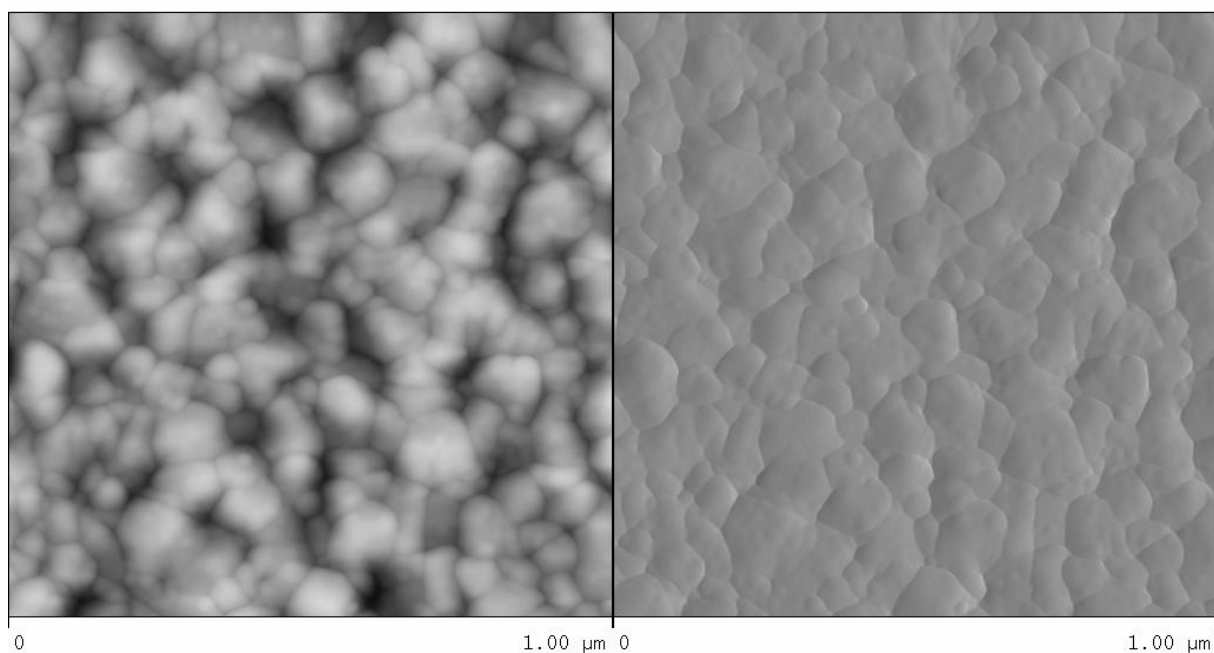


FIG. 6. 22- Micrografia de força atômica do filme de CdTe depositado com taxa de 10,5 Å/s a 210 °C.

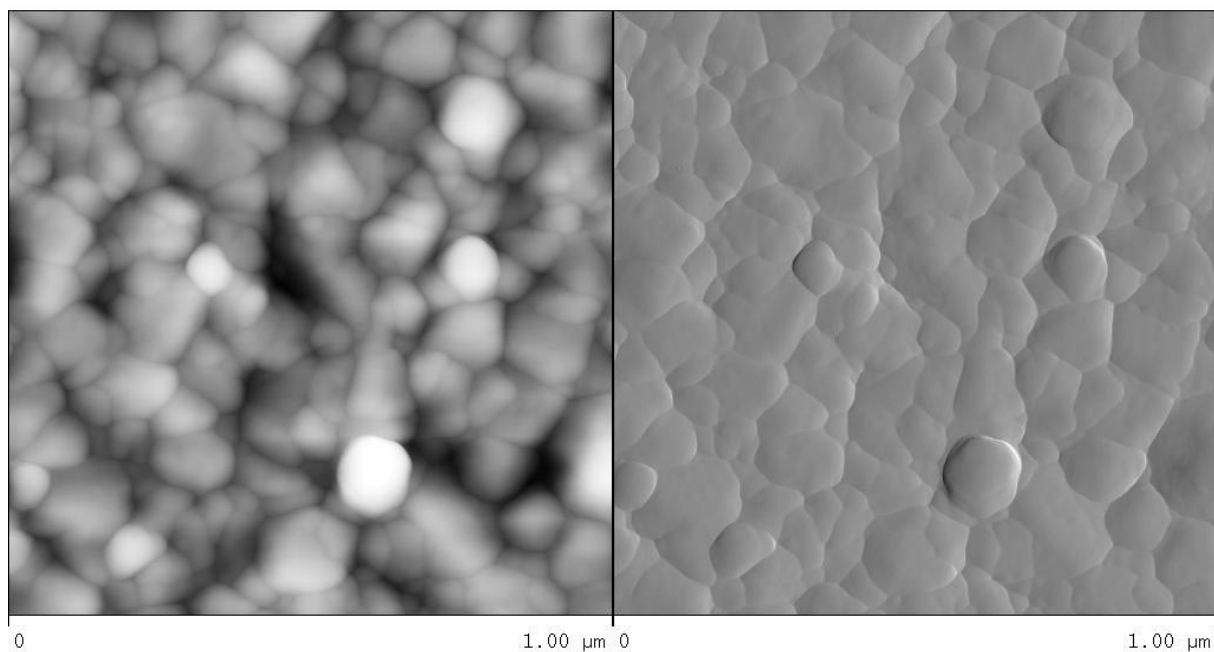


FIG. 6. 23 - Micrografia de força atômica do filme de CdTe depositado com taxa de 10,5 Å/s, a 250°C.

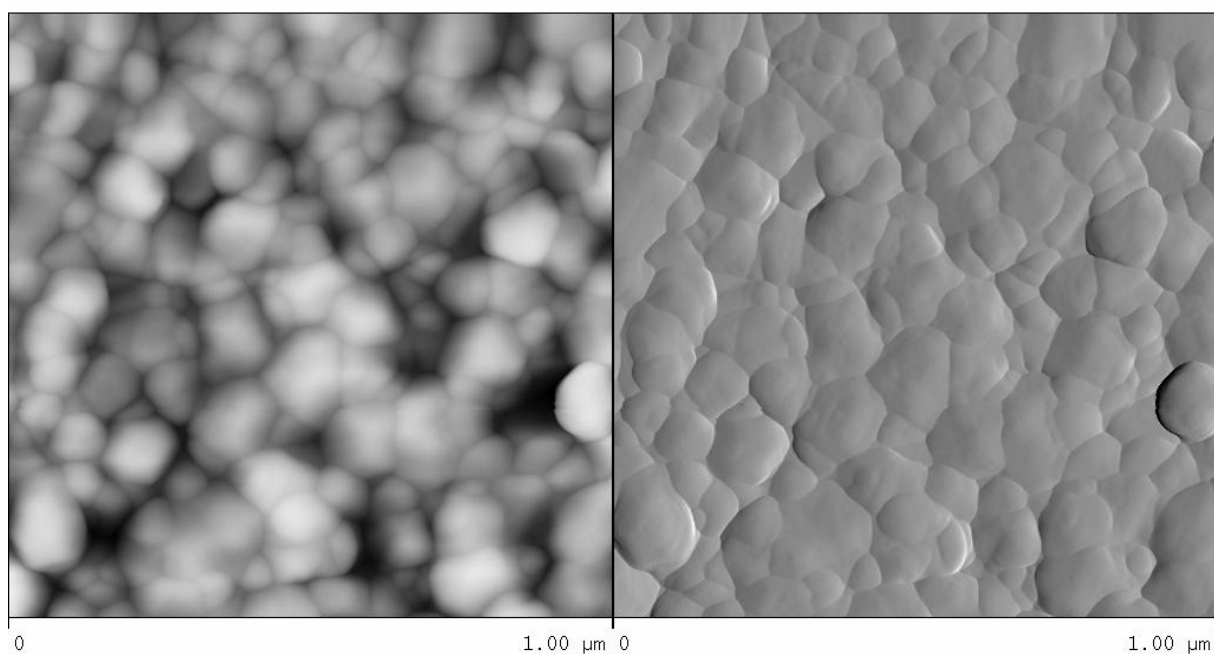


FIG. 6. 24 - Micrografia de força atômica de filmes de CdTe depositado com taxa de 10,5 Å/s, a 300°C.

A TAB. 6.6 mostra os valores da rugosidade média dos filmes obtidos a diferentes temperaturas de substrato. Nessa mesma tabela também encontram-se os valores do tamanho médio dos grãos e seus respectivos desvios padrão. Pode-se observar que, com o aumento da temperatura do substrato, houve um aumento considerável do TG (de 0,029 para 0,084 μm) e da rugosidade (de 2,483 nm para 9,181 nm). No entanto, o aumento no tamanho de grão com a temperatura do substrato é um pouco menor do que o aumento observado na TAB. 6.1, referente aos filmes depositados com taxa de 1,9 $\text{\AA}/\text{s}$. Este comportamento pode ser devido ao aumento da taxa de deposição que afeta os processos de nucleação e crescimento de grão. O efeito da temperatura do substrato no tamanho de grão também foi observado por SETO e colaboradores, 2001.

Os filmes depositados em substratos à temperatura ambiente possuem superfície menos rugosa, aspecto que pode estar associado à distribuição uniforme do tamanho dos grãos e ao menor tamanho de grão destas amostras. Este efeito também foi observado nos filmes depositados com taxa de 1,9 $\text{\AA}/\text{s}$.

As figuras FIG. 6.25 e FIG. 6.26 mostram uma vista tridimensional dos filmes obtidos nas temperaturas de 210 $^{\circ}\text{C}$ e 300 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Nessas figuras pode-se observar melhor a forma facetada dos grãos e a melhora na distribuição do tamanho dos grãos decorrente do aumento da temperatura. A irregularidade no formato dos grãos e o aumento no tamanho dos grãos podem ser os fatores responsáveis pelo aumento da rugosidade dos filmes.

