

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

LILIANE PAIVA PANETTO

**EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO EM PRESENÇA DE
VAPOR DE CLORETO DE CÁDMIO EM CÉLULAS SOLARES
DE CdS/CdTe**

Rio de Janeiro

2009

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

LILIANE PAIVA PANETTO

**EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO EM PRESENÇA DE VAPOR DE
CLORETO DE CÁDMIO EM CÉLULAS SOLARES DE CdS/CdTe**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós Graduação 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.

Orientadora: Prof^ª. Leila Rosa de Oliveira Cruz - D.C.

Rio de Janeiro

2009

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro - RJ CEP: 22290-270

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

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

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

621.47 P194e Panetto, Liliane Paiva

Efeito do tratamento térmico em presença de vapor de cloreto de cádmio em células solares de CdS/CdTe/ Liliane Paiva Panetto. - Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2009.

95 p. : il.

Dissertação (mestrado). - Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2009

1. Energia solar. 2. Tratamento térmico. 3. Cloreto de cádmio. I. Efeito do tratamento térmico em presença de vapor de cloreto de cádmio em células solares de CdS/CdTe. II. Instituto Militar de Engenharia.

CDD 621.47

LILIANE PAIVA PANETTO

**EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO EM PRESENÇA DE VAPOR DE
CLORETO DE CÁDMIO EM CÉLULAS SOLARES DE CdS/CdTe**

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^a. Leila Rosa de Oliveira Cruz - D. C.

Aprovada em 04 de dezembro de 2009 pela seguinte Banca Examinadora:

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

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

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

Prof. Leandro José Raniero – Dr.Eng. da UniVap

Rio de Janeiro

2009

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus por permitir a conclusão deste trabalho.

Ao Exército Brasileiro pela oportunidade do curso.

Ao Instituto Militar de Engenharia (IME) por proporcionar as condições necessárias à execução deste trabalho e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

A minha orientadora, Leila Rosa de Oliveira Cruz, pela atenção, apoio, pelos seus ensinamentos, pelo incentivo, pelo tempo dedicado e por sua paciência.

A todos os professores do DE/4 que participaram em algum momento de minha formação, em especial ao professor Carlos Luiz Ferreira, que sempre acompanhou de perto meu trabalho e para mim é um exemplo no laboratório.

A todos os funcionários que, sempre dedicados, colaboram com todos os alunos, em especial ao Cap. Veltri e Heloisa Helena por todo apoio.

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

Aos colegas e amigos de pós-graduação do IME, pela convivência durante este período de Tese, em especial, aos colegas Alexandre, Gisele, Rodrigo, Cilene, Michele, Luciana Maria e Lúcia Helena, pela amizade, pela companhia e pelo apoio prestado neste período.

Aos amigos e colegas que sempre me apoiaram e entenderam minha ausência durante este período.

Aos professores Anibal Pereira, José Roberto Mahon e José Carlos Xavier, professores da UERJ, por me incentivarem sempre a dar continuidade em meus estudos. Vocês são exemplos a serem seguidos e os admiro muito.

Ao Major Samuel, pela atenção e simpatia no decorrer da jornada.

Ao amigo Tenente-Coronel Sousa Fernandes, grande companheiro de trabalho, pela ajuda com as primeiras deposições e apoio com o equipamento utilizado nos tratamentos térmicos. Por sua paciência, pela sua amizade, pela sua alegria e por estar sempre disposto a ajudar e, sobretudo, pelo apoio incondicional neste trabalho.

Ao Capitão Wagner por ter me acompanhado durante todo o trabalho, pelas discussões, pela ajuda, pela paciência em tirar todas as minhas dúvidas e por sua

alegria contagiante com o trabalho. Enfim, por ter sido um companheiro de trabalho, um amigo e um irmão, por ter sido uma pessoa em que pude contar nos bons e nos maus momentos deste trabalho.

À colega de curso Cilene Labre e ao técnico Joel do IME, pela paciência que tiveram em obter as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura.

À equipe de raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas pelas análises de raios X.

Aos membros da Banca Examinadora pelas correções e sugestões.

A minha mãe, por todo amor, cuidado, compreensão e por ter me dado força e determinação para a concretização deste trabalho.

Ao meu pai, pelos dias e noites de trabalho para financiar meus estudos e, sobretudo, pela sua paciência.

Ao meu irmão Douglas, pelo incentivo.

A minha avó, madrinha, tias, tios, afilhadas e primas por estarem presentes em todos os momentos de minha vida e por compreenderem a minha ausência.

E, por fim, ao meu avô, Jacinto Cirilo de Souza (em memória) por ter servido de exemplo para mim e por nunca ter deixado de acreditar em mim.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	08
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	13
LISTA DE SIGLAS.....	15
1 INTRODUÇÃO.....	18
1.1 Objetivos.....	18
1.2 Posicionamento do trabalho.....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1 Célula solar.....	24
2.2 Células solares de CdS/CdTe.....	27
2.3 A técnica de deposição CSS.....	30
2.4 Tratamento térmico em presença de CdCl ₂	31
2.5 Efeito do tratamento térmico.....	34
2.5.1 Efeito da Interdifusão.....	34
2.5.2 Crescimento de grão e recristalização.....	36
2.5.3 Conversão e mecanismo de transporte.....	37
2.5.4 Redução da densidade de defeitos no interior da banda proibida.....	38
2.5.5 Desempenho da célula.....	39
2.5.6 Efeito do oxigênio.....	40
2.5.7 Outros efeitos reportados na literatura.....	40
2.6 Parâmetros importantes no tratamento térmico com CdCl ₂	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1 O sistema CSS.....	44
3.2 Fabricação das células solares.....	46
3.2.1 Substratos para deposição.....	46
3.2.2 Deposição do filme fino de CdS.....	46
3.2.3 Deposição do filme fino de CdTe	48
3.2.4 Tratamento térmico na camada de CdTe utilizando CdCl ₂	50

3.2.5	Ataque químico e contato traseiro.....	53
3.3	Métodos de caracterização.....	54
3.3.1	Análise estrutural.....	54
3.3.2	Análise morfológica.....	55
3.3.3	Medidas de espessura.....	56
3.3.4	Análise de furos na camada de CdS.....	56
3.3.5	Medidas de conversão fotovoltaica.....	59
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
4.1	Espessura das camadas individuais da célula.....	61
4.2	Microscopia de varredura.....	63
4.3	Microscopia ótica.....	67
4.4	Difração de raios X.....	68
4.5	Medidas de conversão fotovoltaica.....	82
5	CONCLUSÕES.....	87
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	88
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 1.1	Percentual de emissão de CO ₂ de acordo com os principais combustíveis fósseis (IEA, 2008).....	19
FIG. 1.2	Aplicações fotovoltaicas: a) cidade do Japão usando painéis fotovoltaicos, b) central solar.....	21
FIG. 2.1	Princípio de funcionamento de uma célula solar.....	24
FIG. 2.2	Parâmetros de uma célula solar ideal no escuro e iluminada.....	25
FIG. 2.3	Efeito das resistências na célula fotovoltaica: a) em série; b) em paralelo.....	27
FIG. 2.4	Esquema de uma célula solar de CdTe.....	28
FIG. 2.5	Curva JxV de uma célula solar iluminada: a curva pontilhada mostra o efeito ôhmico e a curva cheia mostra o efeito retificador (SITES e PAN, 2007).....	30
FIG. 2.6	Desenho esquemático do CSS.....	31
FIG. 2.7	Comparação das eficiências de células submetidas aos diferentes tratamentos térmicos com CdCl ₂ (MAHATHONGDY et al,1998).....	35
FIG. 2.8	Casamento de rede CdS/CdTe (MURSHEDA, 2004).....	35
FIG. 2.9	Interface CdS/CdTe (MURSHEDA, 2004).....	36

FIG. 3.1	Sistema CSS.....	45
FIG. 3.2	Câmara de quartzo aberta: detalhe dos blocos de grafite.....	45
FIG. 3.3	Preparação do conjunto CSS para deposição de filmes de CdS: a) fonte de CdS, espaçadores e substrato vidro/TCO; b) conjunto fechado pronto para ser inserido na câmara de quartzo.....	47
FIG. 3.4	Rampa de aquecimento para deposição dos filmes de CdS.....	48
FIG. 3.5	Preparação do conjunto CSS para deposição de filmes de CdTe: a) fonte de CdTe, espaçadores e substrato vidro/TCO/CdS; b) conjunto fechado pronto para ser inserido na câmara de quartzo.....	49
FIG. 3.6	Rampa de aquecimento para deposição dos filmes de CdTe.....	49
FIG. 3.7	Preparação do conjunto CSS para tratamento térmico a vapor das células de CdS/CdTe: a) fonte de CdCl ₂ e espaçadores; b) substrato vidro/TCO/CdS/CdTe a ser tratado termicamente.....	51
FIG. 3.8	Rampa de aquecimento para o tratamento térmico a vapor com CdCl ₂	51
FIG. 3.9	Célula solar CdS/CdTe com contato de ouro.....	53
FIG. 3.10	Difratômetro do CBPF.....	54
FIG. 3.11	Microscópio eletrônico de varredura.....	57
FIG. 3.12	Perfilômetro do LFF/IME.....	57

FIG. 3.13 Esquema do dispositivo utilizado para capturar a imagem do CdS.....	58
FIG. 3.14 Microscópio ótico.....	58
FIG. 3.15 Equipamento para medida de eficiência: a) conjunto montado para medida, b) célula solar padrão de silício, c) dispositivo para fixação das células solares.....	60
FIG. 4.1 Histograma de espessura de filmes de CdS.....	62
FIG. 4.2 Histograma de espessura de filmes de CdTe.....	62
FIG. 4.3 Micrografias obtidas por MEV de células de CdS/CdTe: a) NT, b) 390-5-100-0, c) 400-5-100-0, d) 410-5-100-0, e) 420-5-100-0, f) 430- 5-100-0, g) 440-5-100-0 e h) 450-5-100-0.....	64
FIG. 4.4 Micrografias obtidas por MEV de células de CdS/CdTe: a) NT, b) 400-5-100-0, c) 400-30-100-0, d) 400-5-1-0, e) 400-5-0-100 e f) 400- 5-80-20.....	65
FIG. 4.5 Micrografias obtidas por MO com aumento de 16 vezes de um filme fino de CdS: a) sem filtro, b) com filtro.....	67
FIG. 4.6 Micrografias obtidas por MO de um filme fino de CdS com as áreas dos furos.....	68
FIG. 4.7 Difratoformas de raios x das amostras: a) sem tratamento(NT), e tratadas a vapor com cloreto de cádmio nas seguintes temperaturas: b) 390°C, c) 400°C, d) 410°C, e) 420°C, f) 430°C, g) 440°C e h) 450°C.....	69

FIG. 4.8	Parâmetro de rede das amostras: a) sem tratamento (NT); e tratadas a vapor com cloreto de cádmio nas seguintes temperaturas: b) 390°C, c) 400°C, d) 410°C, e) 420°C, f) 430°C , g) 440°C e h) 450°C.....	74
FIG. 4.9	Separação das contribuições de deformação e tamanho de cristalito na largura a meia altura dos picos de difração das amostras: a) sem tratamento (NT); e tratadas a vapor com cloreto de cádmio nas seguintes temperaturas: b) 390°C, c) 400°C, d) 410°C, e) 420°C, f) 430°C, g) 440°C e h) 450°C.....	78
FIG. 4.10	Gráficos de deformação versus as diversas variações de tratamento: a) temperatura; b) tempo; c) pressão de argônio; d) pressão de oxigênio e e) atmosfera ambiente.....	80
FIG. 4.11	Parâmetros fotovoltaicos em função da temperatura de tratamento: a) Voc; b) Jsc; c) FF e d) η	82
FIG. 4.12	Parâmetros fotovoltaicos em função do tempo de tratamento: a) Voc; b) Jsc; c) FF e d) η	83
FIG. 4.13	Curva IxV das células: a) 390-5-100-0 e b) 400-5-50-0.....	86

LISTA DE TABELAS

TAB. 1.1	Composição da matriz energética.....	19
TAB. 3.1	Parâmetros utilizados para o tratamento térmico com vapor de CdCl ₂	52
TAB. 4.1	Tamanho de grão (TG) de filmes de CdTe antes e após tratamento térmico com vapor de CdCl ₂	66
TAB. 4.2	Posição angular dos planos de difração do CdTe antes e após tratamento térmico nas diferentes temperaturas.....	73
TAB. 4.3	Parâmetro de rede da amostra não tratada e tratadas a vapor de CdCl ₂	76
TAB. 4.4	Medidas de eficiência e parâmetros fotovoltaicos de células CdS/CdTe antes e após tratamento térmico com vapor de CdCl ₂	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

- Eg - banda proibida
NP - nitro-fosfórico
ppm - partes por milhão

SÍMBOLOS

- α - coeficiente de absorção
 ε - tensões não-homogêneas contidas nos filmes
 η - eficiência solar
 σ - grau de orientação preferencial
 λ - comprimento de onda
k - constante de Boltzmann
 ϕ - função trabalho
 χ - afinidade eletrônica
A - constante de diodo
a - parâmetro de rede
FF - fator de preenchimento
J - densidade de corrente total
 J_{fotog} - densidade de corrente fotogerada
 J_M - densidade de corrente máxima
 J_0 - densidade de corrente de saturação
 J_{SC} - densidade de corrente de curto circuito
 I_i - intensidade do pico analisado presente no espectro de raios x
 I_{oi} - intensidade do pico para uma amostra padrão completamente aleatória
N - número de reflexões consideradas na análise de raios x
 N_{LCdTe} - número de interseções de interfaces CdTe/CdTe
 N_{Lvales} - número de interseções de interfaces CdTe/vale

- P_{\max} - potência máxima
- P_S - densidade de potência da radiação luminosa incidente
- q - carga do elétron
- R_P - resistência em paralelo
- R_S - resistência em série
- t - tempo
- t_c - tamanho de cristalito
- T - temperatura
- TG - tamanho de grão
- V - tensão aplicada na célula
- V_{CdTe} - fração volumétrica de CdTe no filme
- V_M - tensão máxima
- V_{OC} - tensão em circuito aberto

LISTA DE SIGLAS

AM	Massa de ar (air mass)
CBD	Deposição por Banho Químico
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CSS	Sublimação em Espaço Reduzido
CVD	Deposição química a vapor
DRX	Difração de raios X
GM	General Motors
IEA	Agência Internacional de Energia
IME	Instituto Militar de Engenharia
ITO	Óxido de Índio-Estanho
JCPDS	Joint Commitee for Powder Diffraction Standard
LFF/IME	Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MME	Ministério de Minas e Energia
MO	Microscópio ótico
MOCVD	Deposição Química a Vapor de Organometálicos
NREL	National Renewable Energy Laboratory
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
PVD	Deposição física a vapor
TCO	Óxido Transparente Condutivo

RESUMO

A sociedade se conscientizou dos crescentes perigos da poluição e da limitação do suprimento de seus atuais recursos energéticos e está repensando seus planejamentos energéticos, buscando fontes de energia que sejam renováveis. Dentre todas as fontes de energia renovável, a energia solar é uma da alternativa que oferece muitas soluções para enfrentarmos os desafios do novo milênio, pois o Sol é uma fonte de energia inesgotável, gratuita e limpa.

Encontra-se então na energia do Sol a solução sob diversas formas; entretanto, uma forma que vem sendo utilizada é a conversão fotovoltaica. Vários materiais podem ser usados na fabricação de células solares, como, por exemplo, aqueles que formam a junção CdS/CdTe. Um inconveniente nesta célula é que o CdTe é um semicondutor com alta resistividade e alta concentração de defeitos responsáveis por vários problemas quando do emprego em células solares. Para solucionar estes problemas, foram desenvolvidos tratamentos térmicos pós deposição que reduziam a densidade de defeitos e apresentavam melhorias nas propriedades físicas do filme e do dispositivo.

Este trabalho verificou a influência dos parâmetros como temperatura, tempo, pressão e atmosfera ambiente num tratamento térmico a vapor na presença de cloreto de cádmio. Como resultado obteve-se que o tratamento térmico aumentou a eficiência das células e reduziu as tensões internas e deformações presentes nos filmes finos de CdTe e que os melhores parâmetros para o tratamento térmico são temperatura de 400°C, tempo de 5 minutos e pressão de 50 Torr de argônio.

ABSTRACT

The society became aware of the growing dangers of pollution and limited supply of current energy resources and is rethinking energy planning, searching for renewable sources of energy. Among all sources of renewable energy, solar energy is an alternative that offers many solutions to meet the challenges of the new millennium, as the sun is an inexhaustible source of energy, free and clean.

Sun's energy can be used in many ways, but a form that is already in use is photovoltaic conversion. Several materials can be used in the manufacture of solar cells, for example, those that form the junction CdS / CdTe. A drawback of this cell is that CdTe is a semiconductor with high resistivity and high concentration of defects responsible for several problems when employment in solar cells. To solve these problems, were developed post-deposition heat treatments which reduced the density of defects and showed improvements in physical properties of the film and the device.

This study examined the influence of parameters such as temperature, time, pressure and air temperature in a vapor heat treatment in the presence of cadmium chloride. As a result it was found that heat treatment increased the efficiency of the cells and reduced internal stresses and strains present in thin films of CdTe and the best parameters for the heat treatment temperature are 400°C, 5 min and pressure of 50 Torr argon.

1. INTRODUÇÃO

1.1 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é levantar os parâmetros para realização de um tratamento térmico em presença de vapor de cloreto de cádmio (CdCl_2) em filmes finos de telureto de cádmio (CdTe) e analisar os efeitos deste tratamento térmico nas propriedades dos filmes de CdTe e das células solares de CdS/CdTe .

1.2 POSICIONAMENTO

Desde a pré-história, o homem vem se utilizando de diversas formas de energia para suprir suas necessidades energéticas. A partir do início do século XX até a presente data, a maior parte da energia que hoje é consumida, cerca de 12 TW (ZWEIBEL, 2005), provém de fontes de combustíveis fósseis: carvão, gás natural e petróleo, tornando a economia mundial fortemente dependente deste combustível.

Segundo dados da Agência Internacional de Energia (IEA, 2008) e do Ministério de Minas e Energia (MME, 2008), apresentados na TAB 1.1, das diversas fontes de energia, o petróleo continua sendo o combustível mais importante, seguido do carvão, do gás e, por último, das fontes renováveis de energia, como solar, eólica e biomassa. Outra informação dada pela IEA é que as projeções para os próximos 25 anos indicam que o consumo mundial de energia crescerá a taxas elevadas e que o petróleo continuará sendo o combustível dominante, seguido do carvão e do gás natural. Porém, sabe-se que as reservas de tais combustíveis são finitas e que sua queima causa emissão de gases poluentes, entre eles o CO_2 , trazendo como consequência mudanças climáticas e outros danos ao meio ambiente. A FIG 1.1 mostra a contribuição das principais fontes primárias de energia na emissão de CO_2 . Estas fontes são as que no momento estão dominando a economia mundial: petróleo, carvão e gás.

TAB. 1.1 Composição da matriz energética.

Fonte	Mundo (%)	Brasil (%)
Petróleo	35,3	37,2
Carvão mineral	23,2	5,7
Gás natural	21,1	10,2
Biomassa tradicional	9,5	28,0
Energia Nuclear	6,5	1,5
Energia Hidroelétrica	2,2	13,9
Biomassa moderna	1,7	3,4
Outras energias renováveis	0,5	0,1

Fonte: IEA, 2008; MME, 2008

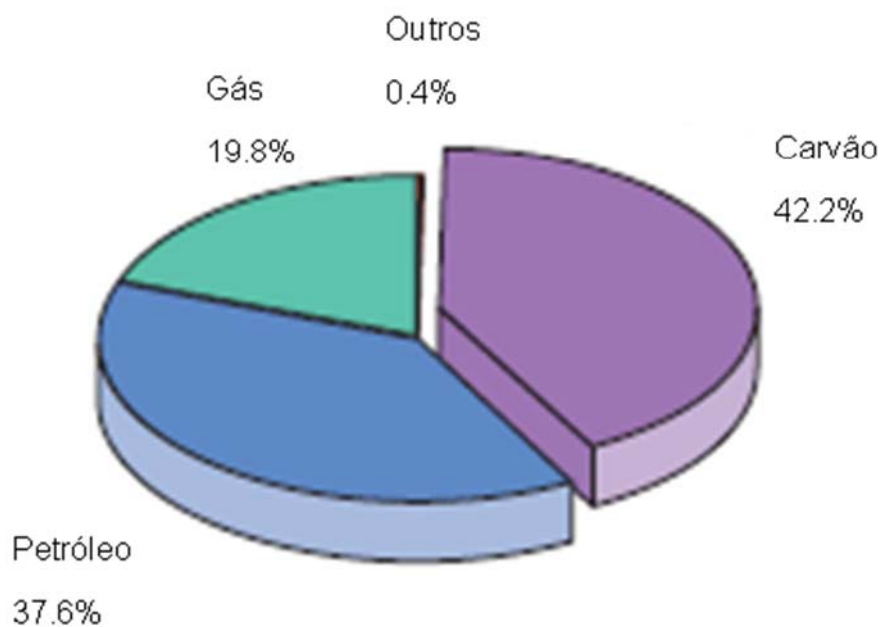


FIG. 1.1 Percentual de emissão de CO₂ de acordo com os principais combustíveis fósseis (Fonte: IEA, 2008).