TAB. 6. 6 -Tamanho de grão e rugosidade Ra dos filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 $\text{\AA}/\text{s}$, em diferentes temperaturas de substrato.

amostra	$T_{\text{sub}} (^{\circ}\text{C})$	$(\text{TG} \pm \text{DP}) (\mu\text{m})$	Ra (nm)
S25-N20	Ambiente	$0,029 \pm 0,003$	2,483
S210-O22	210	$0,065 \pm 0,009$	3,862
S250-O23	250	$0,076 \pm 0,010$	5,751
S300-O24	300	$0,084 \pm 0,009$	9,181

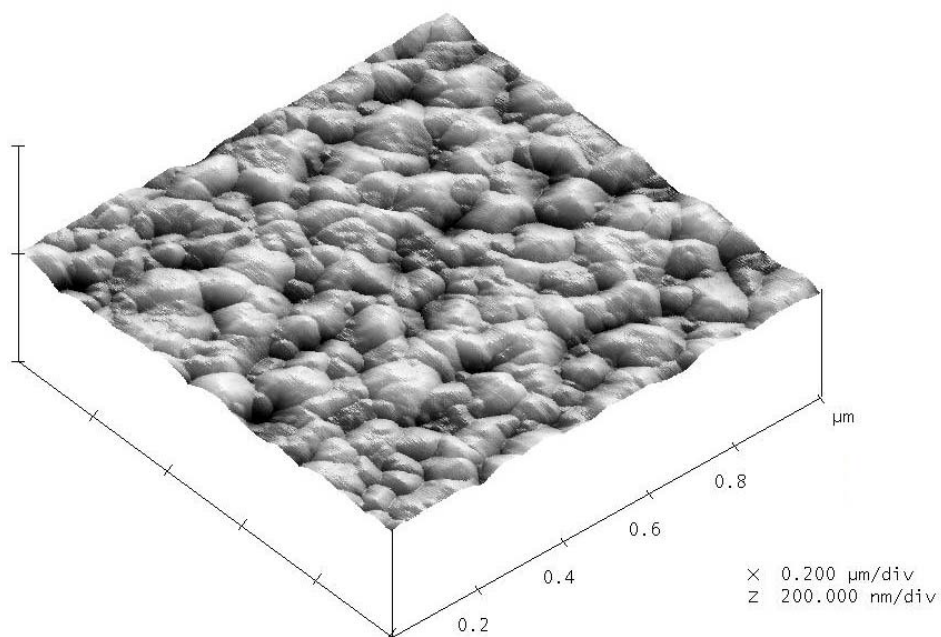


FIG. 6. 25 - Morfologia superficial do filme de CdTe depositado com taxa de 10,5 Å/s, a 210 °C.

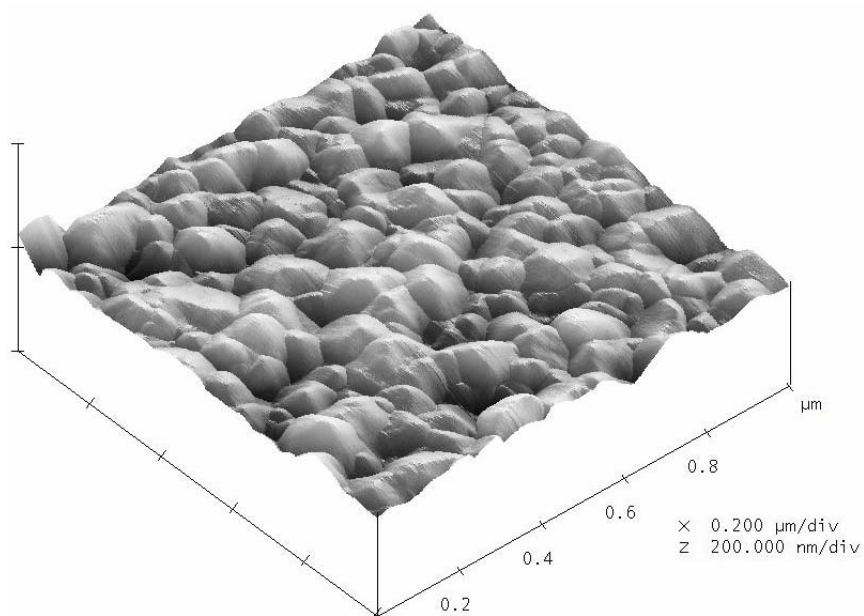


FIG. 6. 26 - Morfologia superficial do filme de CdTe depositado com taxa de 10,5 Å/s, a 300 °C.

6.2.1.3 COMPOSIÇÃO

A composição dos filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 Å/s sofreu pequenas variações com o aumento da temperatura do substrato. A TAB. 6.7 mostra a variação da composição com o aumento da temperatura do substrato.

Os filmes depositados em temperaturas abaixo de 210 °C são levemente ricos em Te. Acima de 250 °C os filmes são estequiométricos.

A FIG. 6.27 ilustra o espectro de EDS de um filme depositado à temperatura ambiente. Além dos picos correspondentes aos elementos Cd e Te podemos observar um pico de silício devido ao substrato de vidro utilizado nas deposições.

Em suma, com o aumento da temperatura do substrato pode-se verificar uma redução do excesso de Te nos filmes, resultado também observado por SEBASTIAN, 1992 e SATHYAMOORTY, 2002.

6.2.1.4 ESTRUTURA CRISTALINA

As FIG. 6.28, 6.29, 6.30, 6.31 e 6.32 mostram, respectivamente, os espectros de DRX das amostras depositadas nas temperaturas ambiente, 170 °C, 210 °C, 250 °C e 300 °C. Os filmes depositados nestas temperaturas apresentaram forte textura determinada pelo plano de difração (1 1 1). O aparecimento dos picos (2 2 0) e (3 1 1) com o aumento da temperatura do substrato mostra que este parâmetro contribui para decrescer a orientação dos filmes na direção (1 1 1). A esta taxa de deposição nenhuma fase extra foi encontrada, mostrando assim a boa qualidade dos filmes obtidos. Filmes orientados na direção (1 1 1) também foram obtidos por LEE e colaboradores, 2001, que depositaram filmes com taxa de 83 Å/s variando a temperatura do substrato de 27 °C a 300 °C. Por outro lado, SARMAH e DAS, 1991, obtiveram por ETRV filmes amorfos à temperatura ambiente, com taxas de 20 a 40 Å/s.

TAB. 6. 7 - Percentagem atômica de Cd e Te nos filmes depositados com taxa de 10,5 Å/s, em diferentes temperaturas de substrato.

Temperatura do substrato (°C)	Porcentagem atômica	
	Cd	Te
Ambiente	47,0	53,0
170	48,2	51,8
210	46,8	53,2
250	50,1	49,9
300	49,1	50,9

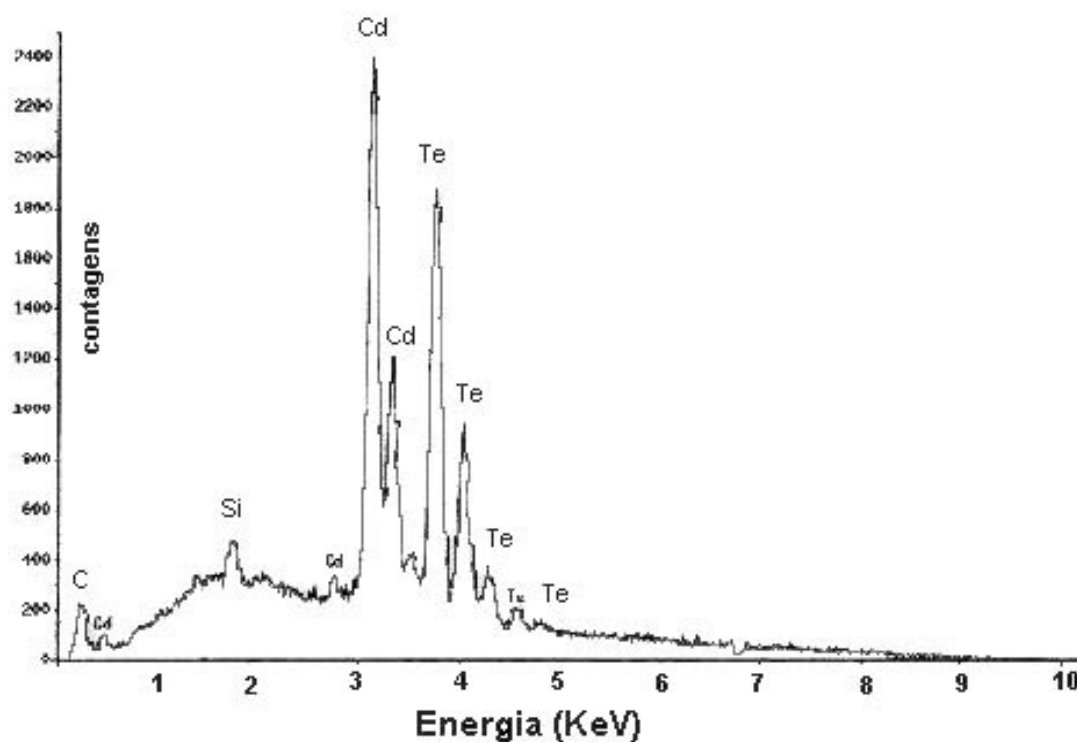


FIG. 6. 27 - Espectro de EDS de um filme de CdTe depositado com taxa de 10,5 Å/s, à temperatura ambiente.