Segundo o Laboratório de Pesquisas da Terra da National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA, 2007), o aumento de CO₂ foi de 2,4 partes por milhão (ppm) ou de 2,4 mg/l de ar em 2007 e comparando com o ano anterior a concentração mundial de CO₂ na atmosfera aumentou 0,6% ou 19 bilhões de toneladas. Outra informação relevante é que há previsões de que em 2050 o mundo irá precisar de 30 TW de energia e as fontes convencionais não terão potencial para suprir essa demanda.

O mundo está cada vez mais temeroso dos impactos negativos dos combustíveis fósseis. Verifica-se que os extremos climáticos (secas, cheias, furacões, etc.) tornaram-se mais frequentes e mais severos. ASSAD e colaboradores (2004) apresentaram modelos matemáticos, que projetam alterações profundas na temperatura do planeta e desastrosas consequências. A sociedade mundial está consciente das limitações dos combustíveis fósseis e dos impactos ambientais causados pelo mesmo e tem aumentado o interesse por fontes energéticas alternativas que sejam não poluentes e renováveis.

Atualmente, o uso direto de energia solar para a geração de eletricidade tem sido objeto de muita pesquisa e já é muito utilizada em diversos países. Na Alemanha, que foi pioneira no uso de energia solar integrada aos centros urbanos, no final de 2005, existiam aproximadamente 1,5 GWp de painéis fotovoltaicos conectados à rede elétrica pública (IEA, 2008).

A Espanha iniciou, em 2008, a instalação de 2500 placas solares fotovoltaicas em dez edifícios públicos. O projeto gerará em torno de 1000 MWh e evitará a emissão anual de mais de 800 toneladas de CO₂. (<http://energiasrenovaveis.wordpress.com>).

Outro país que vem utilizando a energia solar é o Japão, que tem, por exemplo, em uma cidade localizada a 80 quilômetros de Tóquio, mais de 550 casas usando painéis solares para produzir energia elétrica, conforme mostra a FIG 1.2 (British Broadcasting Corporation (BBC), 2008).

Recentemente o governo chinês e a empresa First Solar assinaram um memorando de entendimento para a construção da maior central solar do mundo na Mongólia. A central terá uma capacidade produtiva de 2 GWp. Na FIG 1.2 pode ser vista uma fotografia de uma central solar.

A energia solar é uma fonte de energia inesgotável, gratuita, não poluente, limpa, renovável, disponível em todos os recantos da Terra e que não aumenta o efeito estufa, apesar de ter como desvantagem a exigência de altos investimentos de instalação para o seu aproveitamento e de ser inconstante, pois depende do clima.

Existem várias maneiras de transformar a radiação solar em energia para uso final. Uma delas é através das células solares fotovoltaicas. Células solares são dispositivos capazes de converter a energia luminosa em energia elétrica através do efeito fotovoltaico e são produzidas atualmente utilizando materiais semicondutores na forma de pastilhas monocristalinas, multicristalinas ou de filmes finos policristalinos e amorfos depositados por diversas técnicas. O fato de não terem grande utilização na produção de eletricidade para uso terrestre deve-se aos custos elevados comparados aos das formas mais estabelecidas de produção de energia.



FIG. 1.2 Aplicações fotovoltaicas: a) cidade do Japão usando painéis fotovoltaicos; b) central solar.

O desenvolvimento de células solares de baixo custo e alta eficiência tem grande aplicação no fornecimento de energia elétrica em lugares mais isolados do país, distantes da rede elétrica com as vantagens de não consumir combustível, não produzir poluição nem contaminação ambiental, ter longa vida útil, ser resistente às condições climáticas extremas, não ter peças móveis exigindo pouca manutenção (só a limpeza do painel) e por permitir o aumento da potência instalada por meio da incorporação de módulos adicionais. Para tanto, a tecnologia de células solares deve sobressair-se em três áreas principais: redução do custo, aumento da eficiência e da durabilidade.

Recentemente, várias pesquisas realizadas na área visam à obtenção de uma técnica que possibilite produzir células solares confiáveis, utilizando pouco material semicondutor e em larga escala, resultando em um dispositivo mais barato e, conseqüentemente, energia mais barata. Estes estudos têm se dirigido a diferentes materiais semicondutores na forma de filmes finos e técnicas de deposição dos mesmos.

Filmes finos policristalinos cada vez mais são utilizados para fabricação de células solares devido ao seu baixo custo e fácil reprodutibilidade. Dentre os materiais capazes de fazer uma conversão significativa de luz solar em eletricidade, o telureto de cádmio (CdTe) se destaca como um dos semicondutores mais promissores para compor a camada absorvedora de células solares de filmes finos policristalinos, pois possui um alto coeficiente de absorção óptica e uma banda de energia direta (E_g) de 1,45eV, próximo do máximo de eficiência da conversão solar (MILES, 1993). O coeficiente de absorção do CdTe é em torno de 10^4 cm^{-1} , o que significa que a radiação solar com energia acima da banda proibida é absorvida dentro de espessuras de $1\mu\text{m}$ de material, ou seja, cerca de 90% dos fótons incidentes no espectro da luz visível é absorvido até uma profundidade aproximada de $1\mu\text{m}$ da superfície do material, de modo que filmes com espessuras de $3\mu\text{m}$ são suficientes para aplicação em células solares (BONNET, 2003; WU, 2004).

O sulfeto de cádmio (CdS) é o material usado como camada de janela desta célula solar devido ao seu elevado valor de banda proibida (2,42 eV) e a sua estabilidade química. A melhor eficiência obtida para a célula solar de CdTe/CdS até o momento, em escala de laboratório, foi 16,5% (WU et al, 2001; SITES e PAN, 2007), mas estudos teóricos mostram que a eficiência desta célula pode chegar a

29,7% (DE VOS et al, 1994, AMIN, SOPIANB e KONAGAIC, 2007); entretanto, esta eficiência ainda não foi alcançada em laboratório.

Sendo assim, são crescentes os esforços para otimização do processo de fabricação visando obter células com eficiências mais elevadas não só em escala laboratorial como também para fabricação de módulos em escala industrial. A fim de se obter células de alta eficiência, várias técnicas de deposição de filmes de CdTe e de CdS, tais como evaporação resistiva a vácuo, ablação a laser, pulverização catódica, eletrodeposição, deposição por banho químico (CBD), pirólise com spray, deposição química a vapor à pressão atmosférica (APCVD), deposição química a vapor de organometálicos (MOCVD), sublimação em espaço reduzido (CSS) e filme espesso (screen printing), têm sido utilizadas.

Após a deposição, o CdTe é um semicondutor com alta resistividade e alta concentração de defeitos. Estas características são responsáveis por vários problemas relacionados ao CdTe quando do emprego em células solares. Na tentativa de solucionar estes inconvenientes relacionados ao CdTe, foram desenvolvidos, no início dos anos 80, tratamentos pós-deposição que reduziam a densidade de defeitos (centros de recombinação no meio da banda proibida do CdTe) responsáveis pelas limitações apresentadas nos dispositivos de conversão fotovoltaica. Bons resultados têm sido encontrados para os filmes tratados termicamente em presença de H₂ (TOMAS et al, 1995) e de CdCl₂ (ARCHBOLD et al, 2005).

O bom entendimento de como os parâmetros deste tratamento afetam as propriedades dos filmes de CdTe contribui significativamente para obtenção de células mais eficientes, sendo de vital importância para a sua utilização em larga escala. Isto justifica os estudos como os que serão conduzidos no presente trabalho, que visem a uma melhoria nas propriedades dos filmes de CdTe através da introdução de tratamentos térmicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CÉLULA SOLAR

As células solares fotovoltaicas são formadas por semicondutores tipo p e tipo n e têm como função transformar a luz solar incidente em eletricidade a partir do efeito fotovoltaico. O efeito fotovoltaico consiste na absorção da radiação, geração e transporte de portadores de carga (pares elétron-buraco) nos semicondutores, separação dos portadores de carga gerados na junção e coleta destes portadores nos contatos do dispositivo.

O efeito fotovoltaico acontece quando um fóton com energia maior que a energia da banda proibida da camada absorvedora incide nesta camada, gerando um par elétron-buraco. Estes se deslocam até a região de depleção localizada na junção, são separados pelo campo da junção, e por fim são coletados pelos contatos elétricos (frontal e de fundo) gerando uma diferença de potencial nos terminais da célula que variará proporcionalmente à intensidade da luz incidente (FIG 2.1).

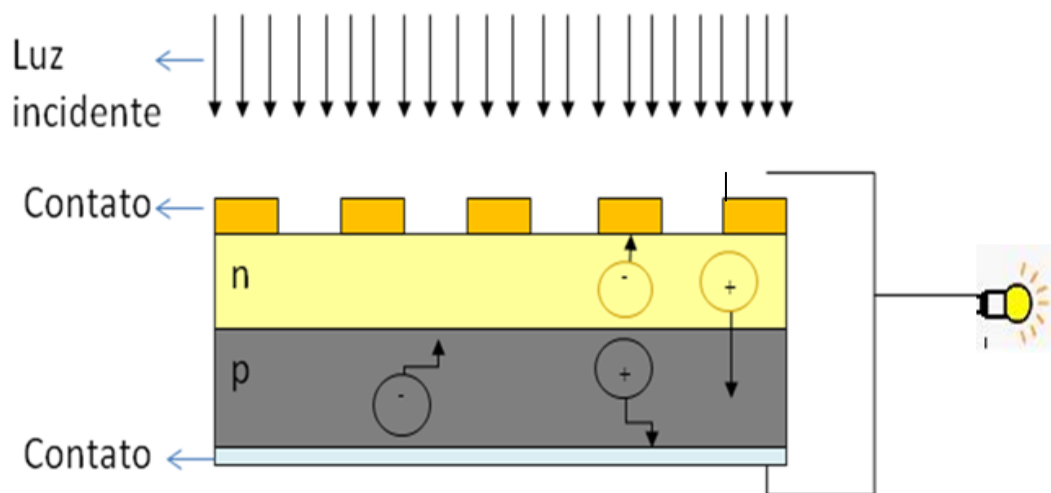


FIG. 2.1 Princípio de funcionamento de uma célula solar.

As densidades de corrente fotogerada de uma célula solar ideal no escuro e sob iluminação podem ser obtidas da EQ. 2.1 e da EQ. 2.2, respectivamente (BUBE e FAHRENBRUNCH, 1983):

$$J = J_0(e^{\frac{qV}{AkT}} - 1) \quad (2.1)$$

$$J = J_0(e^{\frac{qV}{AkT}} - 1) - J_L \quad (2.2)$$

Nas EQS. 2.1 e 2.2, J_L é a densidade de corrente fotogerada, que em uma célula solar é aproximadamente igual à densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}); A é a constante do diodo; k é a constante de Boltzmann; T é a temperatura em Kelvin; V é a tensão aplicada na célula; J_0 é a densidade de corrente de saturação e q é a carga do elétron.

A FIG. 2.2 mostra o gráfico das equações 2.1 e 2.2 para uma junção fotovoltaica ideal, no escuro e sob iluminação. Da curva podem ser observados os principais parâmetros característicos de uma célula solar: a tensão de circuito aberto (V_{oc}), a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), a densidade de corrente de saturação (J_0) e a densidade de potência máxima (P_{max}), dada pelo produto da tensão máxima (V_m) pela densidade de corrente máxima (J_m).

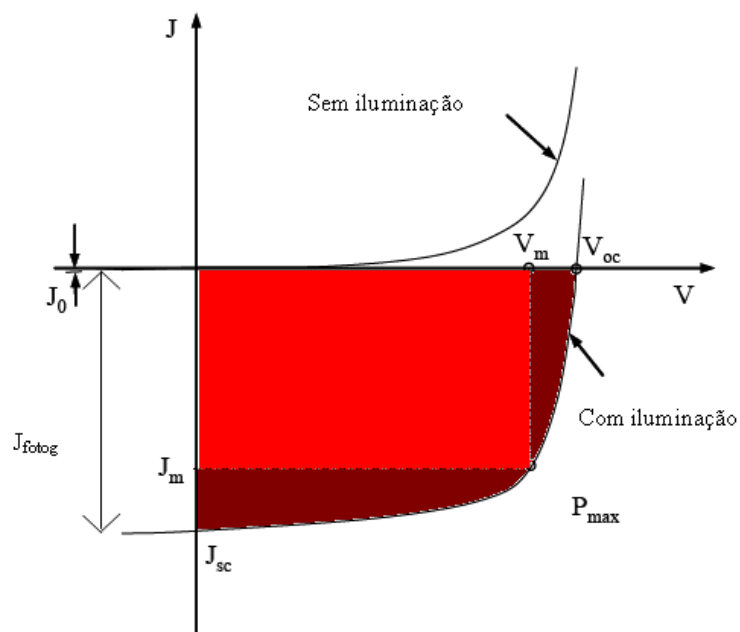


FIG. 2.2 Parâmetros de uma célula solar ideal no escuro e iluminada.

Uma grandeza chamada fator de preenchimento (FF) é obtida através da relação entre o produto $J_M \cdot V_M = P_M$ e o produto $J_{SC} \cdot V_{OC}$, conforme mostrado na EQ. 2.3 (BUBE e FAHRENBRUNCH, 1983):

$$FF = \frac{P_M}{J_{sc} V_{oc}} \quad (2.3)$$

A partir destas grandezas pode ser obtida a eficiência de uma célula solar (BUBE e FAHRENBRUNCH, 1983):

$$\eta = \frac{FF J_{sc} V_{oc}}{P_s} \quad (2.4)$$

Na EQ. 2.4, P_s é a densidade de potência da radiação luminosa incidente na célula solar e tem o valor de referência de 1 kW/m^2 . Em geral, valores típicos para os parâmetros fotovoltaicos para as células solares policristalinas são: $V_{OC} = 0,5 - 0,8\text{V}$; $J_{SC} = 10 - 40 \text{ mA/cm}^2$; $FF = 60 - 80\%$ e $\eta = 6 - 20\%$.

Entretanto, em uma célula solar há efeitos resistivos que interferem no seu desempenho, mudando a equação e forma das curvas. Considerando-os, a EQ 2.2 passará a ser dada pela EQ 2.5, onde se pode notar que para que a densidade de corrente J seja máxima, R_s deve ser mínimo e R_p deve ser máximo (BUBE, 1960; BIRKMIRE, 1997).

$$J = J_L - J_o \left(e^{\frac{q(V - R_s J)}{AkT}} - 1 \right) - \frac{V - R_s J}{R_p} \quad (2.5)$$

Na EQ. 2.5, J é a densidade de corrente total; R_s é a resistência em série; R_p é a resistência em paralelo.

A FIG. 2.3 mostra curvas $J \times V$ de uma célula solar considerando os efeitos resistivos (DEMTSU, 2006). Observa-se que a presença de R_s leva a uma queda na inclinação da curva, ou seja, há variação da corrente com a voltagem depois que a curva cruza o eixo das coordenadas. Já a resistência em paralelo faz com que a parte inicial da curva tenha certa inclinação em torno desse ponto, deixando de ser paralela ao eixo das coordenadas. Uma consequência destas inclinações é a diminuição do fator de preenchimento (FF) e da eficiência da célula solar.

2.2 CÉLULAS SOLARES DE CdS/CdTe

A célula de CdTe/CdS é um dos dispositivos fotovoltaicos mais promissores para aplicações terrestres, pois apresentam altas eficiências e baixo custo de produção. Até o momento, células solares de CdS/CdTe foram obtidas no laboratório Nacional de Energias Renováveis dos EUA (NREL) com eficiência de 16,5% e com os parâmetros fotovoltaicos: $V_{oc} = 0,845V$, $J_{sc} = 25,88mA/cm^2$ e $FF = 75,51\%$ (WU, 2004).

A configuração típica é conhecida como estrutura de superestrato e está representada na figura 2.4, na qual a luz incide no substrato, passa por um contato transparente frontal, atravessa o material com maior banda proibida (CdS) e caminha em direção ao material de menor banda proibida (CdTe), onde deverá ser quase totalmente absorvida (SEMICONDUCTORS, 2003). A seqüência termina com um contato traseiro metálico; porém, antes disso, a camada de CdTe é submetida a um tratamento térmico, na presença de $CdCl_2$, que afeta profundamente as propriedades da camada CdTe, sendo essencial para alcançar níveis elevados de eficiência (MOUTINHO, 1998).

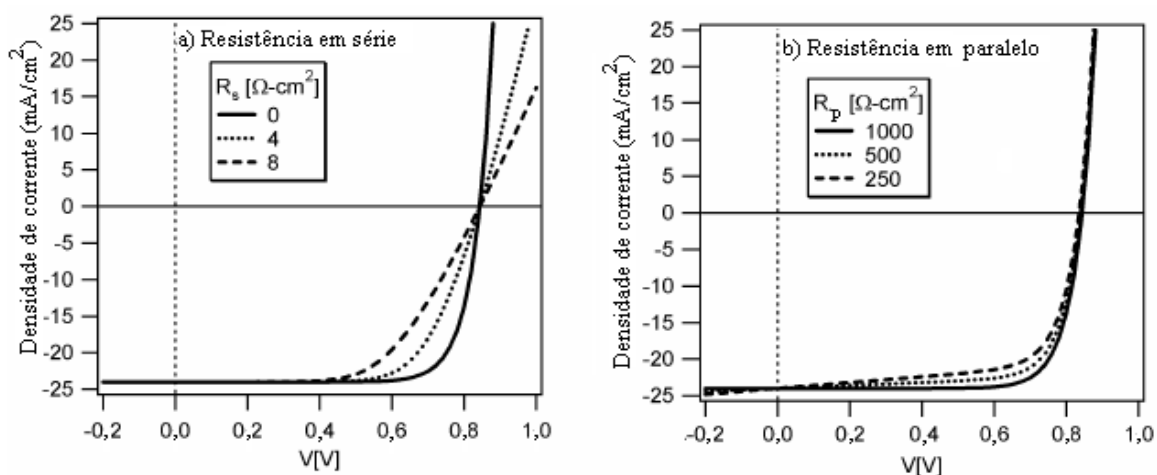


FIG. 2.3 Efeito das resistências na célula fotovoltaica: a) em série; b) em paralelo.

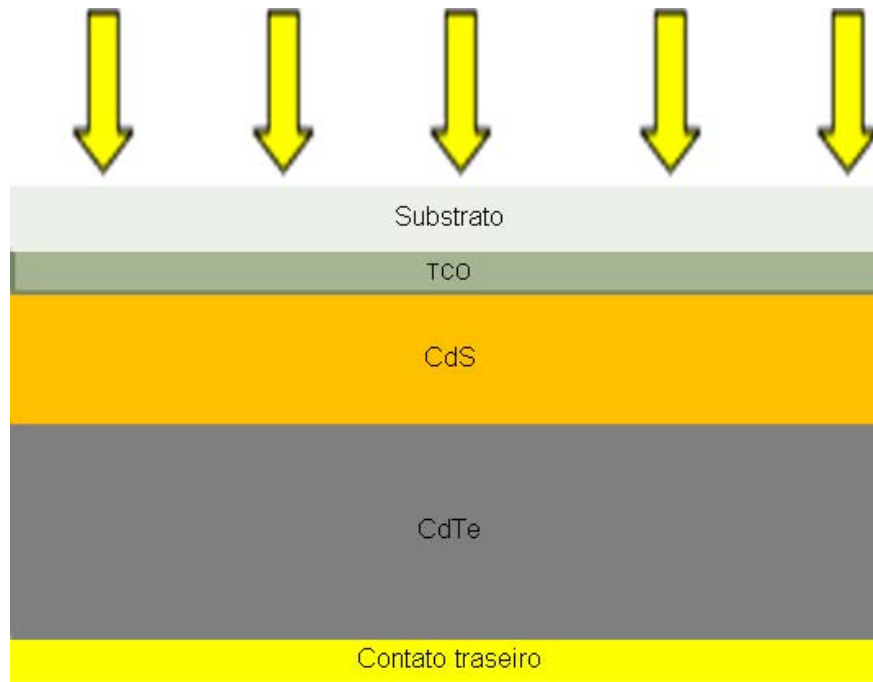


FIG. 2.4 Esquema de uma célula solar de CdTe.

O contato frontal é um dos contatos elétricos da célula solar. Esta camada deve ter a menor resistividade elétrica possível e a maior transparência na faixa visível. Como contato frontal, têm sido utilizados os óxidos transparentes condutivos (TCO), tais como o óxido de índio-estanho ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)(ITO) e o óxido de estanho (SnO_2), o qual pode estar dopado com flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$).

A próxima camada da célula é a camada de janela e esta deve possuir baixa resistividade, ter um bom ajuste com a rede da camada absorvedora, diferença mínima entre os coeficientes de expansão térmica e uma afinidade eletrônica aproximadamente igual ao do absorvedor. Um material considerado como o melhor para atuar como “janela” em células solares de CdTe é o sulfeto de cádmio (CdS) (ENRÍQUEZ et al, 2003). Este é o semicondutor tipo n da junção, apresenta energia de banda proibida direta igual a 2,42 eV à temperatura ambiente (MADELUNG, 1996), possui alta transmitância ótica no visível (>80%) e estabilidade química.

O material absorvedor é o telureto de cádmio (CdTe). É um semicondutor tipo p e apresenta excelentes propriedades de absorção tais como: energia de banda proibida direta de cerca de 1,5 eV à temperatura ambiente (MADELUNG, 1996), valor próximo ao teórico para conversão máxima de energia solar, alto coeficiente

de absorção, que permite que filmes com espessuras de poucos micrômetros absorvam a maior parte da luz incidente (ZANIO, 1978; BONNET, 2000).