O aparecimento dos picos (2 2 0) e (3 1 1) com o aquecimento dos substratos é também observado por diversos autores (SATHYAMOORTHY, 2002; SETO, 2001; LEE, 1998).

Um dos fatores que podem ter contribuído para o aparecimento de uma forte orientação (1 1 1) nestes filmes foi a utilização de substratos amorfos de vidro, pois como estes substratos não possuem pontos de rede preferenciais para uma determinada direção de crescimento, a direção preferencial se torna a do plano compacto da estrutura blenda de zinco do CdTe, que é a direção (1 1 1).

A FIG. 6.33 mostra a superposição dos picos (1 1 1) do CdTe para filmes crescidos nas temperaturas estudadas. Observa-se que ocorreu uma redução da largura à meia altura dos picos com o aumento da temperatura do substrato indicando uma melhora na cristalinidade dos filmes e aumento do tamanho dos grãos. Observa-se também que em temperaturas de substrato superiores a 170 °C, há um pequeno deslocamento do pico (1 1 1) para a esquerda. Tal fato pode estar associado à introdução de tensões compressivas no plano do filme.

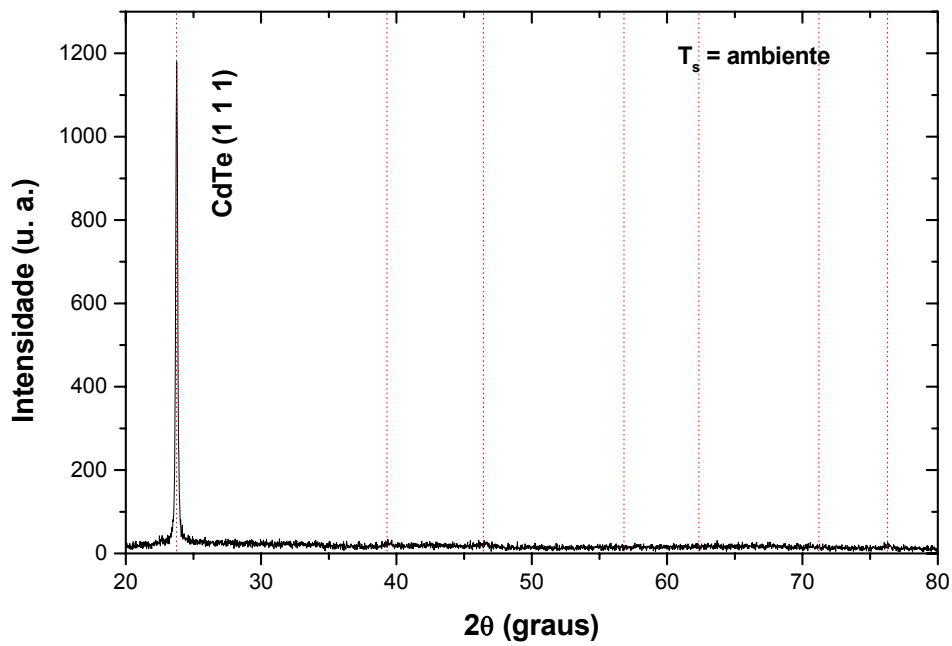


FIG. 6. 28 - Espectro de DRX de filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 Å/s à temperatura ambiente.

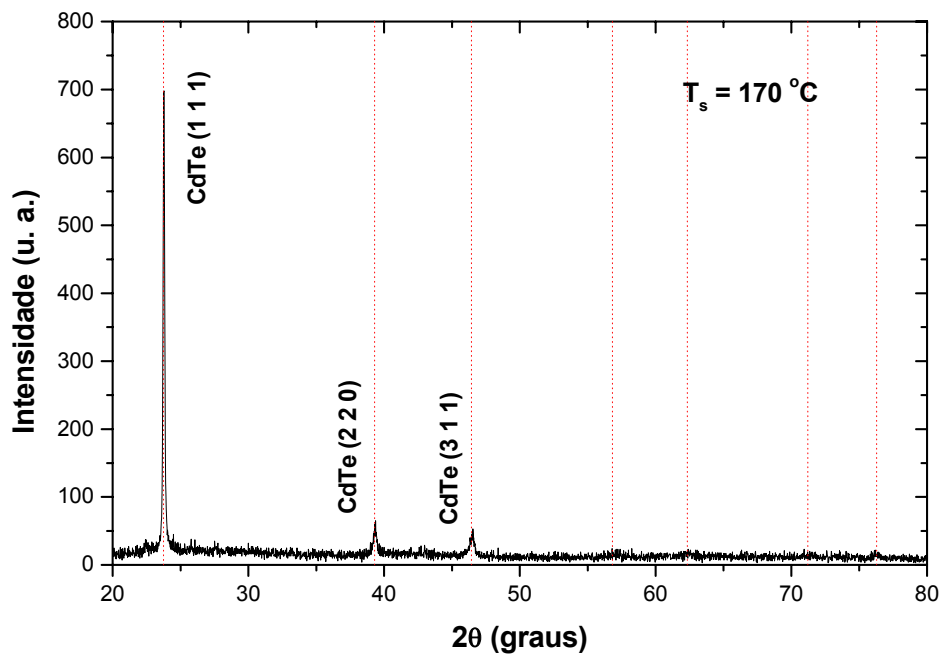


FIG. 6. 29 - Espectro de DRX de filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 Å/s, a 170 °C.

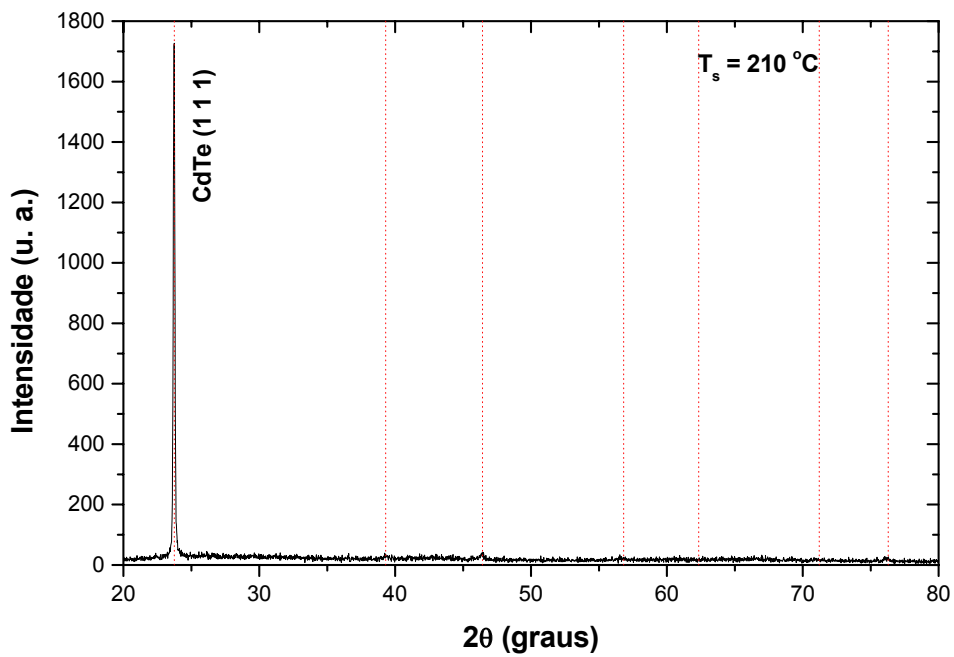


FIG. 6. 30 - Espectro de DRX de filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 Å/s, a 210 °C.

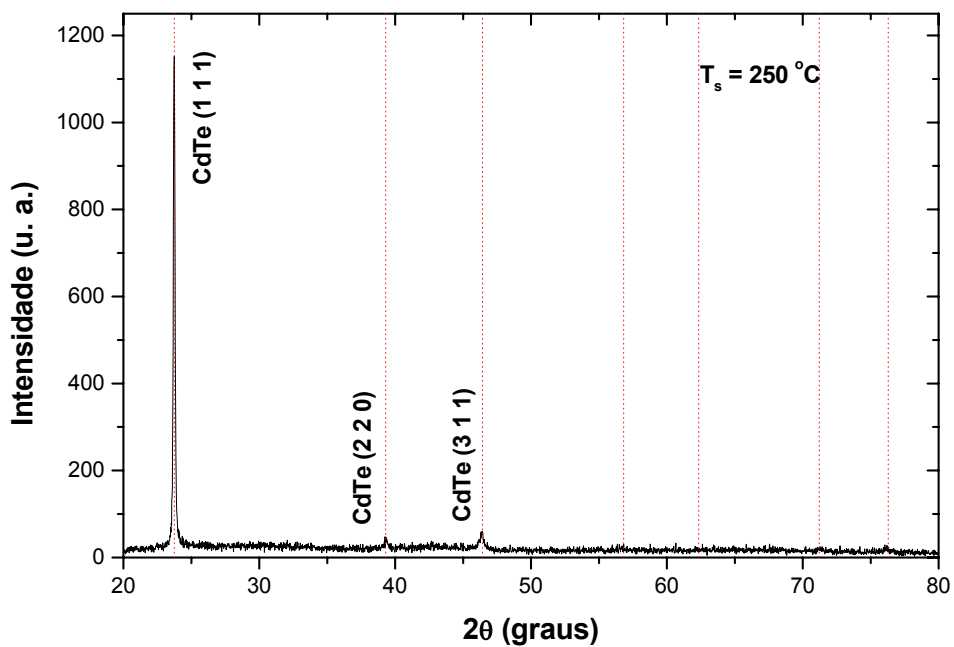


FIG. 6. 31 - Espectro de DRX de filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 Å/s, a 250 °C.