Antes de finalizar a célula solar com a deposição do contato de fundo é necessário realizar um tratamento térmico com CdCl_2 . Esse tratamento tem resultado em um aumento de eficiência da célula, devido aos seguintes fatos observados (DUROSE et al, 1999): recristalização e crescimento de grão no CdTe e no CdS; interdifusão na interface CdTe/CdS, resultando na formação de uma camada de $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$, o que leva à redução da densidade de estados interfaciais, gerados pela diferença entre parâmetros de rede de cerca de 10% (DHERE et al, 2000) e passivação dos contornos de grão. Esses efeitos vêm atuar no sentido de diminuir a recombinação de portadores de carga.

Para completar o dispositivo é necessário formar um contato ôhmico de baixa resistência com o CdTe para transportar a fotocorrente gerada. O contato é a etapa mais crítica do processo de fabricação da célula e exerce um papel muito importante sobre os parâmetros da célula, em particular sobre o V_{oc} e o FF. A junção CdTe/contato de fundo geralmente apresenta características de retificação (barreira Schottky), agindo como um diodo em direção oposta à junção principal (KARPOV et al, 2005), sendo a altura da barreira Schottky determinada pelo aprisionamento do nível de Fermi (SZE, 1981). O efeito desta barreira Schottky é representado no 1º quadrante da curva J-V da célula através do chamado “rollover”, que representa uma saturação da corrente, conforme mostrado na FIG. 2.5.

Os materiais mais utilizados como contato traseiro nas células de CdS/CdTe são: telureto de zinco (ZnTe) dopado com cobre recoberto por ouro ou níquel, ouro puro, liga cobre-molibdênio, pasta de grafite misturada com cobre sobre uma superfície rica em telúrio (SARLUND, 1996), telureto de antimônio (Sb_2Te_3) depositado por pulverização catódica (ROMEIO, 2000) e camada de filme de ouro sobre filme de cobre (CHOU, 1995).

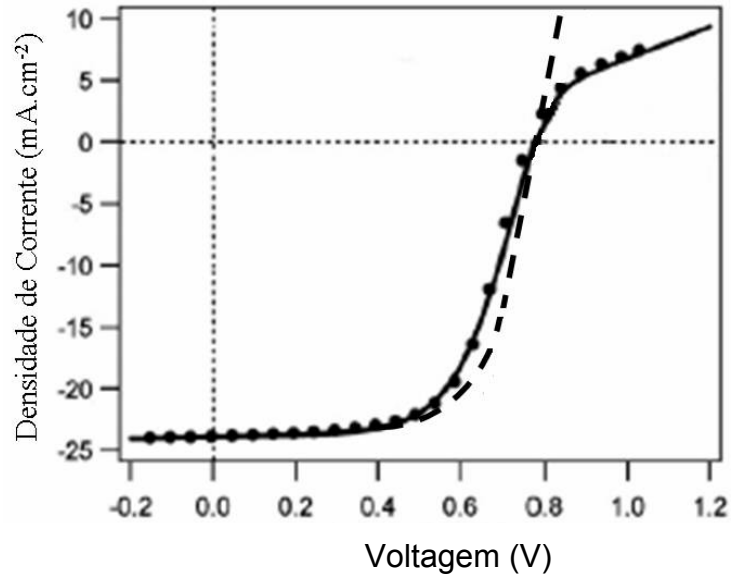


FIG. 2.5 Curva JxV de uma célula solar iluminada: a curva pontilhada mostra o efeito ôhmico e a curva cheia mostra o efeito retificador (SITES e PAN, 2007).

2.3 A TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO CSS

A técnica CSS é uma técnica que apresenta boa reprodutibilidade e consiste em aquecer uma fonte planar até que o material contido nela seja sublimado e transportado por difusão, levando as moléculas da fonte a se difundirem através das moléculas dos gases do ambiente de deposição até ao substrato localizado a poucos milímetros de distância, possibilitando assim que a deposição ocorra em poucos minutos e com um mínimo de perda. Como o substrato é aquecido até uma temperatura menor do que a temperatura de sublimação do material, o vapor do material fonte que o atinge se condensa, formando o filme (BONNET, 2000). Um esquema do CSS pode ser visto na FIG. 2.6.

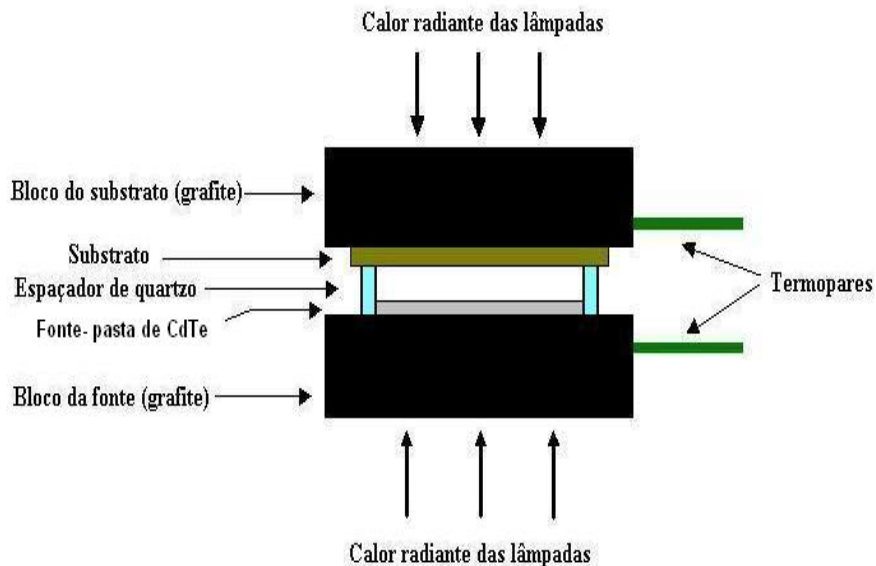


FIG. 2.6 Desenho esquemático do CSS

As vantagens desta técnica são: proporciona altas taxas de deposição; dispensa uso de equipamentos sofisticados, pois as pressões no interior da câmara de deposição encontram-se na faixa do médio a baixo vácuo e produz filmes com grãos grandes; alta orientação cristalográfica e propriedades adequadas para aplicações em dispositivos optoeletrônicos (AQILI, MAQSSOD e ALI, 2002). Além disso, é o único processo que permite o uso de temperatura do substrato substancialmente mais alta que outros processos a vácuo e que permite o uso de dopantes na fase gasosa durante o processo de deposição, fatores cruciais na fabricação de células solares eficientes (TYAN, 1988).

As principais desvantagens da técnica CSS são: não monitoramento da taxa de crescimento do filme durante a deposição e realização de deposição apenas com materiais com pressão de vapor que permitam a sublimação em temperaturas relativamente baixas (< 800°C) (TYAN, 1988).

2.4 TRATAMENTO TÉRMICO EM PRESENÇA DE CdCl_2

Esta é uma das fases mais críticas do processo de fabricação do dispositivo, que reduz a densidade de defeitos, aumentando a eficiência das células solares. Até a década de 70, a eficiência destas células não ultrapassava o valor de 9%.

Somente após a implementação do tratamento pós-deposição, a eficiência ultrapassou o valor de 12% e, atualmente, o recorde em laboratório é 16,5%, obtido em 2001, no NREL/USA (WU, 2001).

Este tratamento consiste em um recozimento da camada de CdTe, antes da deposição do contato traseiro, na presença de cloreto de cádmio (FEREKIDES et al 2000 e ROMEO et al, 2004). O tratamento com cloreto de cádmio aumenta a eficiência da conversão de cerca de 1,6% para cerca de 10% (DUROSE, 1999). Porém, ao mesmo tempo, pode levar à completa deterioração da célula se não for bem executado. Assim, temperaturas excessivas (acima de 450°C) ou um tempo excessivo de tratamento pode resultar em perda de aderência, limitando o desempenho do dispositivo (WU, 2001).

Os tratamentos em presença de CdCl₂ podem ser realizados da seguinte maneira:

Por imersão: Este era o tratamento mais usado nos laboratórios na década de 80. Consiste em imergir a amostra, por 15 minutos, em uma solução de CdCl₂ e metanol preparada com grau de saturação que pode variar de 50 a 100% , mantida a uma temperatura de ebulição de cerca de 50°C (MOUTINHO et al, 1999). A amostra é posteriormente recozida por cerca de 20 minutos a 400°C em atmosfera contendo He e O₂. Esses valores de tempo e temperatura de recozimento, em geral, têm resultado nas melhores propriedades dos filmes. Entretanto, este método apresenta as seguintes desvantagens: ser pouco reprodutível, devido à dificuldade de manter a temperatura e a concentração da solução em virtude da evaporação do metanol; levar à degradação devido à umidade envolvida no processamento; propiciar pouca recristalização em virtude da pouca quantidade de CdCl₂ que permanece sobre o filme. Por causa destas desvantagens têm sido feitas diversas tentativas para substituir este método objetivando-se maior reprodutibilidade para a aplicação industrial.

Tratamento por gotejamento (ou spray): Consiste em gotejar sobre o filme uma solução idêntica à anterior. A seguir, realiza-se o recozimento por cerca de 20 minutos a 400°C, que correspondem ao tempo e temperatura mais eficientes. Esse tratamento resulta em recristalização mais efetiva do CdTe em relação ao anterior, porém gera uma quantidade maior de resíduo de CdCl₂ devido à formação de

oxicloreto, insolúveis em água e metanol, que permanecem na superfície do filme de CdTe e causam problemas na formação do contato.

Tratamento por deposição física a vapor (PVD) de CdCl₂: Este método consiste na formação de um filme de CdCl₂ sobre a superfície do CdTe, sendo o recozimento realizado em forno nas mesmas condições do método anterior. Diversas formas de PVD, como ablação a laser ou evaporação resistiva, têm sido utilizadas para formar um filme de CdCl₂ sobre a superfície do CdTe.

Tratamento na presença de vapor de CdCl₂: Consiste em realizar um tratamento de recozimento no CdTe na presença de vapor de CdCl₂. O tempo e temperatura de recozimento mais utilizados até o momento são, respectivamente, 5 minutos e 400°C (MOUTINHO et al, 2003).

A maior vantagem do tratamento com vapor em relação aos outros processos é a simplicidade e a reprodutibilidade dos resultados. O tratamento por imersão não é fácil de ser reproduzido, porque é difícil manter a temperatura e a concentração da solução constantes, devido à evaporação do metanol. Em contrapartida, o tratamento a vapor é reprodutível, porque todos os parâmetros podem ser controlados.

Também tem sido mostrado que este método é o mais eficiente em promover a recristalização dos filmes de CdTe usados nas células de CdTe/CdS, devido ao contínuo fornecimento de CdCl₂ para o CdTe, enquanto no processo de imersão a quantidade de Cl é limitada à camada residual na superfície do filme (MOUTINHO et al, 2003).

Outras vantagens do tratamento térmico a vapor são o menor tempo de tratamento e o menor número de etapas envolvidas na fabricação da célula, uma vez que é conduzido no mesmo sistema dentro de uma linha de produção. Por isso, este tipo de tratamento vem sendo amplamente usado e estudado.

A FIG. 2.7 mostra que o tratamento a vapor é comparável ao tratamento por imersão em termos de desempenho dispositivo, mas o tratamento a vapor possui as vantagens acima mencionadas. A linha contínua em 12% representa a média das eficiências de células tratadas termicamente em presença de CdCl₂ pelos dois métodos, vapor e úmido, e da célula tratada termicamente sem CdCl₂. As outras linhas em forma de diamante definem o intervalo de confiança para cada processo. Esta comparação foi feita por MAHATHONGDY e colaboradores (1998).

Um tratamento, recentemente estudado por ROMEO (2008), utiliza gás composto de cloro, o CHF_2Cl . Os mesmos efeitos reportados para o CdCl_2 são relatados para este novo tratamento: grãos maiores, orientação preferencial, recristalização, eficiências próximas a 16%, formação da camada $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$. Ou seja, o tratamento está fortemente relacionado com a incorporação de Cl no CdTe.

2.5 EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico é conhecido por ser benéfico à célula por várias razões. Os principais efeitos do tratamento com CdCl_2 nas propriedades físicas de filmes de CdTe são: recristalização e crescimento de grão do CdTe, redução da densidade de defeitos no interior da banda proibida e formação de uma camada interfacial. Esta camada reduz a tensão interfacial causada pelo desajuste dos parâmetros de rede do CdS e do CdTe, diminuindo a corrente de saturação inversa do diodo, interferindo assim benéficamente nos parâmetros fotovoltaicos da célula, principalmente no V_{OC} (ROMEO, 2004; MOUTINHO, 1998, BONET, 2000).

2.5.1 EFEITO DA INTERDIFUSÃO

Devido à diferença entre os parâmetros de rede dos semicondutores CdS e CdTe (cerca de 10%), não seria possível fabricar uma heterojunção sem a presença de estados interfaciais que atuam como centros de recombinação como mostrado na FIG. 2.8. O tratamento com CdCl_2 ajuda a construir uma camada interfacial na junção e reduz este descasamento, através da interdifusão entre os semicondutores, levando à formação de uma liga $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}/\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$, onde x e y são iguais ou inferiores aos limites de solubilidade. A FIG. 2.9 mostra um esquema da interface.

ABOU-ELFOTOUH (1994) observa-se que o tratamento com CdCl_2 a 400 °C promove a interdifusão das camadas CdS e CdTe. DUTTA (2004) observou que após o tratamento houve formação da camada $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ e redução nas tensões internas do filme. MURSHEDA (2004) suspeita que a interdifusão possa ser responsável por mudanças elétricas significativas, por exemplo, o decréscimo do fator de diodo, indicando uma redução de densidade de estados interfaciais.

Entretanto não é desejável uma interdifusão excessiva, pois, devido à pequena espessura do CdS, permitiria que toda esta camada fosse consumida. Além disso, o consumo não uniforme da mesma gera um aumento em J_0 , o que diminui o valor do V_{oc} (MC CANDLESS e DOBSON, 2000).

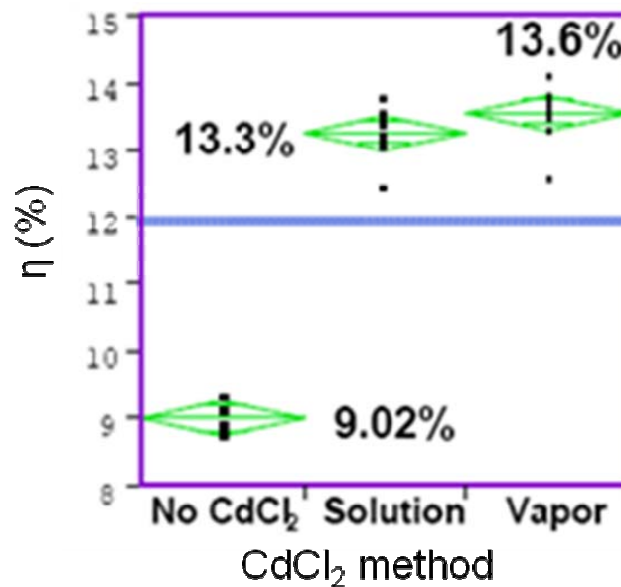


FIG. 2.7 Comparação das eficiências de células submetidas aos diferentes tratamentos térmicos com CdCl₂ (MAHATHONGDY et al,1998).

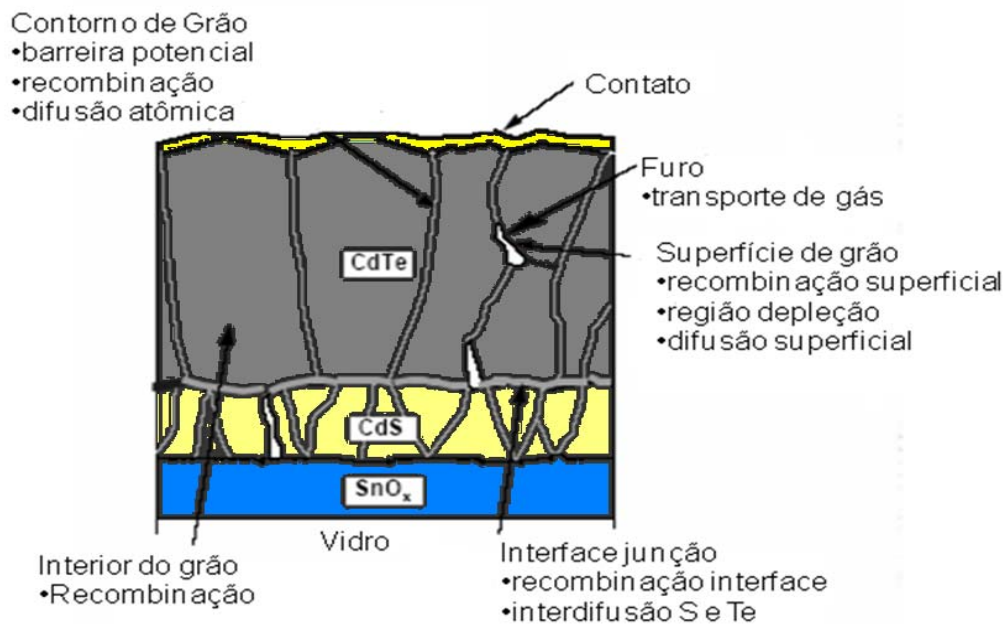


FIG. 2.8 Casamento de rede CdS/CdTe (MURSHEDA, 2004).

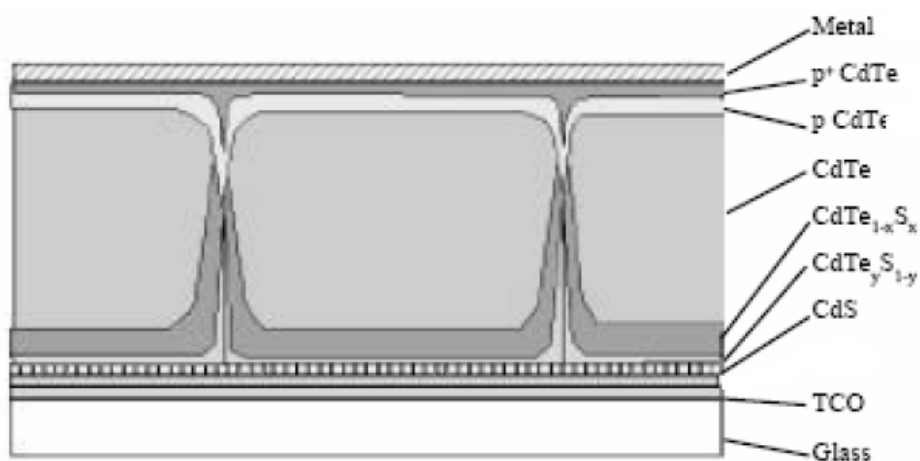


FIG. 2.9 Interface CdS/CdTe (MURSHEDA, 2004).

2.5.2 CRESCIMENTO DE GRÃO E RECRISTALIZAÇÃO

Entre as melhorias observadas como resultado do tratamento térmico com CdCl_2 destaca-se o aumento de grão, tipicamente nos filmes com tamanho grão originalmente pequeno. Grandes tamanhos de grão são bastante desejáveis para células solares, pois os contornos de grão atuam como centros de recombinação para os portadores de carga, diminuindo a eficiência das células. Um problema bastante discutido é a ocorrência de recristalização. Filmes depositados em temperaturas de substrato menores que 480°C por CSS mostram-se completamente recristalizados após o tratamento, apresentando novos grãos com tamanhos ordens de grandeza maiores que o tamanho original. Já filmes depositados a temperaturas de substrato maiores que 580°C não sofrem recristalização passando apenas por um processo de recuperação de defeitos, uma vez que não se observa surgimento de novos grãos e nem um aumento de tamanho dos mesmos. O aumento exagerado de grãos em filmes depositados em baixas temperaturas vem sendo explicado com base em duas hipóteses: ou o tratamento com CdCl_2 diminui a temperatura de recristalização, atuando como fundente ou fluxante, ou há um aumento da energia de deformação da rede e, conseqüentemente, um aumento da força motriz para recristalização, criando defeitos adicionais, principalmente nos contornos de grão, provavelmente devido à difusão de Cl para a rede de CdTe. Há evidências de que a

nucleação dos grãos recristalizados ocorre principalmente nos contornos de grão, o que é bem verificado em filmes depositados através de técnicas nas quais as temperaturas de crescimento do filme são baixas, como CSS, PVD e eletrodeposição (MOUTINHO et al, 1998). Contudo, em filmes depositados em altas temperaturas por CSS, observa-se apenas uma suavização dos contornos, não se verificando um crescimento significativo dos grãos, ou nenhum crescimento, uma vez que força motriz não é suficiente para recristalizar os grãos, mas somente para causar uma recuperação (MOUTINHO et al, 1998). Como consequência, há uma diminuição da recombinação de portadores de carga, fenômeno comum em filmes finos policristalinos responsável pela redução na eficiência (SITES et al, 1998).

Segundo um outro estudo (ROMEO, 2002), altas densidades de contornos de grão não são desejáveis porque afetam a condutividade através dos grãos. Assim, para células estáveis e com bom desempenho, deve-se buscar grãos de CdTe grandes e compactos.