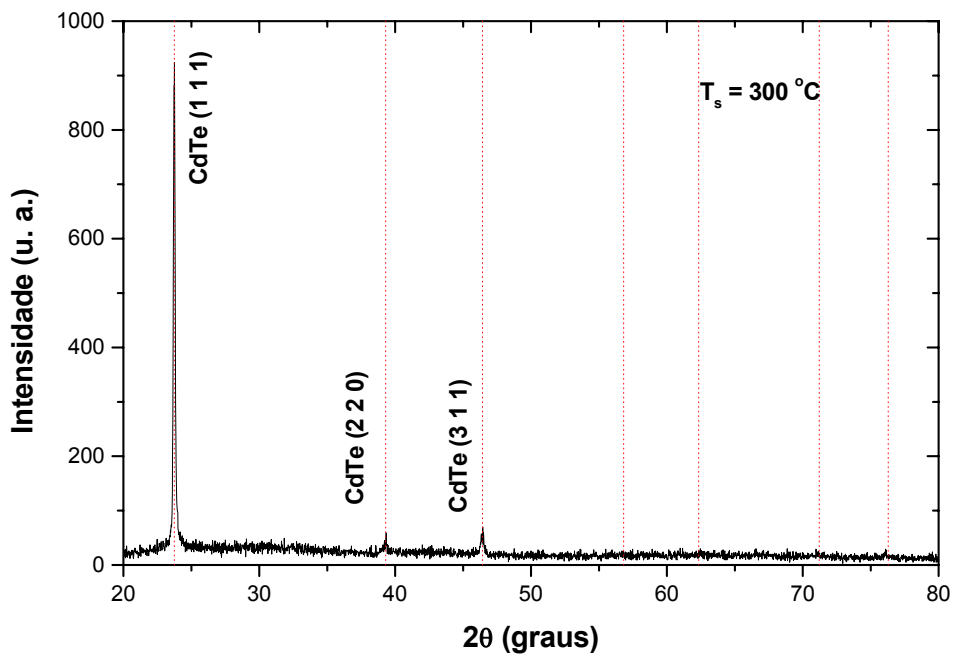


FIG. 6. 32 - Espectro de DRX de filmes de CdTe depositados com taxa de $10,5 \text{ \AA/s}$, a $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

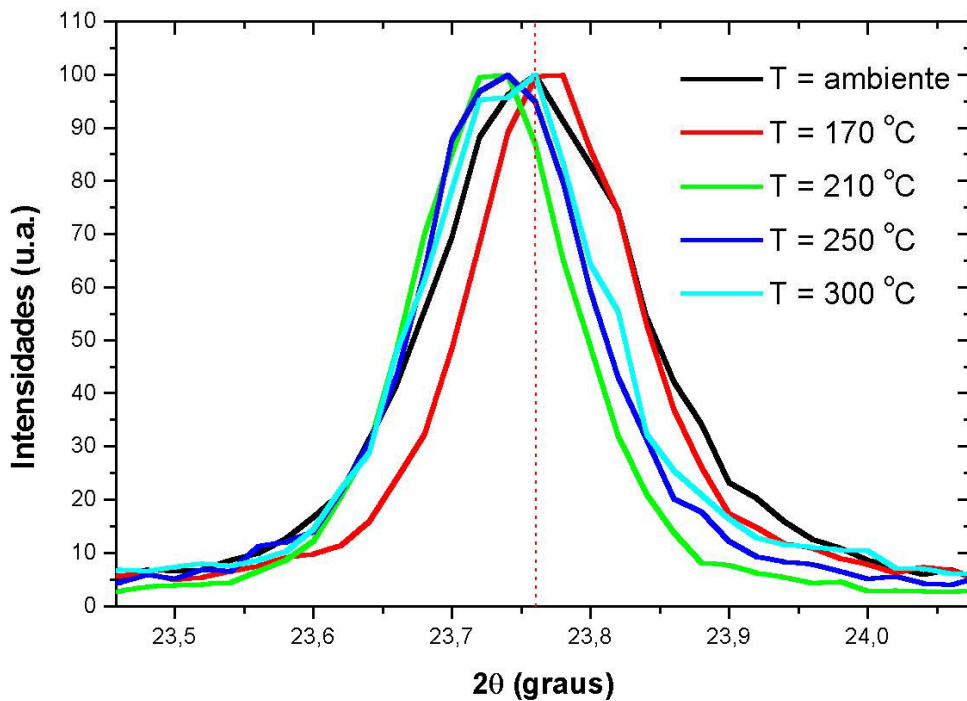


FIG. 6. 33 - Pico (1 1 1) do filme de CdTe depositado com taxa de $10,5 \text{ \AA/s}$, em diferentes temperaturas de substrato.

6.2.1.5 ABSORÇÃO ÓPTICA

A FIG. 6.34 apresenta os espectros de absorção óptica dos filmes depositados à temperatura ambiente, 210 °C, 250 °C e 300 °C. Pode-se observar pelo gráfico que as curvas de absorção vão se tornando mais abruptas na medida em que a temperatura do substrato aumenta. O ponto de inflexão das curvas corresponde à aresta de absorção que fica na faixa de comprimentos de onda compreendida entre 800 e 820 nm.

A energia da banda proibida dos filmes é obtida pelo prolongamento linear da curva de α^2 versus $h\nu$, conforme descrito no item 3.3.3. A FIG. 6.35 mostra, por exemplo, a obtenção da banda proibida de filmes depositados à temperatura ambiente.

A TAB. 6.8 mostra a energia da banda proibida obtida para os filmes depositados nas diferentes temperaturas de substrato. Observa-se que a banda proibida aumenta com a temperatura do substrato, comportamento este que é idêntico ao observado na TAB. 6.3. ARANDA e colaboradores, 1984, analisaram as propriedades ópticas de filmes depositados por ETRV em substratos aquecidos e obtiveram valores equivalentes da banda proibida. O acréscimo da banda proibida com o aumento da temperatura do substrato também é similar ao obtido pelo autor.

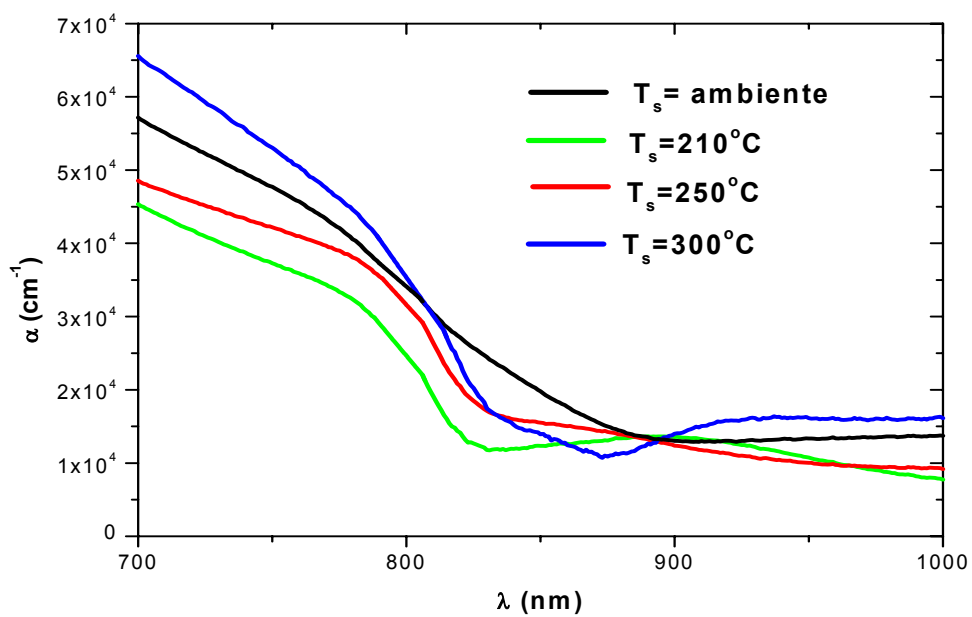


FIG. 6. 34 - Coeficiente de absorção óptica dos filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 Å/s, em diferentes temperaturas de substrato.

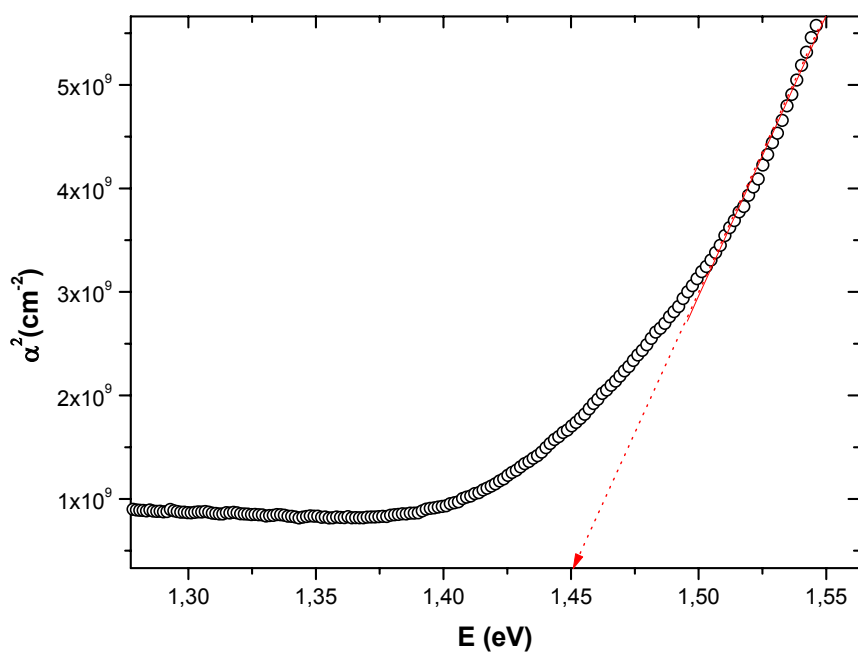


FIG. 6. 35 - Obtenção da banda proibida do filme de CdTe depositado com taxa de 10,5 Å/s, à temperatura ambiente.

TAB. 6. 8 - Banda proibida dos filmes depositados com taxa de 10,5 Å/s, em diferentes temperaturas de substrato.

T_s (°C)	E_g (eV)
ambiente	$1,45 \pm 0,01$
210	$1,50 \pm 0,01$
250	$1,50 \pm 0,01$
300	$1,49 \pm 0,01$

6.2.2 EFEITO DE UM TRATAMENTO TÉRMICO

As amostras depositadas com taxa de 10,5 Å/s à temperatura ambiente, também foram submetidas a um tratamento térmico com o intuito de comparar as propriedades físicas destes filmes com as dos filmes depositados em substratos aquecidos.

6.2.2.1 ESPESSURA

Os filmes de CdTe depositados à temperatura ambiente apresentaram espessuras da ordem de 4430 Å e após o tratamento térmico, em alto vácuo, a espessura encontrada foi de 4000 Å. Esta redução é semelhante à encontrada para filmes depositados com taxa de 1,9 Å/s que sofreram o mesmo tratamento térmico.

6.2.2.2 COMPOSIÇÃO

A TAB. 6.9 mostra os percentuais atômicos de Cd e Te dos filmes de CdTe, depositados à temperatura ambiente, antes e após tratamento térmico a 200 °C, durante 30 minutos. Pode-se notar que as quantidades de Cd e Te praticamente equalizaram após o tratamento térmico, que também contribuiu para eliminar o excesso de Te. Este comportamento também foi observado nos filmes depositados com taxa de 1,9 Å/s (TAB. 6.4).

TAB. 6. 9 - Percentuais atômicos de Cd e Te nos filmes depositados com taxa de 10,5 Å/s à temperatura ambiente, antes e após tratamento térmico a 200 °C, durante 30 minutos.

Condição do filme de CdTe	Percentagem atômica	
	Cd	Te
Como depositado	47,0	53,0
Tratado termicamente	49,9	50,1

6.2.2.3 ESTRUTURA CRISTALINA

A FIG. 6.36 mostra os espectros de DRX dos filmes depositados à temperatura ambiente, antes e após tratamento térmico a 200 °C, durante 30 minutos. Para amostras tratadas, observamos uma sensível perda da orientação (111) dos filmes indicada pelo aparecimento dos picos (2 2 0) e (3 1 1), efeito observado também por RUSU e RUSU, 2000 e por MOUTINHO e colaboradores, 1995, que utilizaram uma temperatura de 357 °C no tratamento térmico dos filmes de CdTe durante mesmo intervalo de tempo utilizado neste trabalho.

Comparando-se a FIG. 6.36 com a FIG. 6.28 – 6.32, pode-se afirmar que o efeito do tratamento térmico após a deposição é semelhante ao do aquecimento do substrato durante a deposição, qual seja, formar filmes menos orientados.

A FIG. 6.37 compara o pico (1 1 1) das amostras depositadas à temperatura ambiente antes e após tratamento térmico. Através desta comparação podemos verificar que o pico (1 1 1) da amostra recozida a 200 °C sofreu uma pequena redução da largura à meia altura indicando uma melhora na cristalinidade e aumento de grão.

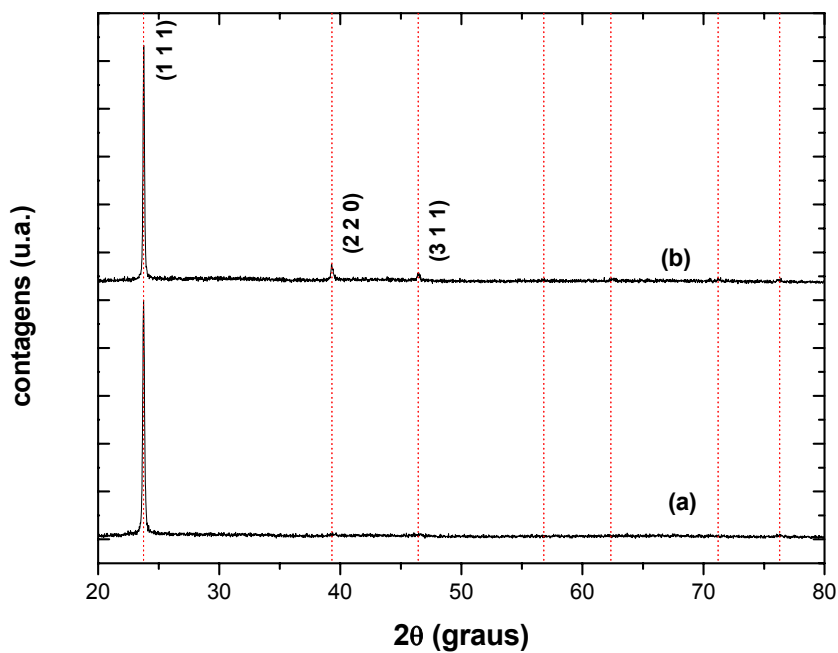


FIG. 6. 36 - Espectro de DRX de filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 Å/s à temperatura ambiente: a) antes do tratamento térmico; b) após tratamento térmico a 200 °C, durante 30 minutos.

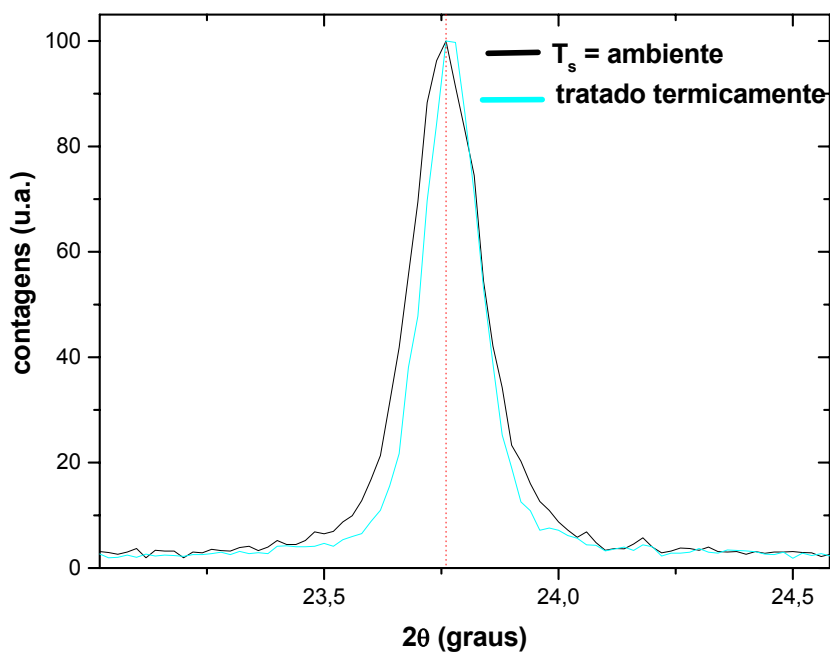


FIG. 6. 37 - Pico (1 1 1) do filme de CdTe depositado com taxa de 10,5 Å/s, à temperatura ambiente: antes e após tratamento térmico a 200 °C, durante 30 minutos.

6.2.2.4 ABSORÇÃO ÓPTICA

A FIG. 6.38 compara as curvas de absorção dos filmes de CdTe depositados à temperatura ambiente, antes e após tratamento térmico a 200 °C, durante 30 minutos. Como pode-se observar, a curva de absorção para filmes tratados termicamente é mais abrupta que a dos filmes como depositados. Isto significa que o tratamento térmico é responsável pela redução de defeitos no interior da banda. A obtenção da banda proibida para filmes tratados termicamente é mostrada na FIG. 6.39.

A TAB. 6.10 compara os valores da banda proibida dos filmes de CdTe depositados à temperatura ambiente, antes e após tratamento térmico a 200 °C durante 30 minutos. Comparando estes valores com os mostrados na TAB. 6.5 e levando em consideração a redução de Te, vista na TAB. 6.9, pode-se dizer que a banda proibida variou com a composição, tendendo ao valor do material na forma volumétrica, que é estequiométrico.

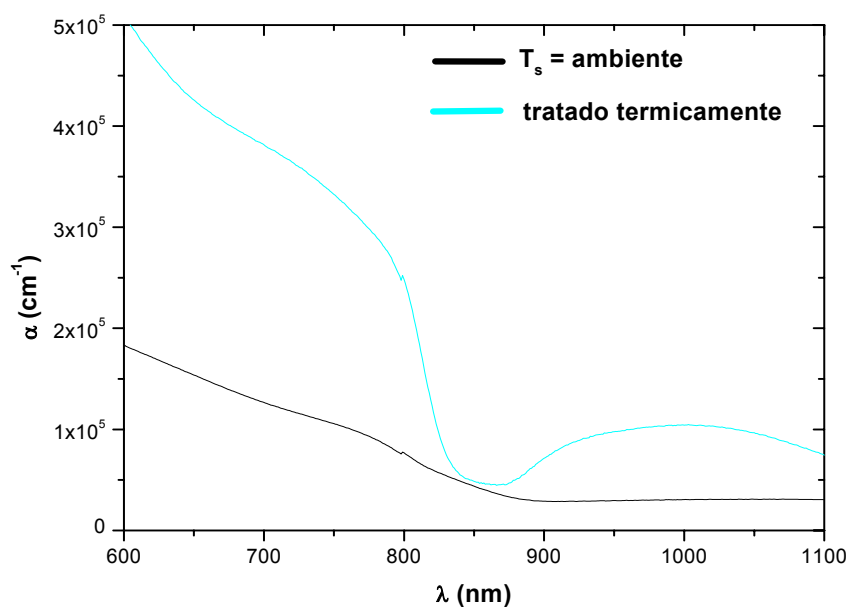


FIG. 6. 38 - Espectro de absorção óptica de filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5Å/s, à temperatura ambiente: antes do tratamento e após tratamento térmico a 200 °C, durante 30 minutos.