Outros resultados e explicações para o efeito do tratamento encontrados na literatura são:

- RINGEL e colaboradores (1991) observaram que a presença de CdCl_2 durante o recozimento induz um mecanismo de sinterização dentro do filme fino de CdTe que age decrescendo os poros intergranulares e aumentando a média do tamanho dos grãos.
- BACAKSIZ (2006) verificou que a morfologia dos grãos modificou de facetada para arredondada.
- ROMEO e colaboradores (2004) observaram que a maioria dos defeitos é removida e que há aumento de grão.
- ROHATGI e colaboradores (1994) concluíram que este tratamento promove crescimento de grão e reduz a recombinação dos portadores.

2.5.3 CONVERSÃO E MECANISMO DE TRANSPORTE DE CORRENTE

O tratamento térmico com CdCl_2 é muitas vezes referido como "ativação" ou conversão, pois na presença de CdCl_2 é possível fazer a conversão do CdTe tipo n

para tipo p. Assim, afirma-se que a difusão de cloro combinado com o resfriamento lento sob pressão permite obter condutividade tipo p para o CdTe (MURSHEDA, 2004).

Considera-se que a conversão n para p no CdTe é acompanhada por uma mudança no mecanismo de transporte. O mecanismo eletrônico de transporte é dominado por recombinação antes do tratamento e pelo tunelamento depois do tratamento (BAYHEM, 1997). Isso sugere uma diminuição na densidade de estados interfaciais.

2.5.4 REDUÇÃO DA DENSIDADE DE DEFEITOS NO INTERIOR DA BANDA PROIBIDA

A melhora das propriedades óticas dos filmes finos de CdTe depois do tratamento com CdCl_2 geralmente é atribuída à redução nos níveis profundos de defeitos dentro da banda proibida, o que leva ao aumento do tempo de vida dos portadores.

Segundo CRUZ (1999), a incorporação do cloro à rede do CdTe transforma os defeitos profundos (defeitos não radiativos) existentes no interior da banda proibida em defeitos rasos localizados próximos à banda de valência. Estes novos complexos de defeitos, por introduzirem níveis rasos, reduzem o processo de recombinação, aumentando o tempo de vida dos portadores e melhorando a luminescência. A eliminação dos níveis profundos é importante para materiais usados em aplicações fotovoltaicas, já que o aumento no tempo de vida dos portadores melhora a eficiência da célula solar. Os resultados deste trabalho sugerem que o CdCl_2 atua como um agente passivador de defeitos no interior da banda. Resultados semelhantes foram encontrados por MATSON e colaboradores (1994), que atribuem ao tratamento com CdCl_2 a redução das perdas por recombinação, especialmente nos contornos de grão, e a passivação dos defeitos.

MOUTINHO e colaboradores (2000) verificaram um aumento no tempo de vida de portadores minoritários em filmes de CdTe tratados a vapor e por imersão. No entanto, enquanto o maior tempo de vida nas amostras tratadas por imersão foi de 498 ps, o maior tempo de vida nas tratadas a vapor foi de 2232 ps, mostrando que o tratamento a vapor é muito mais eficaz.

AL-JASSIM e colaboradores (1994) utilizaram a técnica de catodoluminescência (CL) para analisar o efeito do tratamento com CdCl_2 em filmes de CdTe. Eles observaram que alguns grãos apresentavam uma alta luminescência indicando uma baixa taxa de recombinação de portadores, enquanto outros grãos não luminesciam, o que indicava que estes grãos possuíam uma alta densidade de centros de recombinação não radiativos.

2.5.5 DESEMPENHO DA CÉLULA

O tratamento com CdCl_2 também influencia os parâmetros da célula: V_{OC} , J_{SC} , FF e eficiência. Isto foi relatado em alguns trabalhos:

- ROSE (1999): células feitas sem tratamento apresentaram eficiência entre 6% e 10%, enquanto as submetidas ao tratamento possuíam eficiência de mais de 12%. Houve também um aumento no V_{OC} e no FF.
- DUTTA (2004): aumento no V_{OC} e J_{SC} .
- POTLOG (2003): a J_{SC} e o FF foram consideravelmente maiores para as amostras tratadas termicamente com CdCl_2 . Este resultado foi associado a uma melhoria nas propriedades eletro-ópticas do CdTe.
- MCCANDLESS (2004): células com eficiências de 10,2% e 9,6%, com e sem tratamento, respectivamente. As amostras tratadas apresentaram maiores V_{OC} (> 800 mV) e FF(> 73%).
- ARTURO MORALES-ACEVEDO (2006): aumentos no V_{OC} , de 642mV para 755mV, e no FF, de 55,8% para 61,1%. A eficiência aumentou de 6,1% para 8%.
- SAMPATH (2008): células sem tratamento apresentaram eficiência de 0,06%; após o tratamento a eficiência aumentou para 7,5-9%.
- ROHATGI e colaboradores (1994): aumento na eficiência da célula de 2% para 9%.

2.5.6 EFEITO DO OXIGÊNIO

O oxigênio é conhecido por introduzir estados aceitadores e transformar a condutividade do CdTe de n para p, mas o modo como estes aceitadores interagem com o filme fino ainda não está claro. Os dopantes extrínsecos tais como fósforo, arsênio, antimônio e ouro são extremamente difíceis de serem introduzidos devido ao efeito de auto-compensação do CdTe.

Embora o tratamento de ativação melhore as propriedades do filme, o mesmo pode levar a degradação da célula em virtude da interdifusão excessiva na interface CdS/CdTe. O problema da interdifusão pode ser resolvido com o recozimento em presença de O₂, em uma concentração de cerca de 20% em uma atmosfera com outro gás inerte, como He ou Ar, e pressão total de 760 Torr (MOUTINHO et al, 1999). O papel do oxigênio neste tratamento é aumentar o caráter tipo p do CdTe, mas sem afetar a estrutura de defeitos no CdTe (FEREKIDES et al, 2003).

BASOL e colaboradores (1992) desenvolveram um processo chamado TCJF (conversão de tipo-formação da junção) que transforma o CdTe tipo n em tipo p com tratamento térmico em uma atmosfera de oxigênio em torno de 400 °C. Com isso, eles atribuem ao oxigênio o papel de converter a camada n para p.

Conforme foi observado no trabalho de FEREKIDES (2003), as amostras tratadas com O₂ apresentam uma interface melhorada, como resultado da interdifusão entre CdTe e CdS. Já segundo MURSHEDA (2004), a presença de O₂ não afeta as propriedades eletrônicas de células solares CdTe.

2.5.7 OUTROS EFEITOS REPORTADOS NA LITERATURA

Outros resultados em relação ao efeito do tratamento térmico com CdCl₂ são encontrados na literatura. Alguns deles são listados abaixo:

- MOUTINHO (1999) observou através de difração de raios X que, após o tratamento com CdCl₂ entre as temperaturas de 400-450°C, houve perda total da orientação preferencial, o que foi associado com a recristalização. Outra observação é que os picos da amostra não tratadas foram deslocados para a esquerda, indicando a presença tensões

compressivas. Após o tratamento os picos foram deslocados para a direita, indicando uma diminuição ou eliminação das tensões.

- MATSON (1994) e colaboradores observaram que, após o tratamento, a recombinação decresceu significativamente, mais notadamente nos contornos de grão. Esta conclusão foi tirada a partir do grau de luminescência maior apresentado pelas amostras tratadas comparativamente às amostras como depositadas.

- AL-ALLAK e colaboradores (1996) analisaram três tipos de células solares de CdTe/CdS: como depositada, recozida em ar a 400 °C por 30 minutos e tratadas com CdCl₂ a 400 °C por 30 minutos. Eles observaram que os filmes de CdTe como depositados mostravam orientação preferencial na direção {311} e os recozidos e tratados com CdCl₂ mostraram orientação randômica com tendência a se orientar ao longo da direção {111}.

- LI e colaboradores (1997), a partir de investigações da orientação cristalina do CdTe para células com diferentes eficiências, observaram que tratamentos térmicos e químicos na célula solar podem afetar a orientação dos grãos de CdTe. Eles concluíram que a célula mais eficiente era a que possuía orientação cristalina na direção (111) mais definida. Contudo, ainda não está claro se existe alguma correlação entre a eficiência da célula solar e a orientação cristalina do CdTe.

- MOUTINHO (1999) mostrou que filmes de CdTe crescidos em altas temperaturas por CSS não apresentaram qualquer alteração significativa nas propriedades microestruturais com o tratamento. Isto foi explicado pelo grande tamanho de grão dos filmes e pela baixa densidade de defeitos, o que promovia maior resistência à recristalização. Além disso, para que os efeitos do tratamento entrem em vigor, é necessário que um a amostra não tratada tenha um mínimo de tensão, o que explica o fato de os filmes de CdTe depositados por CSS utilizando condições normais não se recristalizarem. De fato, quando os autores produziram filmes em baixas temperaturas e os submeteram ao tratamento com vapor de CdCl₂, foram observadas mudanças na orientação cristalina e redução das tensões internas, além de um aumento brusco no tamanho de grão. Na difração de raios X, a formação da liga CdSTe foi observada. O tempo de vida dos

portadores aumentou com a temperatura do tratamento, o que foi associado com o aumento da granulometria e a recristalização.

- MOUTINHO e colaboradores (2000) verificaram que, para filmes tratados com vapor CdCl_2 , conforme a temperatura aumenta, aumenta o tamanho de grão, bem como a difusão de S na camada de CdTe, o que pensa-se ser um fator limitante para a eficiência da célula, caso esta difusão seja excessiva. Isto foi atribuído a uma recristalização mais forte no caso do tratamento a vapor.

2.6 PARÂMETROS IMPORTANTES NO TRATAMENTO TÉRMICO COM CdCl_2

Segundo o trabalho realizado por MAHATHONGDY e colaboradores (1998), a temperatura e o tempo são os dois parâmetros mais importantes no tratamento térmico a vapor das células. Outros parâmetros como pressão do sistema, quantidade de O_2 e distância fonte-substrato, têm um papel secundário no processo.

WU e colaboradores (2001) fizeram o tratamento na presença de vapor com a temperatura variando entre 400°C e 430°C , durante 15 minutos. ROSE e colaboradores (1999) utilizaram a temperatura de 400°C , durante 10 minutos. MCCANDLESS e DOBSON (2004) utilizaram temperaturas na faixa de $380\text{-}450^\circ\text{C}$ e tempos na faixa de 5-30 minutos. ROSE (1999) verificou que o tratamento ótimo ocorreu em cerca de 10 min e temperatura de 400°C . No NREL, o tratamento a vapor é realizado a 405°C , por 5 min, com pressão de 320 Torr de He e 80 Torr de O_2 . MOUTINHO e colaboradores (2000) analisaram filmes finos de CdTe depositados pelas técnicas de evaporação resistiva a vácuo, pulverização catódica e CSS, tratados com CdCl_2 a 300°C , 350°C , 400°C e 450°C durante 30 minutos. Eles concluíram que a melhor temperatura de tratamento foi 400°C , independentemente da técnica de deposição utilizada.

Por fim, num trabalho recente realizado LFF-IME (PINHEIRO et al, 2008) as amostras foram submetidas a tratamento térmico a vapor com temperaturas em torno de 390°C a 400°C , por 5 min. Neste trabalho as amostras foram submetidas a tratamento úmido e a vapor com cloreto de cádmio e a maior eficiência (7,8%) foi

obtida para células submetidas a tratamento úmido na temperatura de 380°C. A célula tratada a vapor teve eficiência menor que 4%. Todos os tratamentos foram realizadas em uma atmosfera de argônio ultra pura para minimizar a formação de óxidos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 O SISTEMA CSS

O equipamento CSS usado neste trabalho é composto de uma câmara cilíndrica de quartzo com tampas de aço inox para selagem, conforme pode ser visto na FIG 3.1. Um medidor de pressão capacitivo, com faixa de medição de 0,01 a 100 Torr, monitora a pressão de trabalho; conexões para entrada de gases que permitem que sejam selecionados até quatro diferentes gases, com regulação de vazão através de válvula agulha e válvulas de admissão de gases, bombeamento e admissão de ar atmosférico permitem o controle da mistura gasosa presente durante o tratamento. O sistema ainda possui: mostrador digital de pressão; controladores de temperatura, utilizados para executar a programação de rampas de temperatura, início e fim do processo; termopares de cromel-alumel, utilizados no monitoramento da temperatura da fonte e do substrato e na alimentação dos controladores de temperatura. O sistema de bombeamento é formado por uma bomba de vácuo mecânica com uma armadilha criogênica. É possível atingir uma pressão final de cerca de 1×10^{-3} Torr com alto grau de limpeza dentro da câmara. O sistema de aquecimento é formado por 5 lâmpadas halógenas montadas em aquecedores independentes refrigerados a água, distribuídos de forma a permitir o aquecimento diferenciado da fonte e do substrato.

A deposição dos filmes ocorre no interior da câmara de quartzo, onde são inseridos dois blocos de grafite, utilizados como suportes da fonte e do substrato, conforme mostra o esquema da FIG. 2.6 e a FIG. 3.2. Os termopares são inseridos nos blocos de grafite para registrarem as temperaturas do substrato e da fonte. Sobre o bloco da fonte, são colocados os dois espaçadores de quartzo com 2 mm, utilizados para apoiar os substratos onde será depositado o material e estabelecer a distância fonte-substrato. Para realização da deposição, o sistema CSS pode trabalhar em regime estático, sem fluxo de gás e sem bombeamento de vácuo, ou em regime dinâmico, com fluxo de gás e com bombeamento.

Este equipamento foi construído no Laboratório de Filmes Finos do IME e uma descrição detalhada sobre ele pode ser vista nos trabalhos de PINHEIRO (2004) e SOUSA (2009).



FIG. 3.1 Sistema CSS.



FIG. 3.2 Câmara de quartzo aberta: detalhe dos blocos de grafite.

3.2 FABRICAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES

O tratamento térmico com vapor de cloreto de cádmio foi realizado na estrutura vidro/TCO/CdS/CdTe, mostrada na FIG. 2.4. Para fabricar as células, foi adotado um procedimento padronizado, com os mesmos parâmetros de deposição utilizados em outros trabalhos desenvolvidos no laboratório. A seguir será dada uma breve descrição destes procedimentos. A descrição detalhada do processo de fabricação das células pode ser vista na tese de SOUSA (2009).

3.2.1 SUBSTRATOS PARA DEPOSIÇÃO

O substrato utilizado para deposição foi o vidro borossilicato recoberto por uma camada de $\text{SnO}_2\text{:F}$. Este conjunto compunha a estrutura vidro/TCO e foi comprado da empresa Flexitec (código FTO-102-040) com espessura do TCO de 350nm. Estes substratos foram cortados com diamante no tamanho de 10cm^2 e depois foram submetidos ao seguinte procedimento de limpeza: limpeza com éter de petróleo para remover a gordura da superfície; lavagem em água destilada aquecida até a fervura e misturada com cerca de 5% de detergente neutro para remover o éter de petróleo; enxágüe em ultra-som por 10 min com água destilada; enxágüe em água destilada três vezes; enxágüe em água destilada fervida por 5 min; enxágüe em água deionizada fervida por 5 min; enxágüe em ultra-som por 10 minutos e, por fim, secagem em estufa sob luz infravermelha.

3.2.2 DEPOSIÇÃO DO FILME FINO DE CdS

Antes das deposições dos filmes de CdS foi necessário fabricar a fonte de CdS. A fonte foi fabricada na forma de uma placa-fonte, ou seja, um filme bem espesso de CdS depositado sobre uma placa de vidro, no interior do próprio sistema CSS. A matéria prima consistia de um pó de CdS. Os detalhes estão descritos no trabalho de SOUSA (2009).

Após a preparação da placa-fonte, os filmes finos de CdS foram crescidos sobre os substratos de vidro/TCO. Para isto, os seguintes procedimentos foram realizados:

primeiramente, a placa-fonte de CdS foi colocada sobre o bloco de grafite inferior; os espaçadores de quartzo foram colocados sobre a placa-fonte; os substratos de vidro/TCO foram colocados sobre os espaçadores e, sobre os substratos, foi colocado o bloco de grafite superior, como mostra a FIG. 3.3. Este procedimento que anteriormente era feito no próprio sistema, passou a ser realizado no interior de uma capela, para que evitasse poeiras no substrato. Em seguida, o conjunto foi levado para o sistema, introduziram-se os termopares da fonte e do substrato nos respectivos blocos, fechou-se o sistema, colocou-se nitrogênio líquido na armadilha criogênica e após a pressão mínima de 1×10^{-2} Torr ter sido alcançada, iniciou-se o aquecimento de acordo com a programação das rampas de aquecimento da fonte e do substrato mostrada na FIG. 3.4. Duas purgas com argônio foram realizadas durante o aquecimento. A deposição foi feita com 15 Torr de argônio, no regime dinâmico. As temperaturas da fonte e do substrato foram, respectivamente, 660°C e 540°C . Antes de continuar a deposição da próxima camada, a espessura do filme fino de CdS era medida.

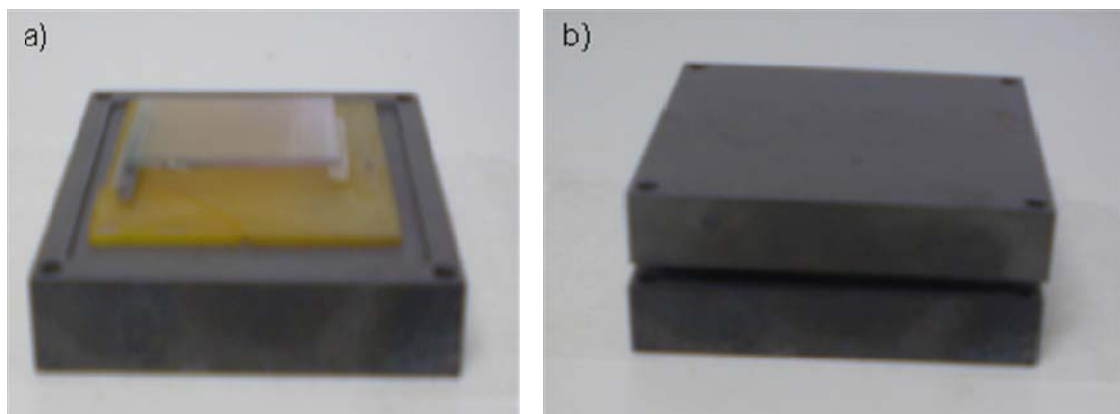


FIG. 3.3 Preparação do conjunto para deposição de filmes de CdS: a) fonte de CdS, espaçadores e substrato vidro/TCO; b) conjunto fechado pronto para ser inserido na câmara de quartzo.

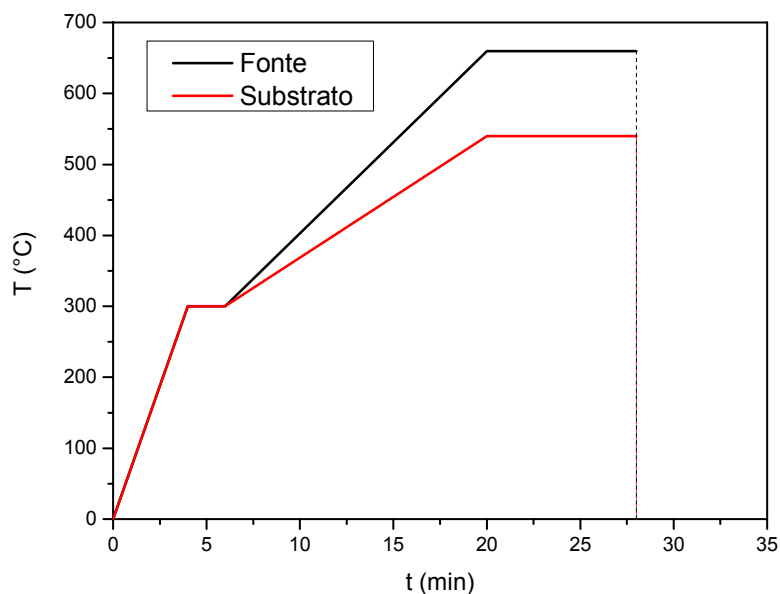


FIG. 3.4 Rampa de aquecimento para filmes de CdS.

3.2.3 DEPOSIÇÃO DO FILME FINO DE CdTe

Antes das deposições dos filmes de CdTe foi necessário fabricar a fonte de CdTe. Também nesta deposição, a fonte foi fabricada na forma de uma placa fonte, ou seja, um filme bem espesso de CdTe depositado sobre uma placa de vidro, no interior do sistema CSS, conforme detalhado no trabalho de SOUSA (2009). A matéria prima consistia de um pó de CdTe, com pureza de 99,999%, do fabricante Sigma Aldrich.

Os filmes de CdTe foram crescidos sobre os substratos de vidro/TCO/CdS. Para isto, a placa fonte de CdTe foi colocada sobre o bloco de grafite inferior e, sobre ela, foram colocados os espaçadores de quartzo, conforme mostra a FIG. 3.5. Cuidados foram tomados para que não ocorresse deposição de CdTe sobre o SnO₂. A pressão de deposição foi 1 Torr. As temperaturas da fonte e do substrato foram programadas conforme a rampa mostrada na FIG. 3.6.

Esta deposição foi feita no regime estático, portanto, durante a deposição, a pressão subia; quando a mesma chegava a 2 Torr, abria-se e fechava-se rapidamente a válvula borboleta para efetuar o bombeamento de vácuo e restaurar o valor de 1 Torr. Por fim foi verificada a espessura do filme fino de CdTe.

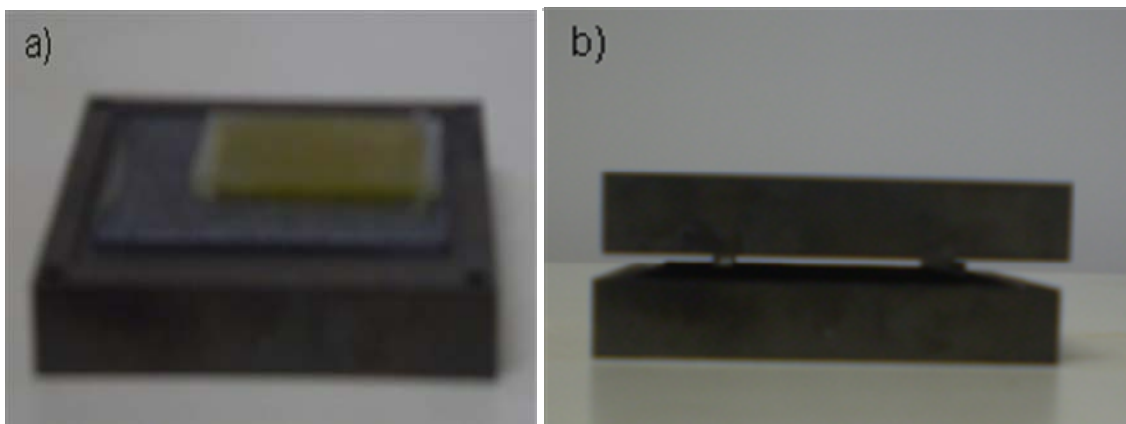


FIG. 3.5 Preparação do conjunto CSS para deposição de filmes de CdTe: a) fonte de CdTe, espaçadores e substrato vidro/TCO/CdS; b) conjunto fechado pronto para ser inserido na câmara de quartzo.

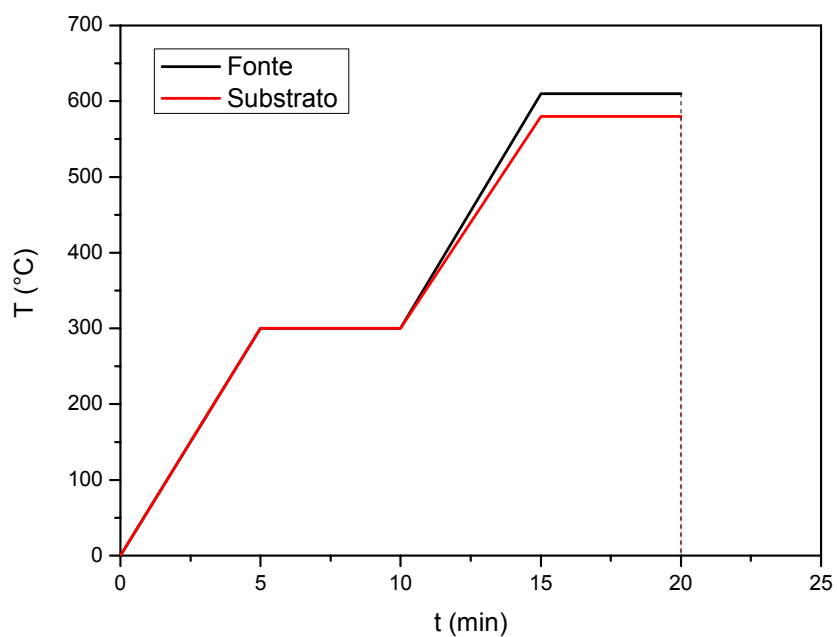


FIG. 3.6 Rampa de aquecimento para filmes finos de CdTe.

3.2.4 TRATAMENTO TÉRMICO NA CAMADA DE CdTe UTILIZANDO CdCl₂

O tratamento térmico foi realizado sobre a estrutura vidro/TCO/CdS/CdTe no interior do sistema CSS. O tratamento térmico foi feito na presença de vapor de CdCl₂. A fonte de vapor consistia de esferas de CdCl₂ cujo diâmetro é inferior a 10mesh, da empresa Sigma Aldrich, com 99,999% de pureza.

No início deste trabalho, tentou-se usar o CdCl₂ na forma de pó para gerar o vapor. Entretanto, o pó absorvia muita umidade. Além disso, muito pó era ejetado da fonte para o substrato ficando aprisionado como pequenas partículas na superfície do CdTe. Mesmo após a lavagem, a superfície tratada do CdTe ficava comprometida nestes pontos. Neste aspecto, a matéria-prima na forma de esferas mostrou-se mais adequada.

As esferas foram então colocadas sobre o bloco de grafite inferior, o qual possuía um rebaixamento. Sobre este bloco foram colocados os espaçadores de quartzo e, sobre estes, a estrutura vidro/TCO/CdS/CdTe a ser tratada termicamente. A FIG. 3.7 mostra a montagem para o tratamento.

A partir de então, o procedimento foi idêntico a uma deposição de acordo com a programação da rampa de aquecimento mostrada na FIG. 3.8. A temperatura do tratamento foi estabelecida mantendo-se as temperaturas da fonte e do substrato iguais, portanto a rampa de aquecimento para temperatura da fonte é igual a rampa de aquecimento para temperatura do substrato.

Os seguintes parâmetros foram variados: temperatura, tempo, pressão e composição da atmosfera do sistema. A TAB. 3.1 apresenta os parâmetros que foram variados nos tratamentos. A nomenclatura utilizada para identificar a amostra, e que será adotada no texto, refere-se aos parâmetros do tratamento térmico: temperatura, tempo, pressão de argônio e pressão de oxigênio (T-t-P_{Ar}-P_{O₂}).

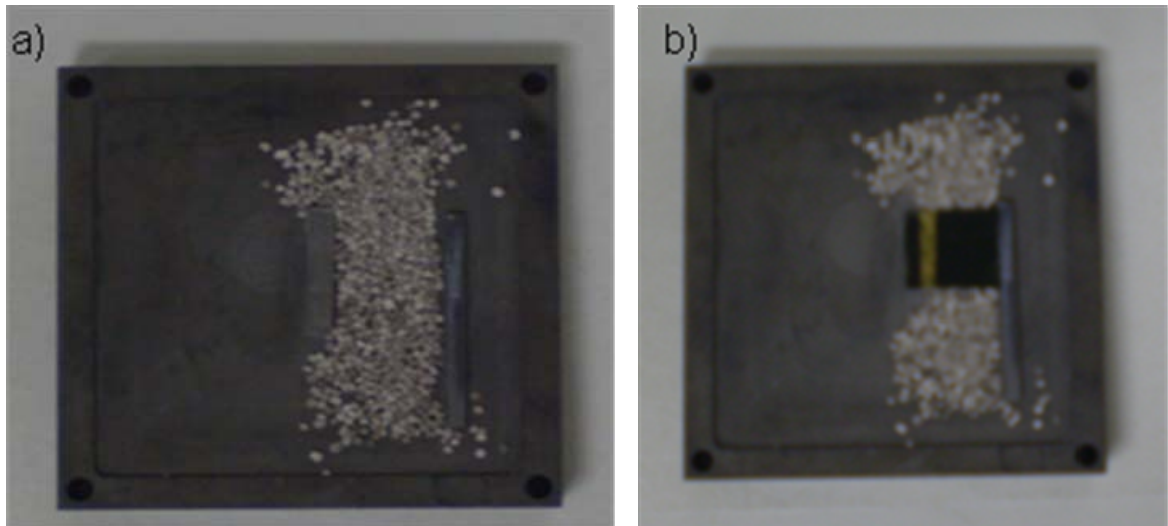


FIG. 3.7 Preparação do conjunto para tratamento térmico a vapor das células de CdS/CdTe: a) fonte de CdCl_2 e espaçadores; b) substrato vidro/TCO/CdS/CdTe a ser tratado termicamente.

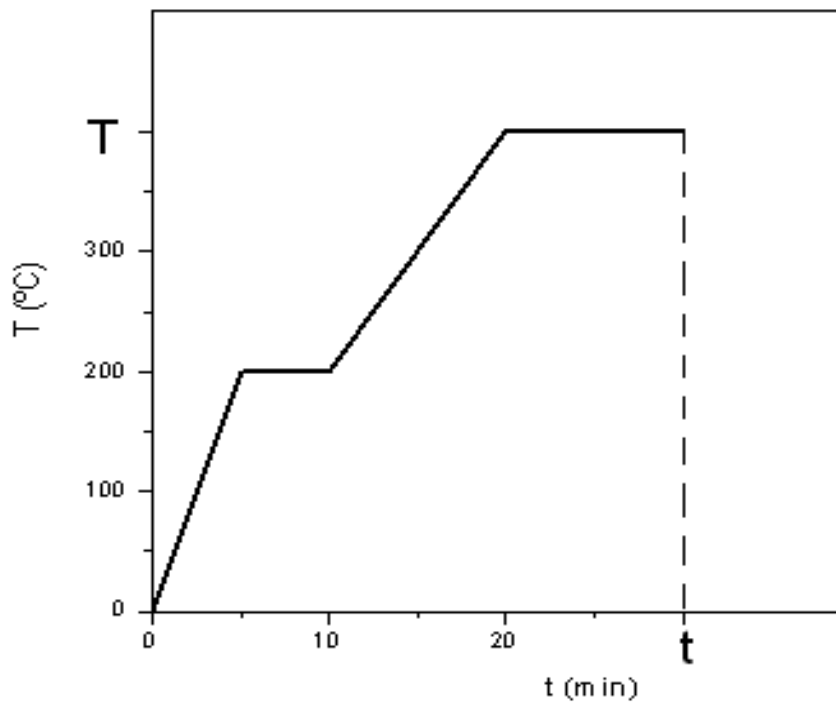


FIG. 3.8 Rampa de aquecimento para o tratamento térmico a vapor com CdCl_2 .

TAB. 3.1 Parâmetros utilizados para o tratamento térmico com vapor de CdCl₂.

Amostra	T (°C)	t(min)	P _{Ar} (Torr)	P _{O₂} (Torr)
390-5-100-0	390	5	100	0
400-5-100-0	400	5	100	0
410-5-100-0	410	5	100	0
420-5-100-0	420	5	100	0
430-5-100-0	430	5	100	0
440-5-100-0	440	5	100	0
450-5-100-0	450	5	100	0
400-10-100-0	400	10	100	0
400-15-100-0	400	15	100	0
400-20-100-0	400	20	100	0
400-25-100-0	400	25	100	0
400-30-100-0	400	30	100	0
400-5-1-0	400	5	1	0
400-5-10-0	400	5	10	0
400-5-25-0	400	5	25	0
400-5-50-0	400	5	50	0
400-5-80-0	400	5	80	0
400-5-0-1	400	5	0	1
400-5-0-10	400	5	0	10
400-5-0-25	400	5	0	25
400-5-0-50	400	5	0	50
400-5-0-80	400	5	0	80
400-5-0-100	400	5	0	100
400-5-0,8-0,2	400	5	0,8	0,2
400-5-8-2	400	5	8	2
400-5-20-5	400	5	20	5
400-5-40-10	400	5	40	10
400-5-64-16	400	5	64	16
400-5-80-20	400	5	80	20

3.2.5 ATAQUE QUÍMICO E CONTATO TRASEIRO

Após ter feito o tratamento térmico, colocou-se uma fita adesiva de kapton nas bordas da célula para delimitar a área a receber o contato. A fita foi inicialmente colada em uma lâmina de vidro e dividida em tiras mais finas com o auxílio de uma lâmina de corte. Então foi procedida a colagem da fita nas bordas das amostras, com a utilização de um cotonete e uma espátula de madeira para retirar qualquer bolha presente entre a fita e a superfície da amostra. A área útil das células definida nesta etapa foi de $\sim 1\text{cm}^2$. As amostras com a fita foram mergulhadas em um béquer contendo uma solução de água deionizada:ácido nítrico:ácido fosfórico (solução NP) na razão em volume de 35:1:88 até se desprenderem bolhas de NO e NO₂. O tempo de mergulho era de aproximadamente 35 segundos, com um máximo de 55 segundos. Este ataque NP sobre o filme de CdTe objetivava remover óxidos e formar uma superfície rica em Te. Em seguida, foi realizado enxágüe em água deionizada e secagem com fluxo de ar comprimido filtrado e seco. Feito isto, foi realizada a deposição de uma camada de 200nm de ouro, pela técnica de evaporação por feixe de elétrons, formando assim o contato traseiro. O equipamento utilizado para a produção do contato de ouro foi uma evaporadora da marca EDWARDS, modelo 19A. A FIG. 3.9 mostra a célula solar com o contato de ouro.



FIG. 3.9 Célula solar CdS/CdTe com contato de ouro.

3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 ANÁLISE ESTRUTURAL

A análise estrutural dos filmes foi feita por difração de raios X (DRX). Através desta técnica foi possível medir o parâmetro de rede e verificar a presença de tensões antes e após os tratamentos térmicos. Para esta análise foi utilizado o difratômetro da marca Panalytical, modelo X'Pert, de propriedade do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) conforme mostrado na FIG. 3.10. Os difratogramas foram analisados utilizando as fichas do Joint Committee for Powder Diffraction Standard (JCPDS). A difração de raios X foi feita com os seguintes parâmetros: radiação α do Cu ($1,5406\text{\AA}$), passo de $0,02^\circ$, tempo de leitura de um segundo em cada passo, na faixa de 20 a 120° .

Através do espectro de DRX, pôde-se determinar o parâmetro de rede utilizando o método de extrapolação de TAYLOR-SINCLAIR-NELSON-RILEY (1945), que propuseram a plotagem dos pontos de parâmetro de rede (a) versus $f(\theta)$, onde $f(\theta)$ é dada pela seguinte relação: $f(\theta) = \cos(2\theta) / \sin(\theta) + \cos(2\theta) / \theta$. Os valores de a para cada θ foram obtidos através do uso da equação de Bragg para um cristal cúbico:

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta}$$

O intercepto com o eixo das ordenadas da reta extrapolada é o valor mais preciso do parâmetro de rede.

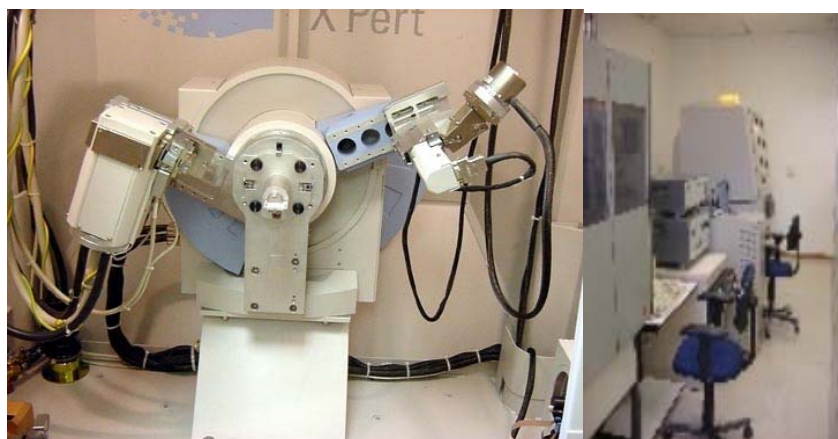


FIG. 3.10 Difratograma do CBPF.

Para o estudo das tensões não-homogêneas foi utilizada a análise proposta por WILLIAMSON-HALL (1953). Neste método, é extraído o valor da deformação e o valor do tamanho de cristalito a partir das larguras angulares dos picos de difração:

$$B = \left(\frac{\lambda}{t_c \cos \theta} \right) + (4\epsilon \tan \theta) \quad (3.1)$$

Na EQ. 3.1, B é o valor da largura a meia altura, t_c é o tamanho de cristalito, ϵ é a deformação, λ é o comprimento de onda e θ é o ângulo. O valor total da largura a meia altura é dado por: $B = B_{\text{observado}} - B_{\text{instrumento}}$, onde o valor da largura a meia altura dos picos do difratograma ($B_{\text{observado}}$) foi obtido do programa X'Pert High Score e o valor da largura a meia altura do instrumento foi considerado como zero.

Pelo método de WILLIAMSON-HALL (1953) plota-se um gráfico de $B \cos \theta$ versus $4 \sin \theta$. O intercepto em y (coeficiente linear da reta) pode ser usado para calcular o valor do tamanho de cristalito (t_c), enquanto a deformação (ϵ) pode ser calculada através da inclinação (coeficiente angular da reta). A inclinação da curva permite estimar o valor das tensões não-homogêneas contidas nos filmes. Se o gráfico apresentar uma reta crescente, indica uma deformação positiva, ou seja, há uma expansão localizada na rede cristalina. Se apresentar uma reta decrescente, indica uma deformação negativa, ou seja, uma contração localizada na rede cristalina.

3.3.2 ANÁLISE MORFOLÓGICA

A superfície e a morfologia dos filmes foram analisadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As imagens obtidas por microscopia eletrônica foram obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME, utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura fabricado pela JEOL, modelo JSM 5800LV, conforme mostrado na FIG. 3.11.

O objetivo principal desta análise é a observação morfológica da superfície das amostras, isto é, rugosidade, formato dos grãos e tamanho de grão.

Para determinação de tamanho de grão (TG), foi utilizado o método de interceptos com círculos. Como havia, na superfície dos filmes, a presença de vales, o tamanho de grão foi determinado através da seguinte expressão (PADILHA e AMBROZIO, 1985):

$$TG = \frac{2V_{CdTe}}{(2N_{LCdTe} + N_{Lvales})} \quad (3.2)$$

onde: V_{CdTe} é a fração volumétrica de CdTe no filme, determinada pelo método de pontos de grade, isto é, a razão do número de pontos dentro dos grãos do filme pelo número total de pontos da grade; N_{LCdTe} e N_{Lvales} são, respectivamente, o número de interseções de interfaces CdTe/CdTe e CdTe/vales com um linha de referência (círculo) dividido pelo comprimento da linha.

3.3.3 MEDIDAS DE ESPESSURA

As espessuras dos filmes de CdS e CdTe produzidos foram obtidas pelo perfilômetro Dektak 150 da empresa Veeco, pertencente ao LFF/IME, conforme mostrado na FIG. 3.12.

3.3.4 ANÁLISE DE FUROS NA CAMADA DE CdS

A microscopia ótica (MO) foi usada para a detecção de furos não visíveis a olho nu nos filmes de CdS, os quais geram diodos CdTe/TCO, ocasionando uma redução no V_{oc} . Conforme o trabalho de BIRKMIRE (1998), 1% de furos nos filmes de CdS pode diminuir em 270mV o V_{oc} . Segundo MCCANDLESS (2004) ocorre o mesmo: para 1% de área de furos no filme de CdS, o V_{oc} seria assim reduzido por 300mV.

O filme fino de CdS foi colocado no microscópio ótico Leitz Wetzlan e sobre ele colocou-se um filtro que permitia a passagem de fótons com energia maior que a banda proibida do CdS, a fim de aumentar o contraste. O filtro usado foi um papel celofane de cor azul, o qual satisfaz a condição citada acima. Obteve-se uma fotografia e, através de um software analisador de imagens do próprio equipamento, calculou-se a área dos furos e a área da amostra. Assim, obteve-se o percentual da área de buracos e compararam-se os resultados com os dados de BIRKMIRE (1998). O esquema está disposto na FIG. 3.13 e a figura 3.14 mostra o MO utilizado.



FIG. 3.11 Microscópio eletrônico de varredura.



FIG. 3.12 Perfilômetro do LFF/IME.

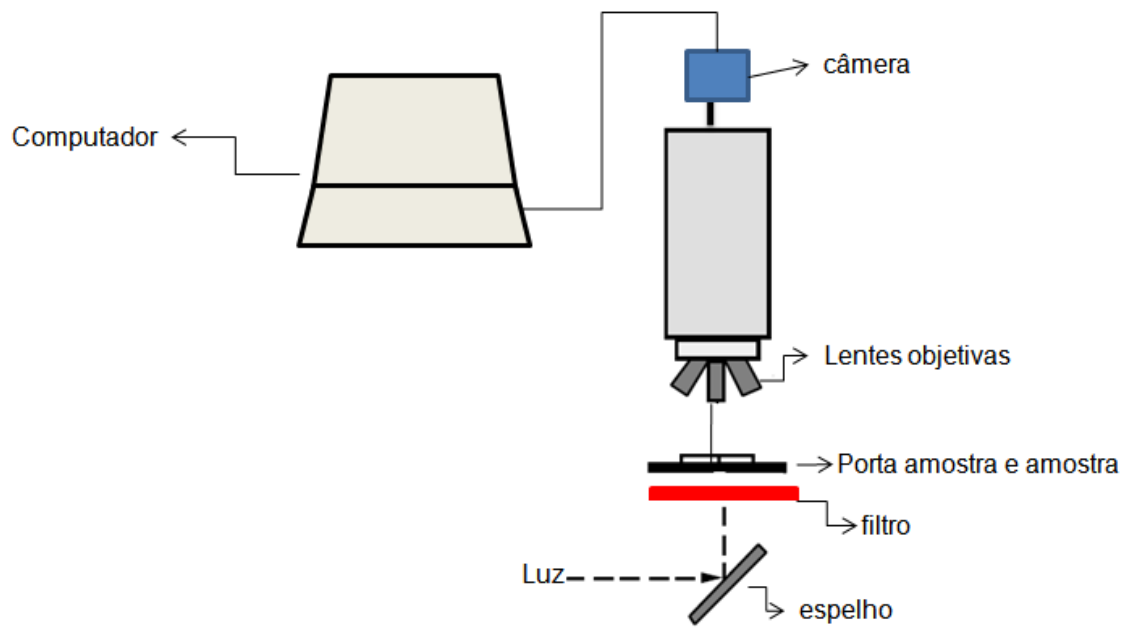


FIG. 3.13 Esquema do dispositivo utilizado para capturar a imagem do CdS.