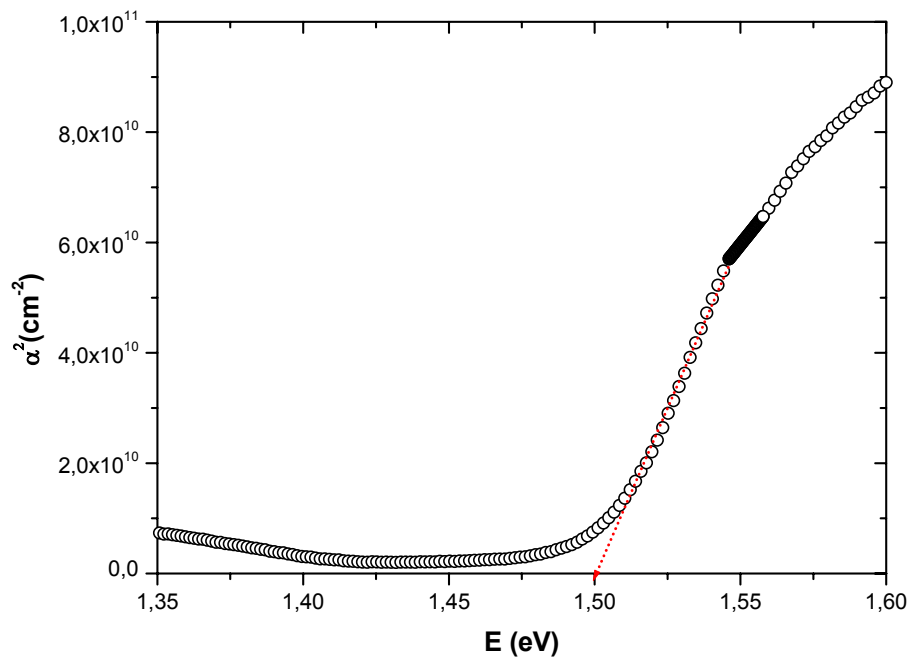


FIG. 6. 39 - Obtenção da banda proibida de filmes de CdTe depositados à temperatura ambiente com taxa de 10,5 Å/s após tratamento térmico.

TAB. 6. 10 - Banda proibida de filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 Å/s à temperatura ambiente e tratado termicamente.

Condições do filme de CdTe	E_g (eV)
Como depositado	$1,45 \pm 0,01$
Tratado termicamente	$1,50 \pm 0,01$

7 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste trabalho, filmes finos de CdTe foram depositados em substratos de vidro com diferentes taxas de deposição e temperaturas de substrato. Foi realizado também um tratamento térmico pós deposição a 200 °C em alto vácuo durante 30 minutos, a fim de se comparar as propriedades físicas destes filmes com as dos obtidos em substratos aquecidos.

Uma das limitações do sistema foi a taxa de deposição dos filmes de CdTe, que ficou limitada ao máximo de 12 Å/s, conforme mostra a FIG. 5.6. Além disso, devido ao tipo de cadinho utilizado nas evaporações, FIG. 5.3, observa-se que o cadinho de quartzo utilizado nas evaporações de CdTe possuía dimensões incompatíveis com a fonte de aquecimento (cesta de tungstênio) provocando um gradiente de temperatura vertical, fazendo com que o material se condensasse na borda estrangulada do cadinho, obstruindo a passagem de material.

Os patamares de taxa de deposição utilizados na literatura são superiores aos utilizados neste trabalho: 60 Å/s (CHAPMAN, 2002), 30 Å/s (McCANDLESS, 2001), 50 Å/s (DUKE, 1996), 20 Å/s (PRASADA RAO, 1995), 83 Å/s (NELSON, 1994) e 40 Å/s (SARMAH, 1991). Entretanto, SUZUKI e colaboradores, 1986, utilizaram uma taxa de 3,6 Å/s para depositar filmes de CdTe por ETRV. De acordo com o autor, esta taxa de deposição foi considerada baixa. A partir destas informações podemos considerar que as taxas utilizadas neste trabalho (1,9 Å/s e 10,5 Å/s) são relativamente baixas. Segundo SUZUKI, 1986, a utilização de taxas de deposição baixas tem o propósito de prevenir a geração de aceitadores nativos.

A taxa de deposição teve papel fundamental na qualidade dos filmes de CdTe, no que diz respeito à cristalinidade e/ou aparecimento de fases extras. Os filmes depositados com taxa de 1,9 Å/s são caracterizados por possuírem uma grande quantidade de fases óxidas, fato que descreve a baixa cristalinidade dos filmes. Por outro lado, filmes depositados com taxa de 10,5 Å/s são desprovidos destas fases indesejáveis e apresentam uma forte orientação cristalina determinada pelo plano (1 1 1). Dois motivos podem estar diretamente relacionados com a melhora na qualidade destes filmes: o primeiro está relacionado ao tempo de deposição, pois

com o aumento da taxa de deposição de 1,9 Å/s para 10,5 Å/s, o tempo necessário para obter filmes de mesma espessura era reduzido em cinco vezes, fazendo com que a taxa de 10,5 Å/s fosse mais vantajosa em termos práticos de rendimento e saturação da bomba criogênica, que conseqüentemente refletia na qualidade do vácuo. A segunda causa é devido à densidade de partículas próximas ao substrato, pois com uma taxa de deposição tão pequena como 1,9 Å/s, espera-se que a densidade de moléculas próximas ao substrato seja menor, aumentando, portanto, a probabilidade destas reagirem com o oxigênio residual do sistema.

Outro efeito relacionado à taxa de deposição foi quanto à morfologia superficial. Os filmes depositados com taxa de 10,5 Å/s possuem grãos levemente menores que os dos filmes crescidos com taxa de 1,9 Å/s. Tal efeito comprova que com o aumento da taxa de deposição a taxa de nucleação se torna maior provocando assim a formação de filmes com uma alta densidade de grãos. Além da variação do tamanho dos grãos, uma variação na rugosidade também foi observada, sendo esta relacionada diretamente com o tamanho dos grãos, ou seja, para grãos maiores observamos uma rugosidade média maior. Portanto, filmes depositados com taxa de 1,9 Å/s são mais rugosos, como pôde ser comparado nas TAB. 6.1 e 6.6.

O efeito da taxa de deposição foi observado também nas propriedades ópticas através das curvas de absorção como mostra a FIG. 6.40. As curvas de absorção são mais abruptas para filmes depositados com taxa de 1,9 Å/s, efeito que não pôde ser explicado com os resultados de DRX, pois estes resultados mostraram que os filmes depositados com taxa de 10,5 Å/s são filmes de melhor qualidade.

Quanto à composição, não foram verificadas variações em função da taxa de deposição sendo que, para filmes depositados à temperatura ambiente, havia um excesso de Te. Este excesso desapareceu com o aumento da temperatura do substrato.

A qualidade dos filmes, no que diz respeito à presença de fases óxidas, foi função também da temperatura dos substratos. Esta temperatura teve efeitos distintos para as duas taxas de deposição. Para filmes depositados com taxa de 1,9 Å/s, os quais eram de baixa qualidade (possuíam uma grande quantidade de óxidos e uma grande parte de CdTe amorfo quando crescidos à temperatura ambiente), houve um aumento na cristalinidade identificado pelo aparecimento do pico mais intenso do CdTe (1 1 1). As fases óxidas não desapareceram com o aumento da

temperatura do substrato. Foi observado, através da comparação entre as intensidades relativas dos picos dos óxidos com o pico (5 1 1) do CdTe, que a quantidade de óxidos aumentou com a temperatura do substrato.

Para filmes depositados com taxa de 10,5 Å/s, a temperatura do substrato apenas contribuiu para uma redução da orientação cristalina (1 1 1), lembrando que os filmes depositados com esta taxa eram livres de fases extras.

A morfologia superficial dos filmes foi drasticamente afetada pelo aumento da temperatura do substrato e os efeitos observados para ambas as taxas foram: aumento do tamanho dos grãos e da rugosidade. Além disso, o aumento da temperatura contribuiu para uma distribuição mais homogênea do tamanho dos grãos.

O efeito da temperatura dos substratos nas propriedades ópticas foi o mesmo para ambas as taxas de deposição, ou seja, com o aumento da temperatura do substrato observamos: aresta de absorção fundamental mais definida e aumento do valor da banda proibida. Este aumento está relacionado com a redução observada no excesso de Te.

O efeito do tratamento térmico pós deposição a 200 °C foi o mesmo para ambas as taxas. Além disso, pode-se constatar que o tratamento térmico pós deposição afetou as propriedades de forma semelhante ao aquecimento dos substratos, com exceção da morfologia e do tamanho do grão. Não foram observadas mudanças na morfologia superficial, no tamanho de grão e na rugosidade decorrentes do tratamento. Isto já era esperado pois, de acordo com a literatura, para que tais mudanças ocorram é necessário realizar um tratamento térmico na presença de CdCl₂ com temperatura igual ou superior a 400 °C (LIMA, 2000; MOUTINHO, 1995). O CdCl₂ no tratamento, segundo a literatura, age como um “agente fluxante” reduzindo a temperatura necessária para a recristalização e crescimento dos grãos de CdTe (MOUTINHO, 1995).