FIG.3.14 Microscópio ótico.

3.3.5 MEDIDAS DE CONVERSÃO FOTOVOLTAICA

As eficiências das células solares foram medidas em um sistema montado no LFF/IME (FIG. 3.15a), o qual consiste em uma lâmpada de gás halogênio de 300W, com regulação de potência e refrigerada por um ventilador. Esta lâmpada faz a simulação da iluminação proveniente do Sol que incide sobre as células solares e é alimentada por uma fonte de tensão variável, que controla a intensidade da luz. Por intermédio de uma célula padrão de silício (FIG. 3.15b) com características conhecidas ($J_{sc} = 127,3 \text{ mA}$), a potência luminosa é regulada para o equivalente a 100 mW/cm^2 , padrão usado nas medidas de eficiência solar. Quando a corrente de curto circuito (J_{sc}) alcançava o valor fornecido pelo fabricante, assumia-se que a intensidade da radiação era de 1KW/m^2 .

As células eram fixadas, por pressão, em um dispositivo com garras, conforme mostra a FIG. 3.15c. Em seguida, o dispositivo era posicionado no mesmo local onde esteve a célula padrão de silício (FIG. 3.15a). Os dados de tensão e corrente eram coletados por um equipamento da empresa PASCO, composto por um módulo de aquisição de dados, o Science Workshop 750 Interface, e um módulo amplificador de potência Power Amplifier II, Modelo CI-6552A, e eram transmitidos para um computador onde era executado um programa específico que plotava os dados lidos em um gráfico de Tensão x Corrente. Os parâmetros fotovoltaicos J_{sc} e V_{oc} foram então extraídos das curvas. Para o cálculo dos valores de η e FF foram utilizadas as EQS. 2.3 e 2.4. Observa-se que é necessário medir a área da célula, que nem sempre é uma figura geométrica perfeita. Para o cálculo da área, de uma forma precisa, foi usado um microscópio ótico, marca ZEISS, modelo Stemi 2000-C, o qual conectado a um computador e executando um software Axio-Vision 4.4, calculava com exatidão as áreas nas quais o contato de ouro estava depositado.

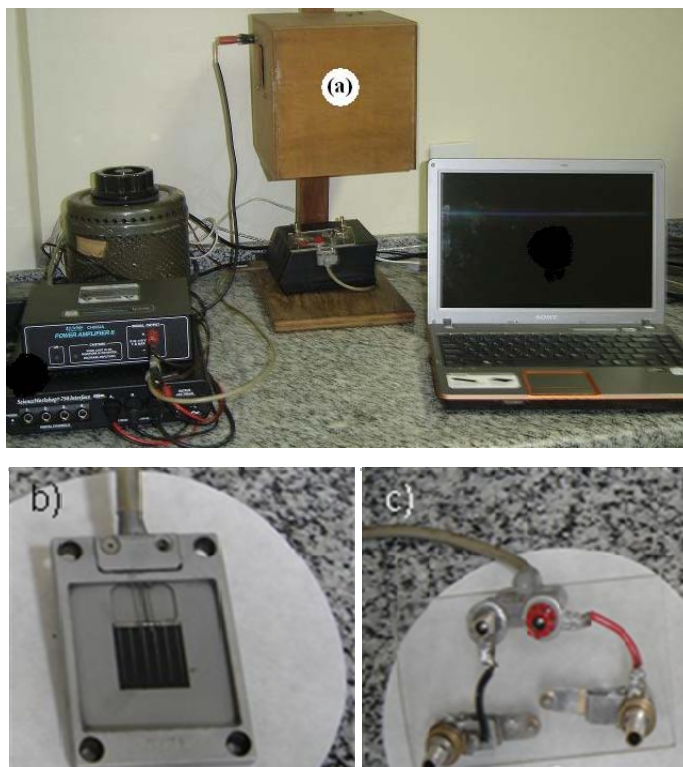


FIG. 3.15 Equipamento para medida de eficiência: a) conjunto montado para medida; b) célula solar padrão de silício; c) dispositivo para fixação das células solares.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESPESSURA DAS CAMADAS INDIVIDUAIS DA CÉLULA

As FIGs. 4.1 e 4.2 mostram a distribuição de espessura obtida nas diversas deposições de filmes de CdS e de CdTe, respectivamente. A largura da barra em cada histograma representa o valor do desvio padrão. Como os parâmetros de deposição se mantiveram inalterados, esta distribuição dá informações sobre o controle da espessura durante o processo. Observa-se do histograma do CdS que houve espessuras bem acima do valor desejado (100-150nm). Este valor elevado, em torno de 320 a 370nm, ocorria quando filmes eram depositados com a placa fonte recém fabricada. Diante desta situação, e com o intuito de isolar o efeito da espessura do efeito da variação dos parâmetros do tratamento térmico, foram selecionados filmes finos de CdS com espessuras em torno de 100 a 180nm, visto que estas espessuras são as melhores para fabricação dos filmes de CdS (Sousa, 2008). Estes filmes selecionados foram usados no estudo dos principais parâmetros do tratamento térmico a vapor com CdCl_2 : temperatura e tempo. Os filmes com espessura em torno de 320-370nm foram utilizados para investigar o efeito da pressão no respectivo tratamento.

Quanto à espessura do CdTe, pode-se observar que não houve variações significativas, garantindo assim que todas as amostras estavam em iguais condições de receberem o tratamento.

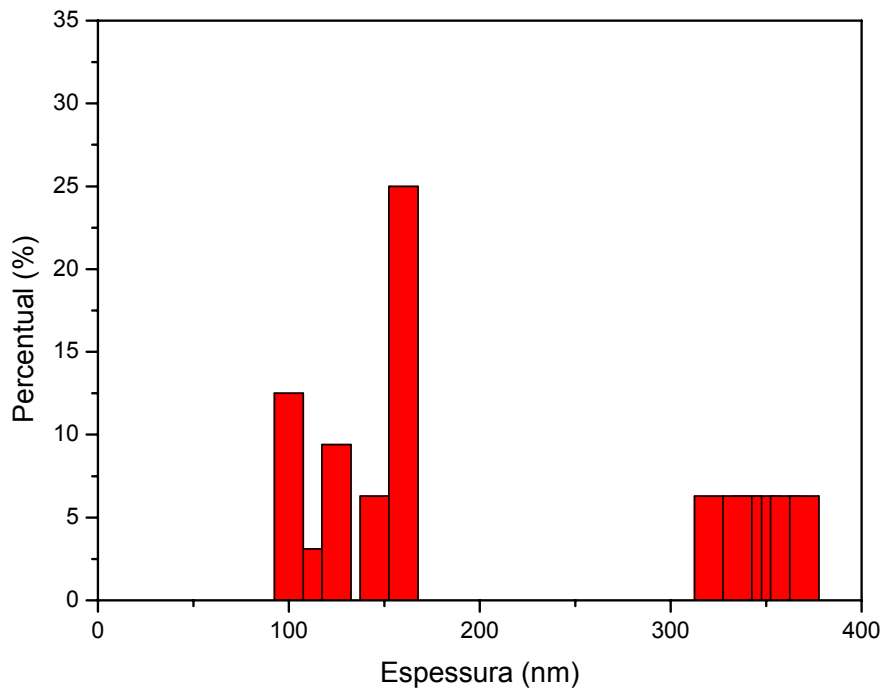


FIG. 4.1 Histograma de espessura de filmes de CdS.

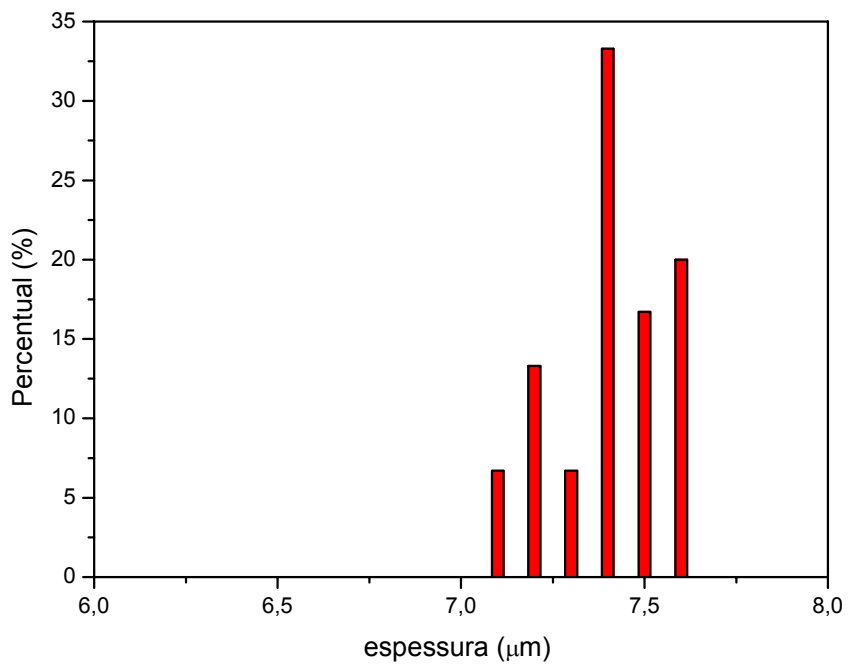


FIG. 4.2 Histograma de espessura de filmes de CdTe.

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Na FIG 4.3 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV de filmes finos de CdTe não tratado (NT) e tratados termicamente na presença de vapor de CdCl₂ em diversas temperaturas.

Na FIG. 4.4 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV de filmes finos de CdTe não tratado (NT) e tratados termicamente na presença de vapor de CdCl₂ em algumas das condições mostradas na TAB. 3.1.

De uma forma geral, observa-se que o tratamento alterou muito pouco a morfologia da superfície do CdTe, tornando os grãos menos facetados. Isto também é relatado na literatura por Bacaksiz (2006).

Não foram observadas variações significativas no tamanho de grão, mesmo quando se variou a temperatura de tratamento, o que pode ser confirmado na TAB. 4.1, que mostra o tamanho de grão medido nas diversas amostras. Na amostra não tratada o tamanho de grão ficou em torno de 7,1µm, enquanto a média dos tamanhos de grão das amostras tratadas foi 7,3µm. Isto se deve ao fato de que os filmes já foram crescidos com grãos grandes, devido às altas temperaturas de substrato que foram escolhidas para a deposição. Este resultado também foi observado por Moutinho e colaboradores (1999).

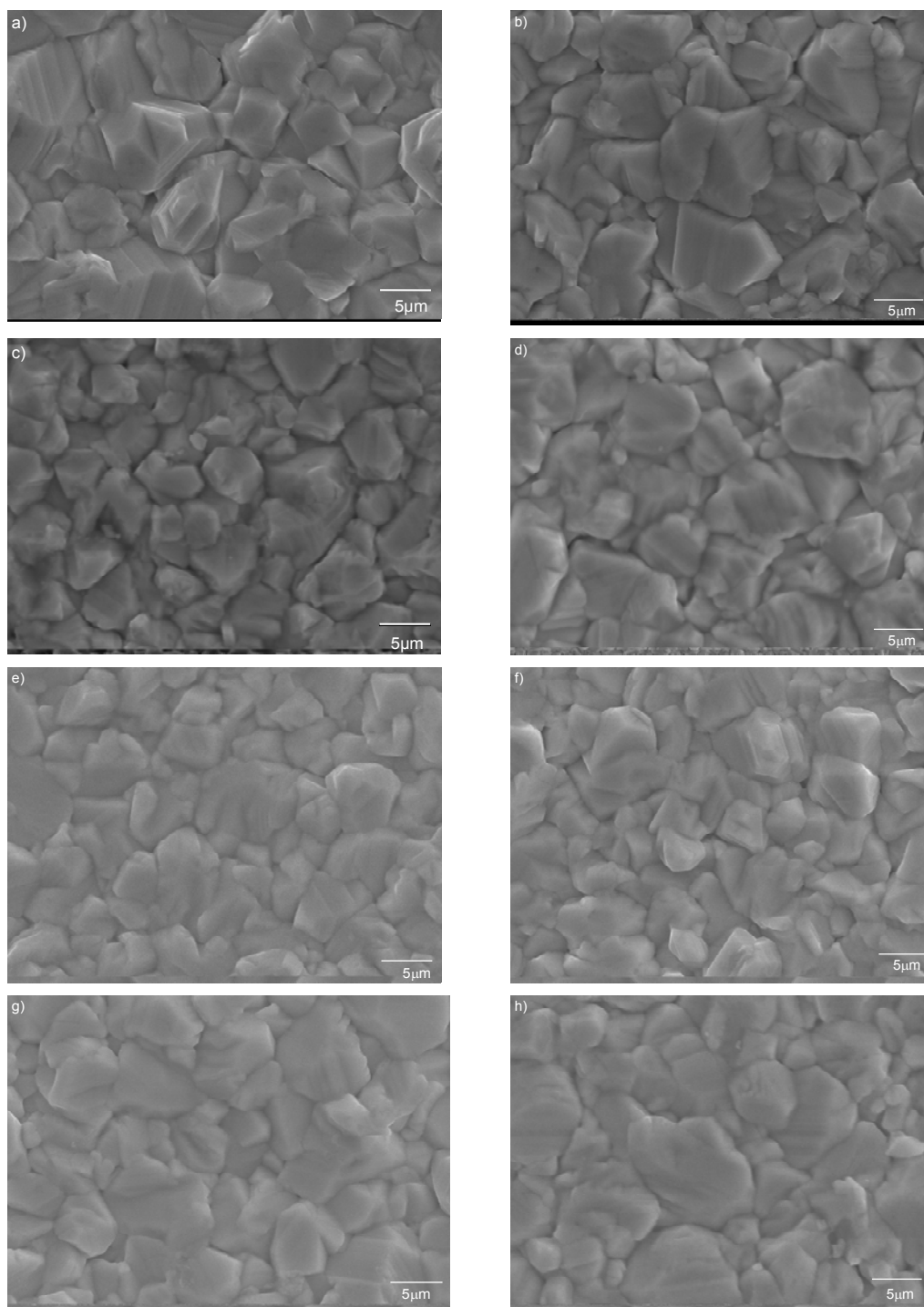


FIG. 4.3 Micrografias obtidas por MEV de células de CdS/CdTe: a) NT; b) 390-5-100-0; c) 400-5-100-0; d) 410-5-1-0; e) 420-5-100-0; f) 430-5-100-0; g) 440-5-100-0 e h) 450-5-100-0.

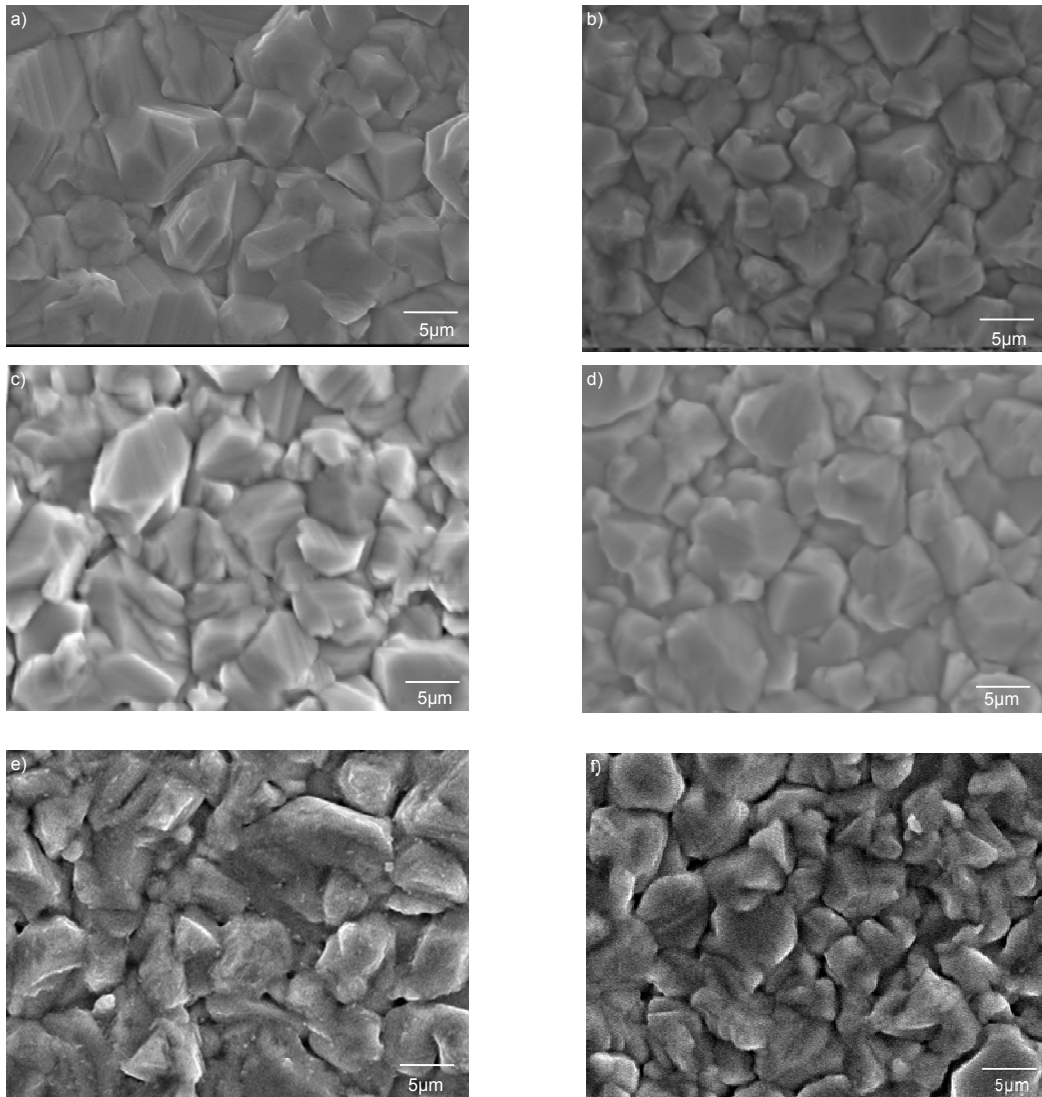


FIG. 4.4 Micrografias obtidas por MEV de células de CdS/CdTe: a) NT; b) 400-5-100-0; c) 400-30-100-0; d) 400-5-1-0; e) 400-5-0-100; f) 400-5-80-20.

TAB. 4.1 Tamanho de grão (TG) de filmes de CdTe antes e após tratamento térmico com vapor de CdCl₂.

Amostra	TG (μm)
NT	7,1
390-5-100-0	7,1
400-5-100-0	7,4
410-5-100-0	7,4
420-5-100-0	6,5
430-5-100-0	7,3
440-5-100-0	7,2
450-5-100-0	7,2
400-10-100-0	6,8
400-15-100-0	7,5
400-20-100-0	7,5
400-25-100-0	6,8
400-30-100-0	7,5
400-5-1-0	7,3
400-5-10-0	6,8
400-5-25-0	7,1
400-5-50-0	7,0
400-5-80-0	7,6
400-5-0-1	7,8
400-5-0-10	7,1
400-5-0-25	6,1
400-5-0-50	7,3
400-5-0-80	6,8
400-5-0-100	6,2
400-5-0,8-0,2	7,2
400-5-8-2	7,1
400-5-20-5	7,4
400-5-40-10	7,4
400-5-64-16	7,4
400-5-80-20	7,1

4.3 MICROSCOPIA ÓTICA

Usando a técnica descrita no item 3.3.4, furos com 50 μm de diâmetro puderam ser detectados nos filmes de CdS de espessuras de 150-200nm. Os resultados estão apresentados na FIG. 4.5.

Visualmente não se percebe a presença de furos, entretanto, usando a técnica descrita no item 3.3.4 observa-se os furos de forma clara. Utilizando também o programa de análise de imagens, foram calculados os diâmetros dos furos, as áreas dos furos e a área total do filme de CdS, conforme mostrado na FIG. 4.6. O percentual de furos nas áreas investigadas ficou em torno de 0,2%, o que, segundo BIRKMIRE (1998), diminuiria a tensão da célula em torno de 150mV.

Esta técnica foi utilizada para analisar uma grande área do filme fino de CdS; entretanto, quando a camada de CdTe é depositada, não se sabe onde estão estes furos. Logo, esta não é uma técnica viável, mas pode ser uma ferramenta valiosa para avaliar o desempenho dos filmes de CdS antes de utilizá-lo na estrutura da célula, servindo para controle da qualidade dos filmes finos de CdS.

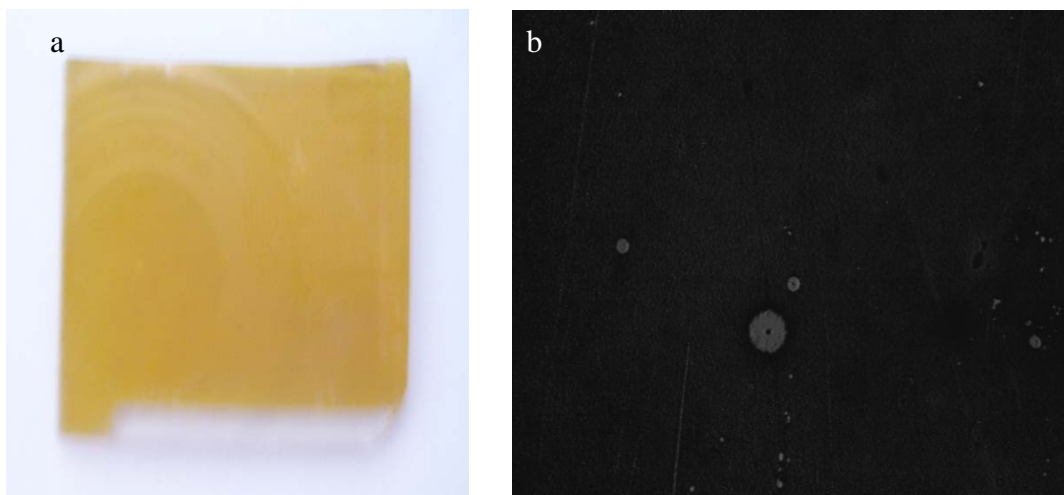


FIG. 4.5 Micrografias obtidas por MO com aumento de 16 vezes de um filme fino de CdS: a) sem filtro; b) com filtro.

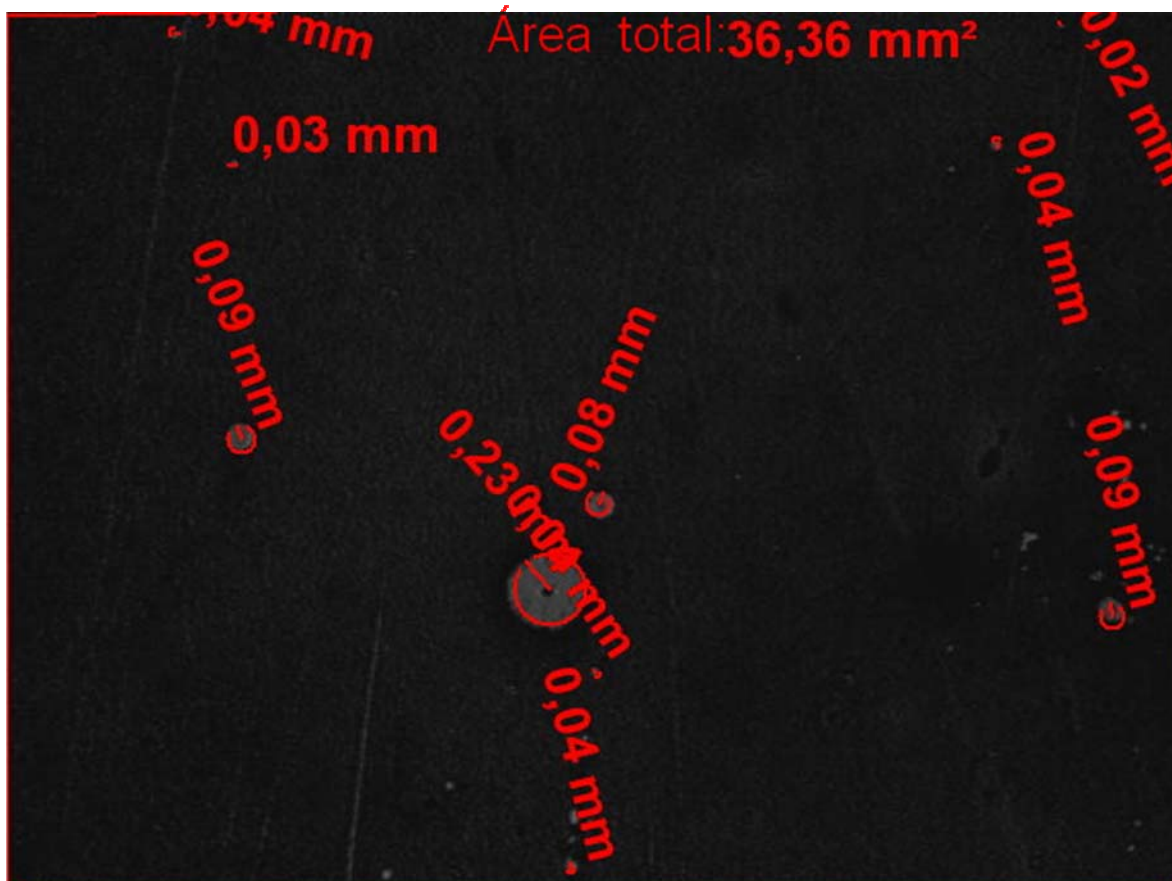
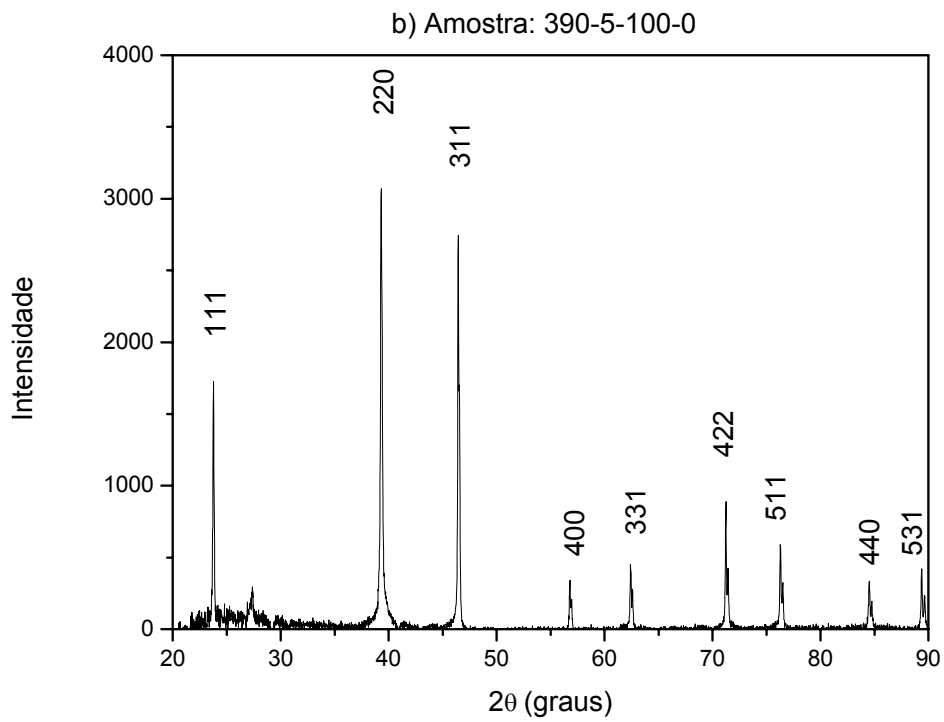
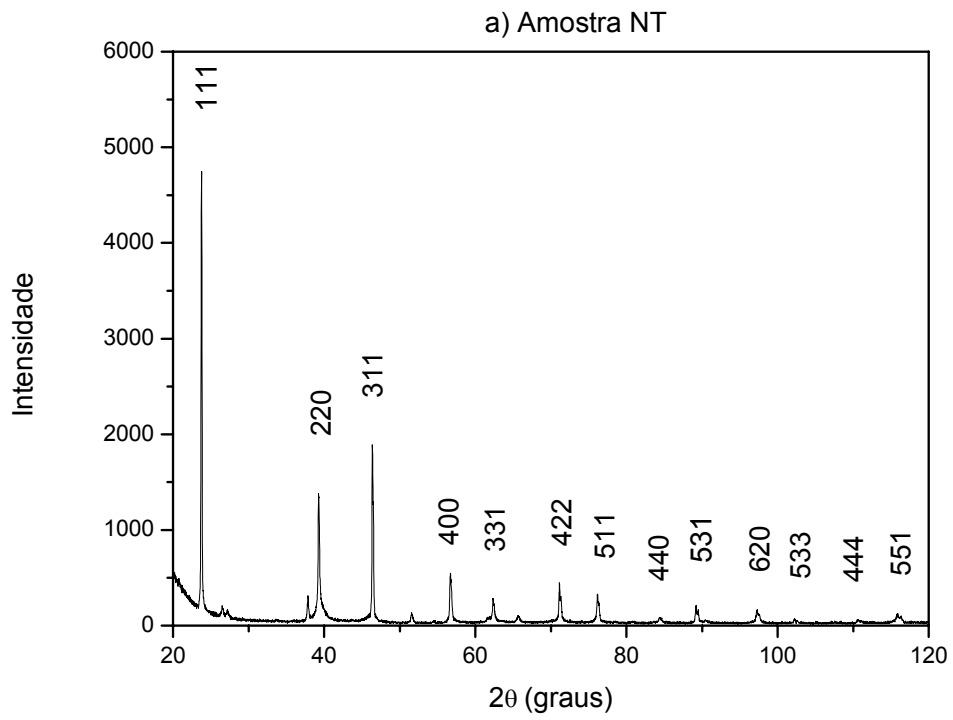


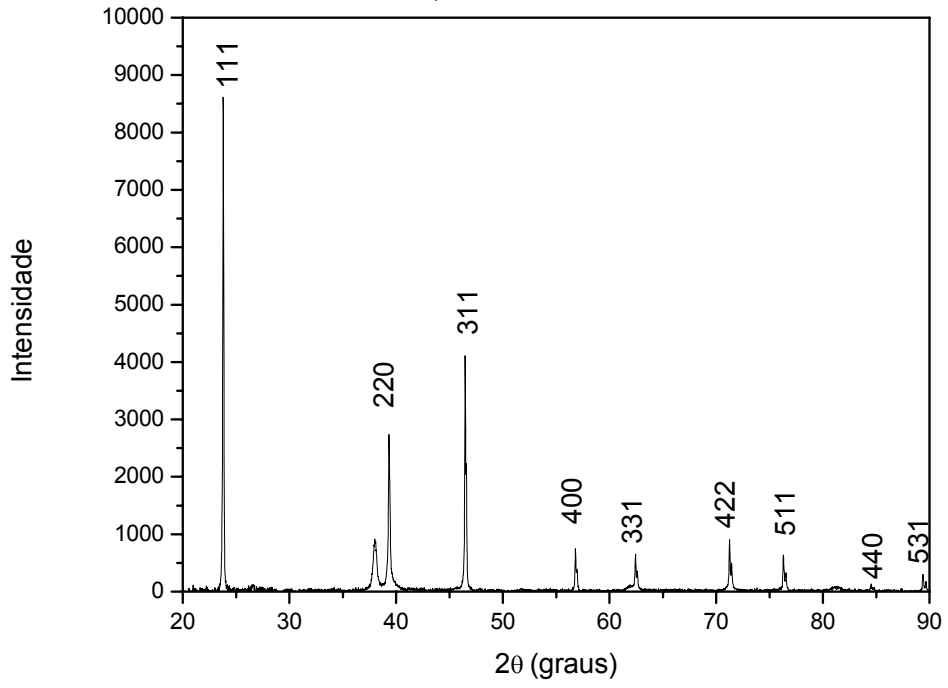
FIG. 4.6 Micrografias obtidas por MO com aumento de 16 vezes de um filme fino de CdS com as áreas dos furos.

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

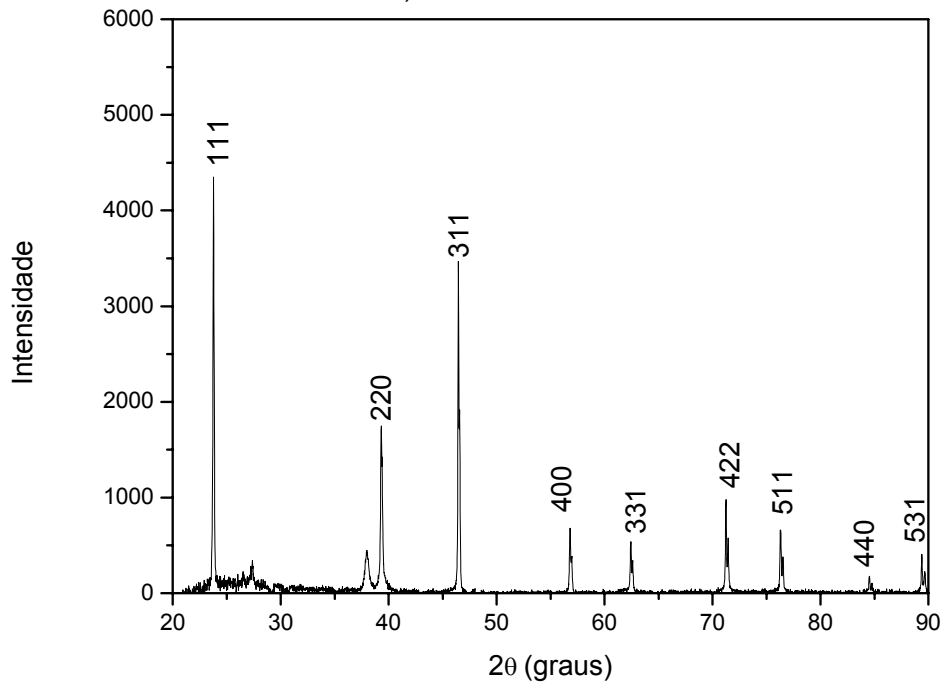
Na figura 4.7 são mostrados os difratogramas relativos à amostra não tratada e às tratadas termicamente com diferentes temperaturas. Os picos correspondem à fase cúbica do CdTe e estão identificados com os respectivos planos. Os picos não identificados possivelmente são de óxidos ou pertencentes ao porta-amostra.