Por outro lado, foram verificaram-se mudanças na composição e na absorção óptica. Os filmes se tornaram mais estequiométricos e a curva de absorção ficou mais abrupta, efeito observado também em filmes depositados em substratos aquecidos.

Quanto ao efeito do tratamento térmico na cristalinidade, para filmes depositados com taxa de 1,9 Å/s observou-se a formação de CdTe cristalino, pois o filme como

depositado era amorfo, e uma redução da quantidade de fases óxidas. Esta redução foi constatada através da comparação entre as intensidades relativas dos picos dos óxidos com o pico (5 1 1) do CdTe.

Para filmes depositados com taxa de 10,5 Å/s a melhora na cristalinidade foi bem pequena, uma vez que os filmes como depositados já eram cristalinos.

Com base nestas discussões podemos afirmar que os melhores filmes obtidos, foram produzidos com taxa de 10,5 Å/s em substratos aquecidos a 300 °C. Estes filmes são considerados de melhor qualidade devido às seguintes propriedades: banda proibida de 1,49 eV (próxima do valor volumétrico), curva de absorção mais abrupta em relação aos filmes depositados a menores temperaturas, ausência de óxidos, composição próxima à estequiométrica e maior tamanho de grão. Embora os filmes tratados após a deposição possuam, em geral, propriedades semelhantes às dos filmes crescidos em substratos aquecidos, o processo de aquecer o substrato durante o crescimento é mais viável economicamente, pois elimina uma etapa na produção de células solares.

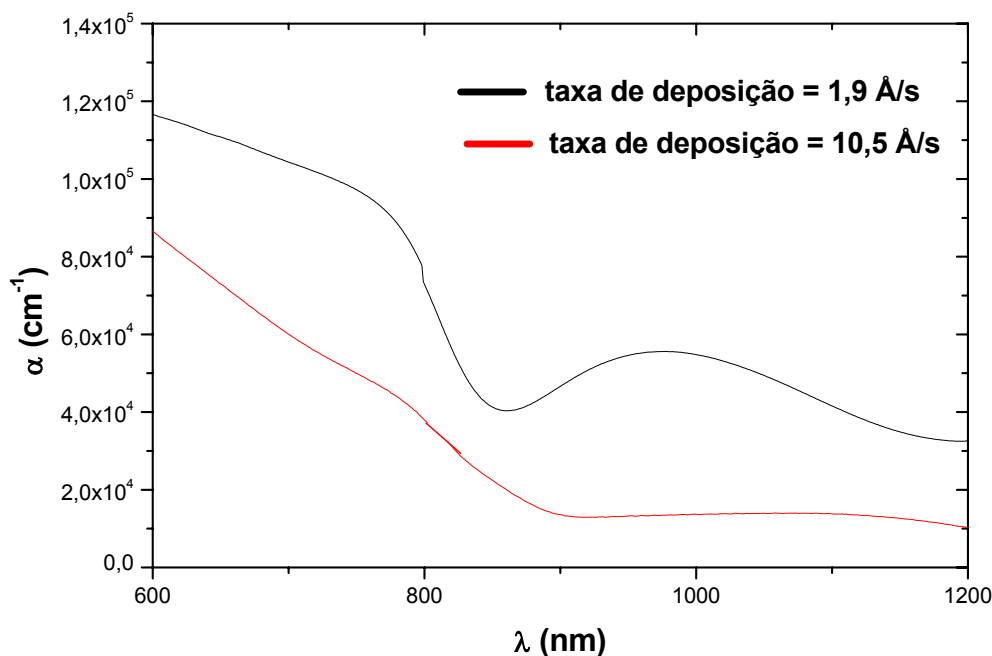


FIG. 6. 40 - Espectro de absorção óptica de filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s e 10,5 Å/s, à temperatura ambiente.

8 CONCLUSÕES

- Os parâmetros utilizados neste trabalho, tais como temperatura de substrato de 300 °C e taxa de deposição de 10,5 Å/s, permitem a produção de filmes com propriedades adequadas à fabricação de células solares.
- A taxa de deposição influenciou a qualidade cristalina dos filmes: os filmes depositados com taxa de 10,5 Å/s não possuem fases extras e são mais orientados que aqueles depositados com taxa de 1,9 Å/s.
- A temperatura do substrato teve papel fundamental no aumento do tamanho de grão e na cristalinidade dos filmes, tornando a aresta de absorção óptica mais definida.
- O tratamento térmico contribuiu na redução de fases extras e na melhora da cristalinidade dos filmes, principalmente daqueles depositados com taxa de 1,9 Å/s. Além disso, o efeito do tratamento se mostrou semelhante ao do aquecimento dos substratos durante a deposição.
- A taxa de 1,9 Å/s não se mostrou adequada na deposição de filmes em substratos aquecidos a temperaturas superiores a 300 °C nas condições utilizadas neste trabalho.

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar tratamento térmico em filmes depositados pela evaporação dos pós de CdCl_2 e CdTe utilizando as técnicas de simples evaporação e co-evaporação resistiva.
- Depositar filmes mais espessos de CdTe em substratos que ofereçam uma boa adesão com o objetivo de preparar contatos ôhmicos para medidas elétricas.
- Depositar CdTe em estruturas de ITO/ CdS a fim de obter uma célula solar.

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD-BITAR, R. and ARAFAH, D. E. **Processing effects on the structure of CdTe, CdS and SnO₂ thin films.** Solar Energy Materials and Solar Cells. 51, p. 83-93,1998.
- AHN, B. T., HAN, B. W. and CHUNG, G. Y. **Photovoltaic properties of CdTe solar Cells fabricated by close spaced sublimation with screen printed CdTe sources.** Solar Energy Materials and Solar Cells. 50, p. 155 – 161, 1998.
- ALONSO, M. and FINN, E. **Fundamentos cuanticos y estadisticos.** Ediciones Pegaso, S. A., Centeno, 1977.
- ALVAREZ-FREGOSO, O., ZELAYA-ANGEL, O., and MENDOZA-ALVAREZ, J. G. **Structural, optical and electrical properties characterization of CdSbTe thin films grown by radiofrequency sputtering.** J. Phys. Chem. Sol. 56 (1), p. 117-122, 1995.
- ARANDA, J., MORENZA, J. L. and CODINA, J. M. **Optical Properties of Vacuum-Evaporated CdTe thin films.** Thin Solid Films., 120, p. 23-30, 1984.
- BARSA ENCICLOPÉDIA ELETRONICA. **Encyclopédia Britannica** do Brasil Publicações Ltda, Rio de Janeiro, 1999.
- BASTOS, C. S., **Produção e caracterização de filmes finos de CdTe-p obtidos por evaporação a vácuo,** 1991. Dissertação (Mestrado em Ciências) Instituto Militar de Engenharia, Departamento de Ciências dos Materiais, 1991.
- BATZNER, D.L. et al. **Development of efficient and stable back contacts on CdTe/CdS solar cells,** SOLMAT, 2000.

- BEISER, A. **Concepts of modern physics**. McGraw-Hill, Inc. Tokyo, 1981.
- BIRKMIRE, R. W., McCANDLESS, B. E., and HEGEDUS, S. S. **Effects of processing on CdTe/CdS materials and devices**. Int. J. Solar Energy. 12, 145-154, 1992.
- BUBE. R. H. **Photoconductivity of solids**. John Wiley & Sons, INC. New York, 1960.
- CHAKRABARTI, R., DUTTA, J., and MAITY, S., **Photoconductivity of CdTe films**. Thin Solid Films. 288, p. 32-35, 1996.
- CHAPMAN, A. J., LANE, D. W., ROGERS, K. D., and OZSAN, M. E. **Microstructural changes of CdTe during the annealing process**. Thin Solid Films. 403 - 404, p. 522 – 525, 2002.
- CHOPRA, K. L., **Thin Film Phenomena**. McGraw-Hill, Inc. Tew York, 1969.
- CHU, T.L., CHU, S. S., PAULEAU, Y., MURTY, K., and STOKES, E. D. **Cadmium telluride films on foreign substrates**. J. Appl. Phys. 54 (1), 398- 403, 1983.
- CHU, T.L., et al. **Deposition and characterization of p-type cadmium telluride films**, J. Appl. Phys. 58 (3), p. 1349-1355, 1985.
- CORREGIDOR, V., et al. **Defects in CdTe polycrystalline films grown by physical vapor deposition**, Materials Science and Engineering. 91-92, p. 525-528, 2002.
- CRUZ, L. R. O., **Processamento de filmes fotovoltaicos de telureto de cádmio produzidos pela técnica de camadas elementares empilhadas**, Tese de Doutorado, PUC/RJ, 1998.

- CRUZ, L. R., and AVILLENZ, R. R. **The formation of CdTe thin films by the stacked elemental layer method.** Superficies y Vacío 9, p. 92-95, 1999.
- CRUZ, L.R.O., et al. **Variações microestruturais em filmes finos de CdTe depositados pelo método de camadas elementares empilhadas e recozidos em presença de CdCl₂,** Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v.19, nº 2 , 2000.
- DUKE, S., et al. **Characterisation of in-situ thermally evaporated CdS/CdTe thin film solar cells with Ni-P back contacts.** Journal of Crystal Growth. 159, p. 916-919, 1996.
- EL-KADRY, N., AHMED, M. F., and HADY, K. A. **Effect of deposition parameters on the optical absorption in thermally evaporated cadmium telluride thin films.** Thin Solid Films. 274, p. 120-127, 1996.
- EL-KADRY, N., ASHOUR, A., AHMED, M. F., and HADY, K. A. **Variation of optical constants of cadmium telluride thin films with deposition conditions.** Thin Solid Films, 259, p. 194-202, 1995.
- EL-SHAZLY, A. A., and EL-SHAIR, H. T. **Absorption of Light in Evaporated Cadmium Telluride Thin Films in the Region of the Fundamental absorption edge.** Thin Solid Films. 78, p. 295-297, 1981.
- FAHRENBRUCH, A. L., and BUBE, R. H. **Fundamentals of Solar Cells.** Academic Press, New York, 1983.
- FREGOSO, O. A., ANGEL, O. Z., and ALVAREZ, J. G. M. **Structural, optical and electrical properties characterization of CdSbTe thin films grown by Radiofrequency sputtering.** J. Phys. Chem. Solids 56, p. 117-122, 1995.

FRITSCHÉ, J., GUNST, S., GOLUSDA, E. **Surface analysis of CdTe thin film solar cells.** Thin Solid Films. 387, p. 161-164, 2001.

FRITSCHÉ, J., KRAFT, D., THIBEN, A., MAYER, T., and JAEGERMANN, W. **Band energy diagram of CdTe thin film solar cells.** Thin Solid Films. 403-404, p. 252-257, 2002.

GLANG, R. **Handbook of Thin Film Technology.** McGraw-Hill, New York, 1970.

GOETZBERGER, A., LUTHER, J., and WILLEKE, G. **Solar cells: past, present and future.** Solar Energy Material & Solar Cells. 74, p. 1-11, 2002.

GOODMAN, A. M. **Optical interference method for the approximate determination of refractive index and thickness of a transparent layer.** Applied Optics.17, p. 2779-2787, 1978.

HEAVENS, O. S. **Optical Properties of Thin Solid Films.** Dover, New York, 1965.

HERNANDEZ-CONTRERAS, H., CONTRERAS-PUENTE, G., and AGUILAR-HERNANDEZ, J. **CdS and CdTe large area thin films processed by radio-frequency planar-magnetron sputtering.** Thin Solid Films. 403 - 404, p. 148 - 152, 2002.

<http://acre.murdoch.edu.au> (capturado em 20 Dez. 2002).

<http://www.nanos.cbpf.br> (capturado em 20 Dez. 2002).

ILLES, P. A. **Evolution of space solar cells.** Solar Energy Materials & Solar Cells. 68, p. 1-13, 2001.

JÁCOME, C. E., et al. **Study of electrical transport properties in polycrystalline CdTe thin films.** Thin Solid Films. 396, p. 255-261, 2001.

- KAZMERSKI, L. L. **Photovoltaics: A review of cell and module technologies.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. 1-2, p. 71-170, 1997.
- KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido.** Ed. Guanabara Dois. Rio de Janeiro, 1978.
- LANE, D. W., ROGERS, K. D., PAINTER, J. D., and OSZAM, M. E. **Structural dynamics in CdS-CdTe thin films.** Thin Solid Films. 361-362, p. 1-8. , 2000.
- LANG, D. **Energy bands in semiconductors.** John Wiley and Sons. New York, 1968.
- LEE, J., PARK, Y., and YANG, K. **Effects of the growth temperature on the properties of CdTe thin films for solar cell applications.** Jpn. J. Appl. Phys. 40, p. 6741-6746, 2001.
- LEE, J., et al. **Effects of the annealing temperature and CdCl₂ treatment on the photovoltaic properties of the CdS/CdTe solar cell.** Jpn. J. Appl. Phys. 37, 3357-3362, 1998.
- LIMA, S.M., **Variações microestruturais em filmes finos de CdTe submetidos ao tratamento térmico com CdCl₂,** Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia -IME, Departamento de Ciência dos Materiais, 2000.
- MC CANDLESS, B.E., et al. **Interdiffusion of CdS/CdTe thin films: modeling X-ray diffraction line profiles.** Journal of Applied Physics. 89: (2), p. 988-994, 2001.
- MOUTINHO, H.R, et al. **Effects of CdCl₂ treatment on the recrystallization and electro-optical properties of CdTe thin films.** J. Vac. Sci Technol. A 16 (3), 1251-1257, 1998.
- MOUTINHO, H. R., HASOON, F.S., ABULFOTUH, F., and KARZMERSKI, L. L. **Investigation of polycrystalline CdTe thin films deposited by physical vapor**

- deposition, close-spaced sublimation, and sputtering.** J. Vac. Sci. Technol. A 13(6), p. 2877-2883, 1995.
- MURTHY, M.R.L.N. **Solar Cells materials, technologies, applications and their impact on developing countries.** Int. J. of Mat. and Prod. Tech. 12, p. 2-3, 1997.
- MYERS, T. H., EDWARDS, S. W., and SCHETZINA, F. **Optical properties of polycrystalline CdTe films.** J. Appl. Phys. 52, p. 4231- 4236, 1981.
- NAG, B.R., **Electron Transport in compound semiconductors**, Springer Series in Solid-State Sciences, New York, 1980.
- NAKAMURA, K., et al. **Influence of CdS window layer on 2- μ m thick CdS/CdTe thin film solar cells.** Solar Energy Materials & Solar Cells. 75, p. 185-192, 2003.
- NELSON, A. J., HASOON., F., and LEVI., D. **Processing and characterization of large-grain thin-film CdTe.** J. Vac. Sci. Technol. A12 (5), p. 2803-2807, 1994.
- NEVILLE, R. C. **Solar Energy Conversion: The Solar Cell.** Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1978.
- NUSSBAUM, A. **Comportamento eletrônico e magnético dos materiais.** Ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1973.
- OHRING. M. **The materials science of thin films.** Academic Press, Inc. New York, 1992.
- PATIL, V. B., SUTRAVE, D. S., SHAHANE, G. S. and DESHMUKH, L. P. **Cadmium telluride thin films: grown from solution and characteristics.** Thin Solid Films. 401, p. 35-38, 2001.

- PATIL, V. B., et al. **A new process for deposition of the CdTe thin films.** Materials Chemistry and Physics. 65, p. 282-287, 2000.
- PRASADA, R.K., et. al. **Structural and optical properties of Cd_{1-x}Zn_xTe thin films,** Journal of Alloys and Compounds. 218, p. 86-89, 1995.
- RALLS, K. M., COURTNEY, T. H., and WULFF, J. **An Introduction to materials science and engineering.** John Wiley & Sons, Inc., New York. 1966.
- RIBEIRO, C. M., et al., **Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos,** GTES - Iarte, Rio de Janeiro 1999.
- ROMEO, N., et al. **Preparation of low resistivity CdTe Films by a multi-source evaporation method.** Thin Solid Films. 64, p. L1-L4, 1979.
- ROMEU, A., BATZNER, D. L., ZOGG, H., and TIWARI, A. N. **Recrystallization in CdTe/CdS.** Thin Solid Films. 361-362, p. 420-425, 2000.
- ROSE, R. M., SHEPARD L. A. and WULFF J. **The Structure and Properties of Materials.** John Wiley & Sons, Inc., New York. 1966.
- RUSU, G.G., et al. **On the electrical conductivity of CdTe Thin Films Evaporated onto unheated substrates.** Solid State Communications. 116, p.363-368, 2000.
- SARMAH, C. K. and DAS, H. L. **Effect of substrate temperature on photoconductivity in CdTe thin films.** Electronics and Optics. 198, p. 29-34, 1991.
- SATHYAMOORTHY, R., NARAYANDASS, S. K., and MANGALARAJ, D. **Effect of substrate temperature on the structure and optical properties of CdTe thin film.** Solar Energy Materials & Solar Cells. 76, p. 339-346, 2003.

- SEBASTIAN, P. J. **The electrical properties of vacuum-evaporated stoichiometric and non-stoichiometric CdTe films for opto-electronic applications.** Thin Solid Films. 221, p. 233-238, 1992.
- SETO, S., YAMADA, S., and SUZUKI, K. **Structural and optical characterizations of CdTe on CdS grown by hot-wall vacuum evaporation.** Solar Energy Materials & Solar Cells. 67, p. 167-171, 2001.
- SHALÍMOVA, K. V. **Física de los semiconductors.** Ed. Mir, 1975.
- SIROHI, S., KUMAR, V., and SHARMA, T. P. **Optical, structural and Electrical properties of CdTe Sintered films.** Optical Materials. 12, p. 121-125, 1999.
- SHOLZ, K., et al. **Investigations on the effect of contacts on p-type CdTe DLTS-measurements.** Journal of Crystal Growth. p. 586-592, 1999.
- SOTELO-LERMA, M., ZINGARO, R. A., and CASTILLO, S. J. **Preparation of CdTe coatings using the chemical deposition method.** Journal of Organometallic Chemistry. 623, p. 81-86, 2001.
- SURYANARAYANAN, R. **The co-evaporation technique – a potential tool for basic applied research.** Thin Solid Films. 50, p. 349-355, 1978.
- SUZUKI, K., EMA, Y., and HAYASHI, T. **Formation and properties of very high-conductivity CdTe film made by evaporation.** J. Appl. Phys. 60 (12), p. 4215-4217, 1986.
- SZE, S.M., **Physics of Semiconductor Devices,** Wiley International Edition, New York, 1969.
- VOSSSEN, J. L. and Kern, W. **Thin Film Process;** Academic Press, New York, 1978.

YOUSAF, M., et al. **The formation of stable ohmic contacts to MBE grown CdTe layers**, Solid State. 44, p.923-927, 2000.

ZANIO, K., **Semiconductors and Semimetals**. Academic Press, New York, vol. 13, 1978.

WU, X. **High-efficiency CTO/ZTO/CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells**. NREL/NCPV Program Review Meeting, p. 14-17, 2001.