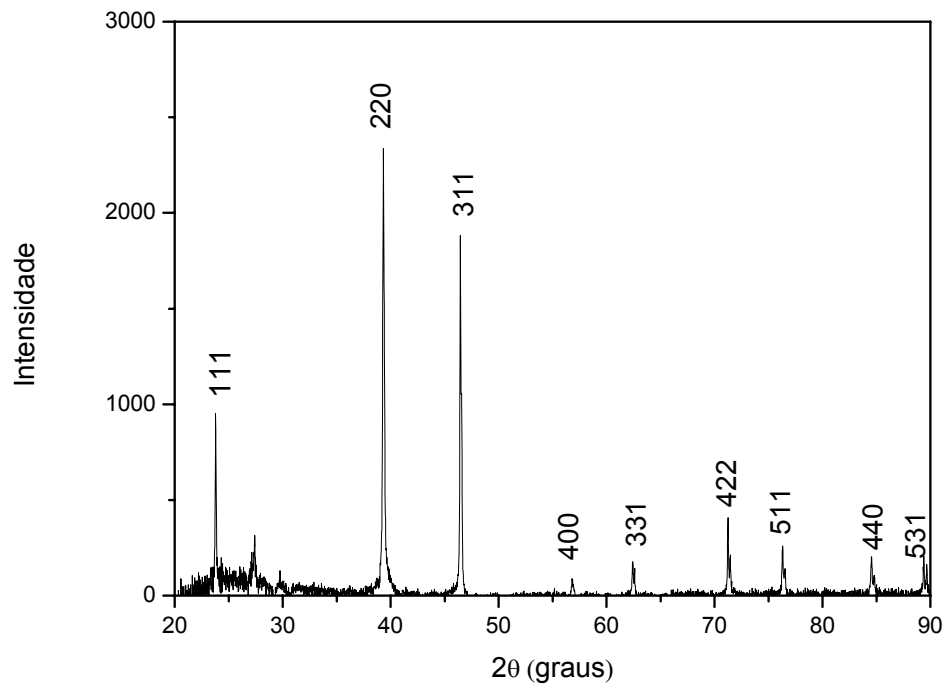
c) Amostra: 400-5-100-0



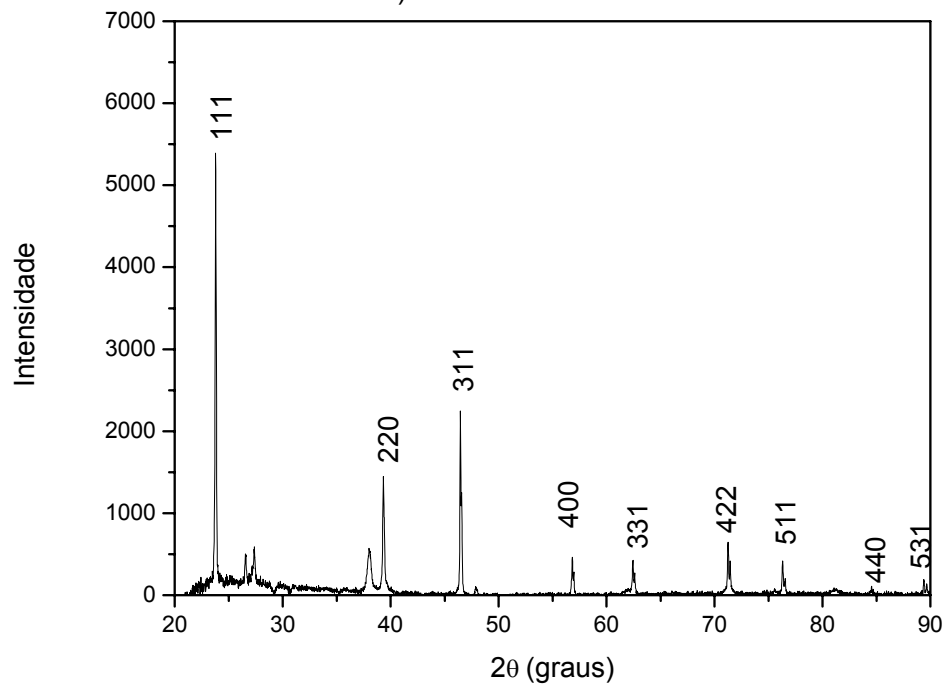
d) Amostra: 410-5-100-0



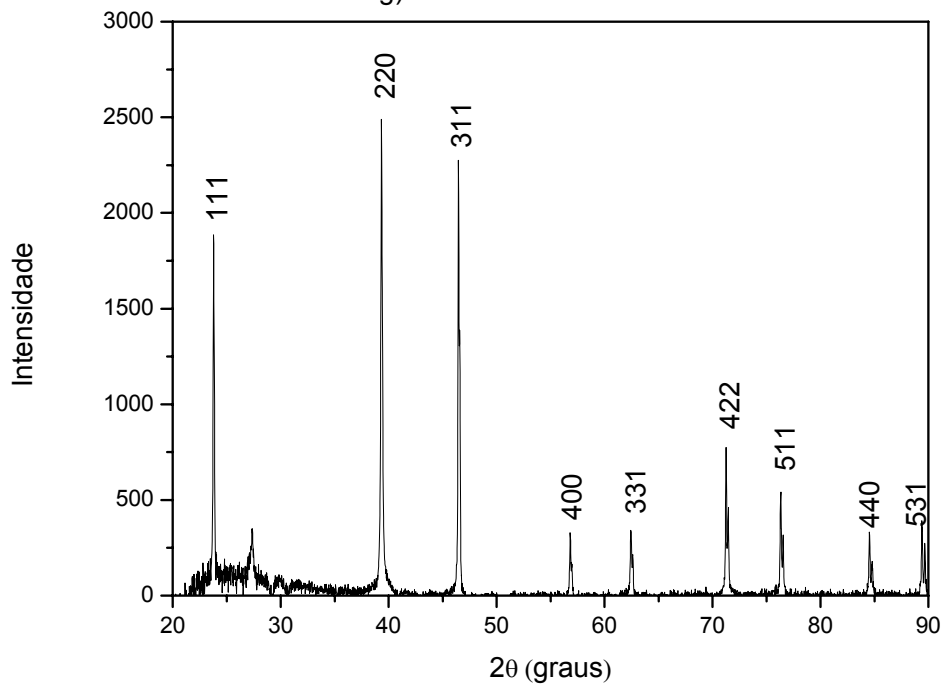
Amostra: 420-5-100-0



f) Amostra: 430-5-100-0



g) Amostra: 440-5-100-0



h) Amostra: 450-5-100-0

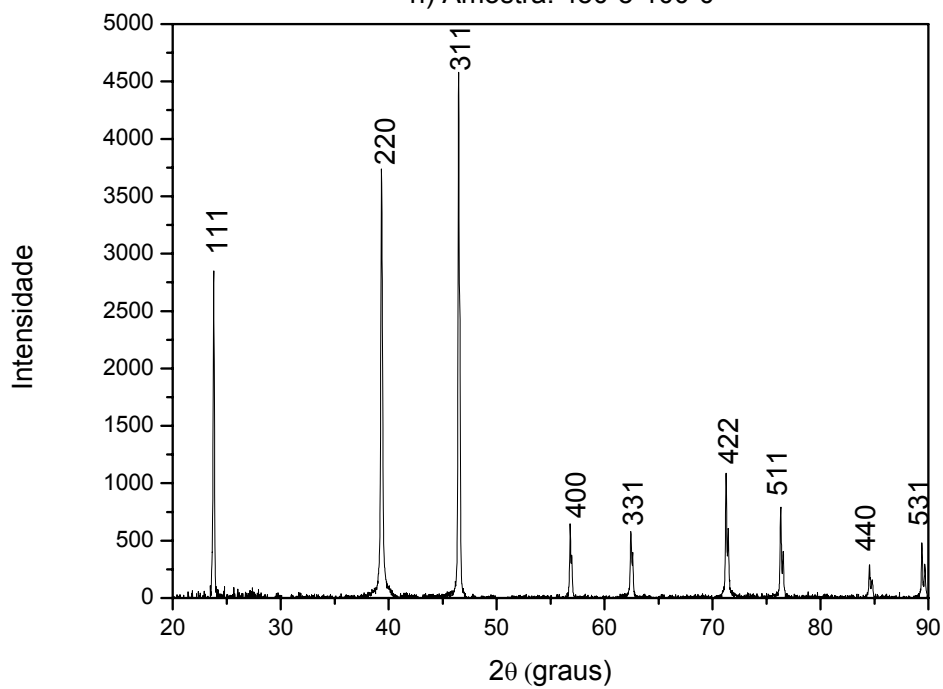


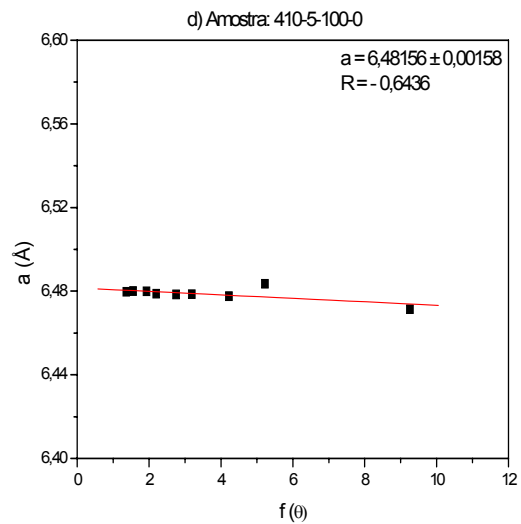
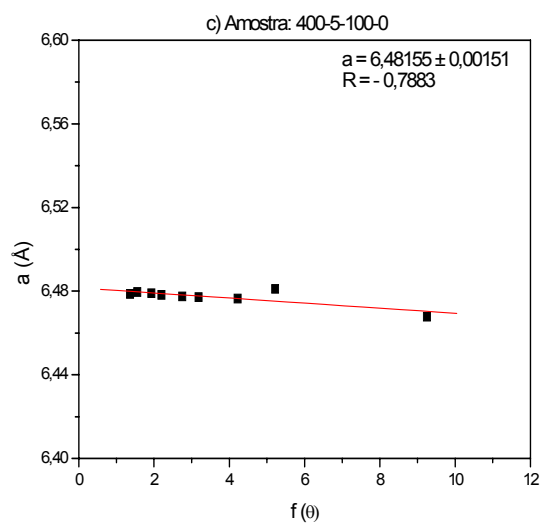
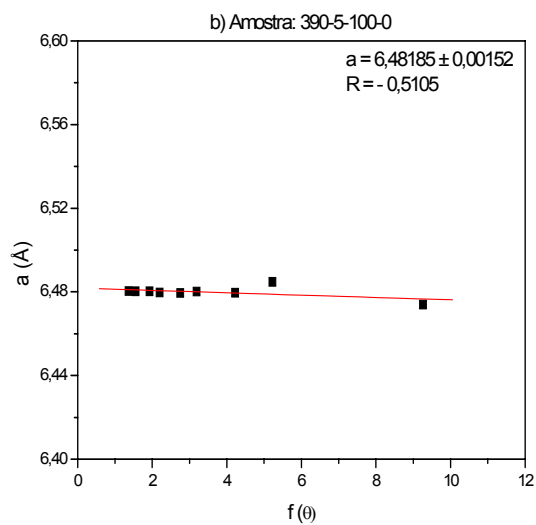
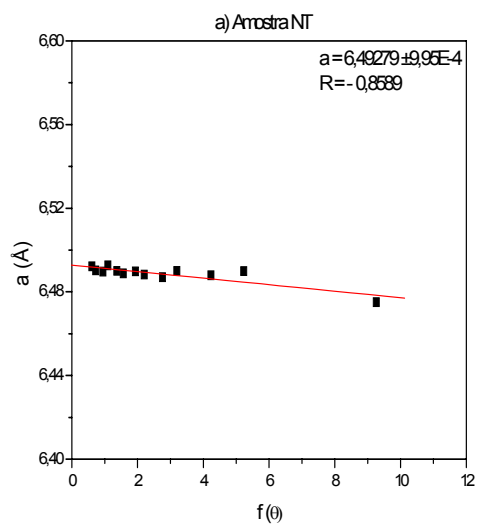
FIG. 4.7 Difractogramas de raios x das amostras: a) sem tratamento (NT) e tratadas a vapor com cloreto de cádmio nas seguintes temperaturas: b) 390°C; c) 400°C; d) 410°C; e) 420°C; f) 430°C; g) 440°C e h) 450°C.

A TAB. 4.2 mostra os planos de difração do CdTe com os respectivos ângulos obtidos da FIG. 4.7. Para comparação, os dados da amostra de CdTe na forma de pó também são apresentados. Nota-se que os picos de todas as amostras se deslocam para a direita em relação à amostra não tratada, o que pode ser associado à presença de tensões homogêneas. Isto pode ser mais bem verificado na FIG. 4.8, que ilustra o método de obtenção do parâmetro de rede de Taylor e Sinclair (1944) descrito no capítulo 3. Na FIG. 4.8, o valor R corresponde ao coeficiente de correlação.

A TAB. 4.3 mostra os valores dos parâmetros de rede de amostras submetidas ao tratamento térmico nas diversas condições.

TAB. 4.2 Posição angular dos planos de difração do CdTe antes e após tratamento térmico nas diferentes temperaturas.

hkl	2θ (graus)								
	Temperatura (°C)								
	Padrão	NT	390	400	410	420	430	440	450
111	23,76	23,74	23,78	23,80	23,79	23,80	23,80	23,79	23,81
220	39,31	39,26	39,29	39,32	39,31	39,31	39,31	39,32	39,32
311	46,43	46,41	46,44	46,47	46,46	46,46	46,46	46,47	46,48
400	56,82	56,75	56,78	56,81	56,79	56,81	56,82	56,82	56,81
331	62,35	62,39	62,42	62,44	62,44	62,42	62,44	62,45	62,44
422	71,22	71,20	71,24	71,26	71,25	71,24	71,26	71,26	71,26
511	76,30	76,28	76,29	76,31	76,29	76,31	76,31	76,33	76,32
440	84,47	84,47	84,51	84,52	84,51	84,53	84,53	84,53	84,53
531	89,41	89,35	89,37	89,41	89,38	89,38	89,39	89,39	89,39



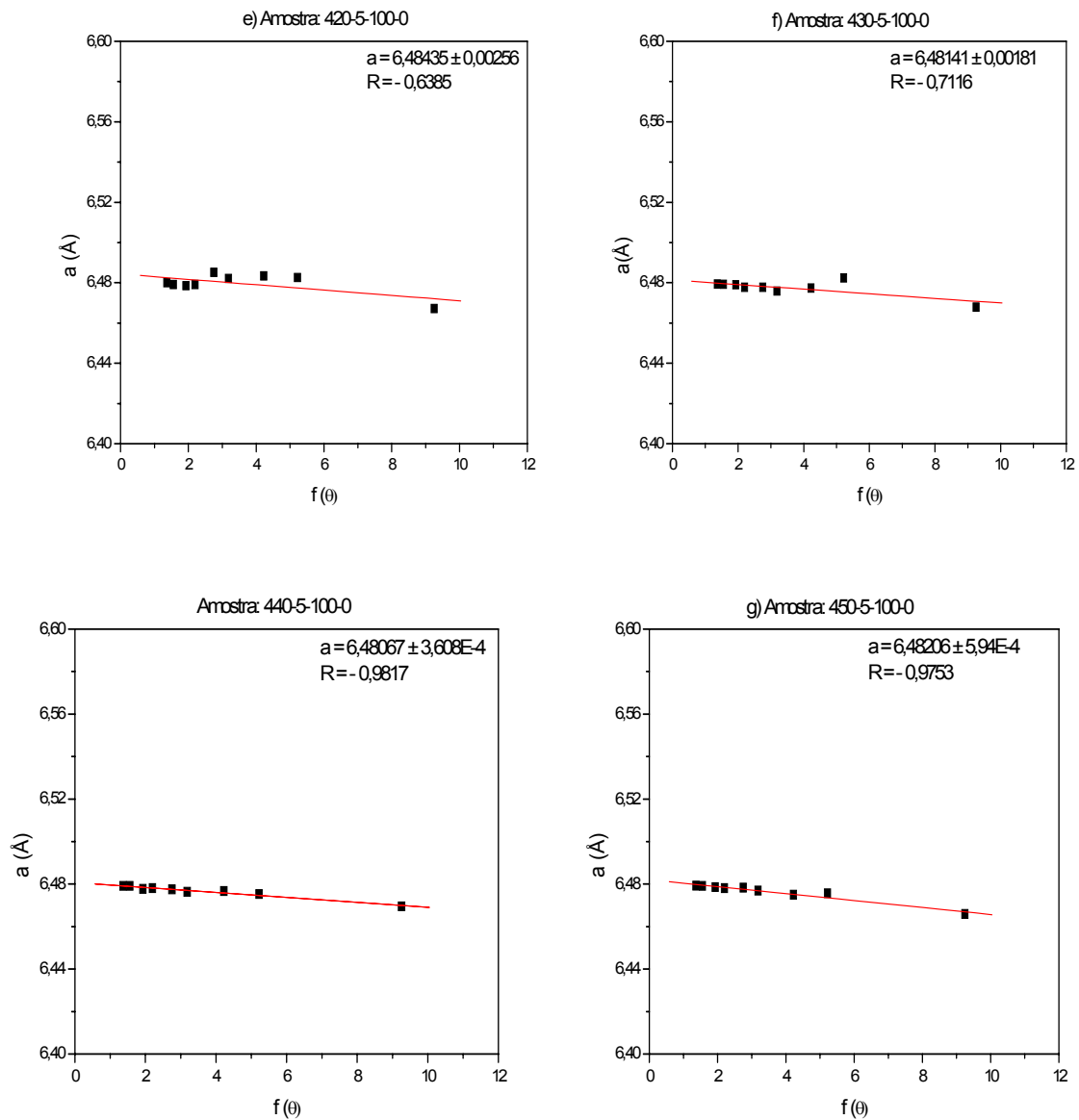


FIG. 4.8 Parâmetro de rede das amostras: a) sem tratamento (NT); e tratadas a vapor com cloreto de cádmio nas seguintes temperaturas: b) 390°C; c) 400°C; d) 410°C; e) 420°C; f) 430°C; g) 440°C e h) 450°C.

TAB. 4.3 Parâmetro de rede da amostra não tratada e tratadas a vapor de CdCl₂

Amostras	Parâmetro de rede (Å)
NT	6,492
390-5-100-0	6,482
400-5-100-0	6,482
410-5-100-0	6,482
420-5-100-0	6,484
430-5-100-0	6,481
440-5-100-0	6,481
450-5-100-0	6,482
400-10-100-0	6,483
400-15-100-0	6,482
400-20-100-0	6,482
400-25-100-0	6,483
400-30-100-0	6,482
400-5-1-0	6,480
400-5-10-0	6,480
400-5-25-0	6,480
400-5-50-0	6,481
400-5-80-0	6,478
400-5-0-1	6,483
400-5-0-10	6,481
400-5-0-25	6,490
400-5-0-50	6,499
400-5-0-80	6,490
400-5-0-100	6,489
400-5-0,8-0,2	6,481
400-5-8-2	6,481
400-5-20-5	6,489
400-5-40-10	6,484
400-5-64-16	6,491
400-5-80-20	6,489

Conforme os valores apresentados na TAB. 4.3 e comparando-se estes resultados com o valor do parâmetro de rede da amostra em pó de CdTe (6,481 Å) pode-se observar que a amostra não tratada possui um parâmetro de rede maior, o que indica a presença de tensões compressivas no plano de filme. A origem destas tensões homogêneas normalmente é associada à diferença entre os coeficientes de expansão térmica ou então à diferença de parâmetros de rede entre filme e substrato. Após o tratamento, observa-se que o valor do parâmetro de rede decresceu com o aumento da temperatura, sugerindo que o tratamento atuou no sentido de aliviar estas tensões.

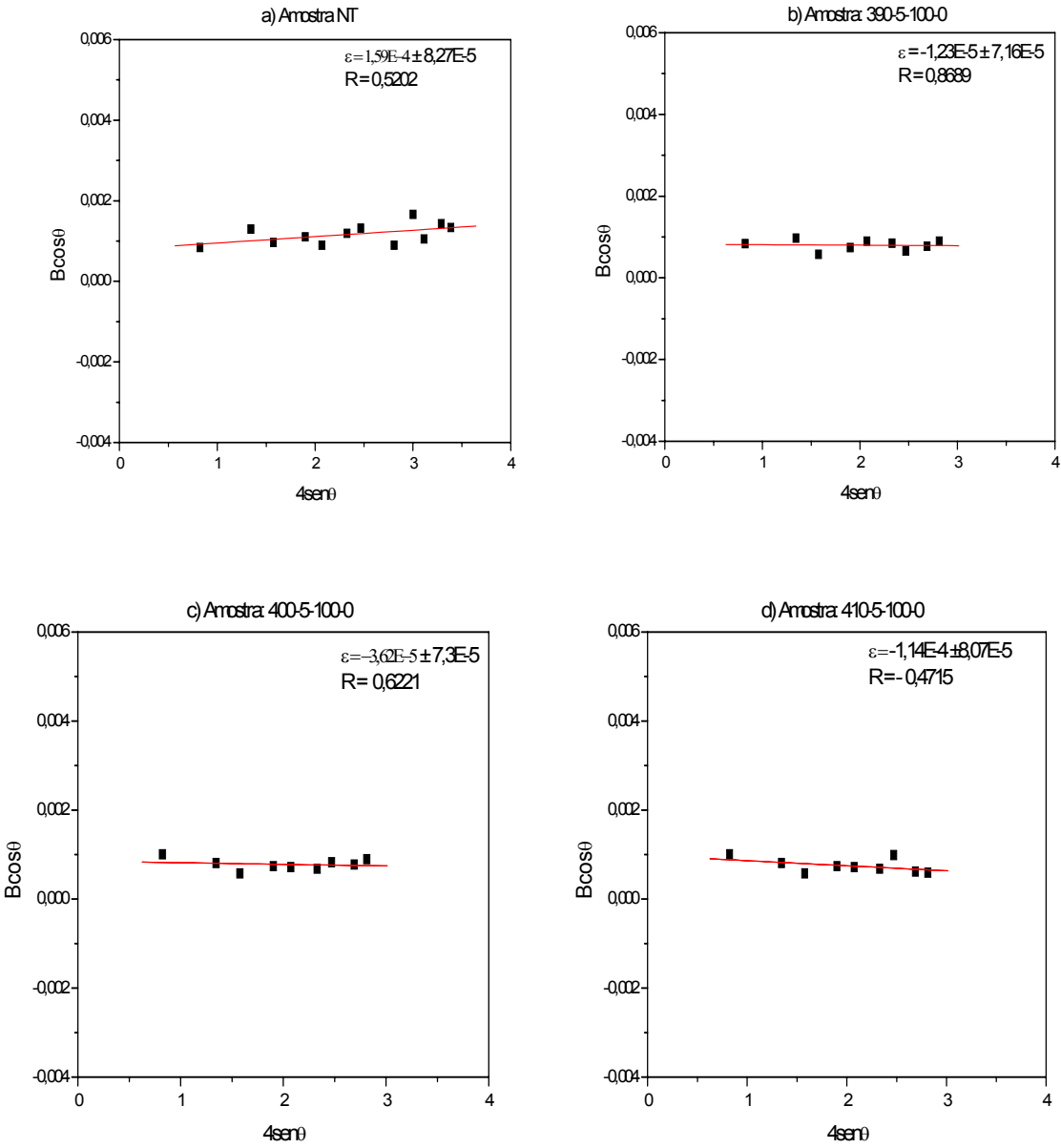
O tempo de tratamento e a pressão de argônio não influenciaram o parâmetro de rede dos filmes. Nestas variações houve redução do parâmetro de rede, porém não há mudança significativa conforme varia o tempo e a pressão de argônio. No que se refere ao tempo, este resultado sugere que as modificações estruturais decorrentes do tratamento ocorrem nos primeiros 5 minutos.

Variando a pressão de oxigênio obteve-se na pressão de 10 Torr de oxigênio o valor de parâmetro de rede mais próximo ao teórico e conforme a pressão de oxigênio aumentava, os valores do parâmetro de rede aumentavam em relação ao valor teórico. Este mesmo comportamento foi observado quando se utilizou uma mistura de argônio e oxigênio e sugere que pressões elevadas de oxigênio deterioram a cristalinidade dos filmes de CdTe.

As variações observadas nos valores do parâmetro de rede são também verificadas na literatura (Moutinho, 1999). Os autores explicam que, além de diminuir as tensões, esta variação pode ser atribuída ao surgimento da camada $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$, resultante da interdifusão entre os átomos de Te e S na interface. Neste caso, o parâmetro de rede deve situar-se entre 5,8329 e 6,481Å. Nossos resultados raramente ficaram nesta faixa, o que indica que o maior efeito do tratamento em nossas amostras foi, de fato, reduzir as tensões homogêneas presentes no filme.

A partir dos espectros de raios X também foi investigada a presença de microtensões nos filmes de CdTe. Estas tensões surgem de deformações localizadas, de forma que elas não provocam mudanças na posição dos picos, mas, sim, na largura dos mesmos. A FIG. 4.9 mostra os gráficos utilizados para obter a contribuição da deformação na largura a meia altura dos picos de difração

mostrados na FIG. 4.7. As equações para separar esta contribuição dos efeitos do tamanho de cristalito e do instrumento foram apresentadas no Cap. 3.



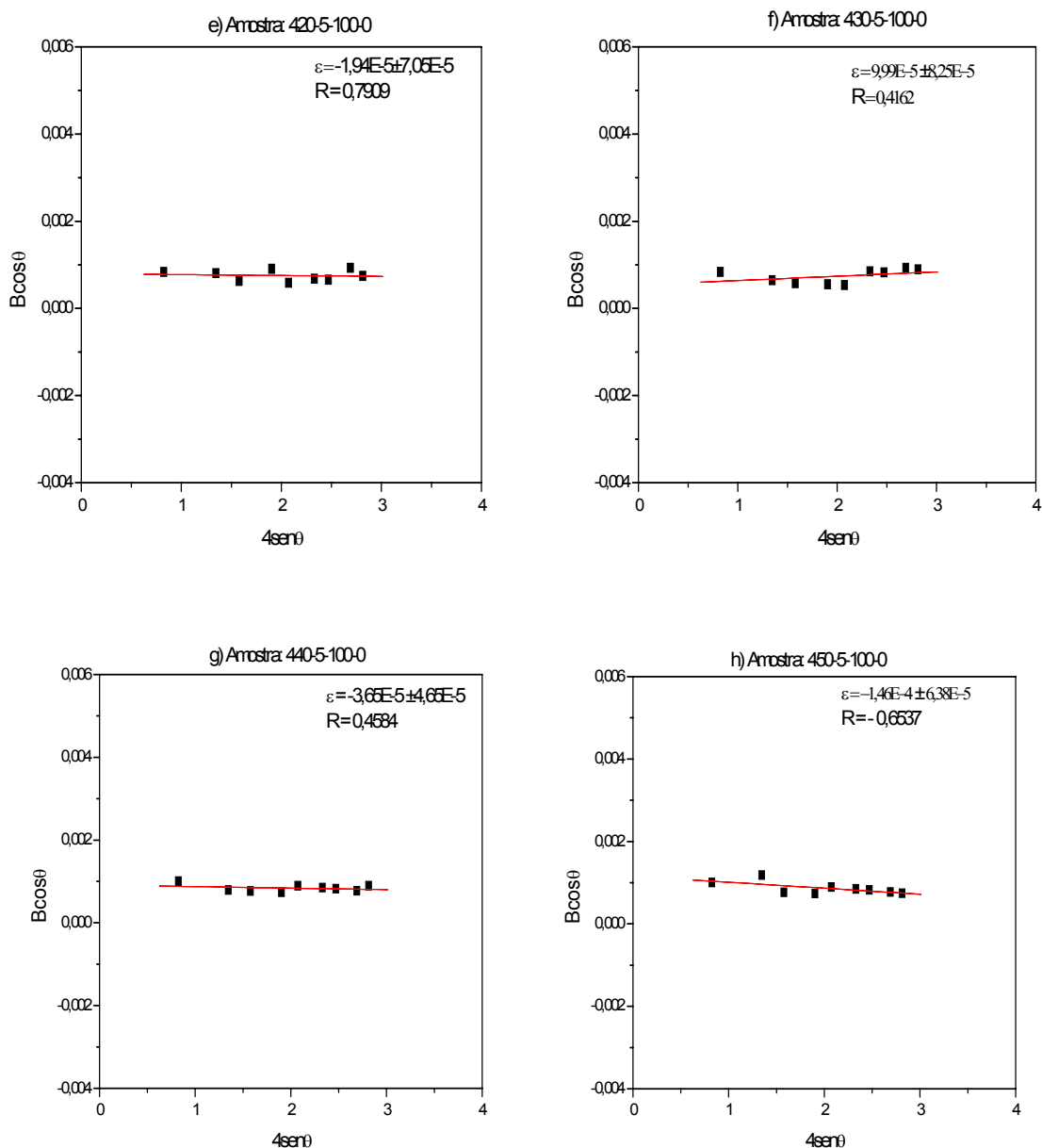
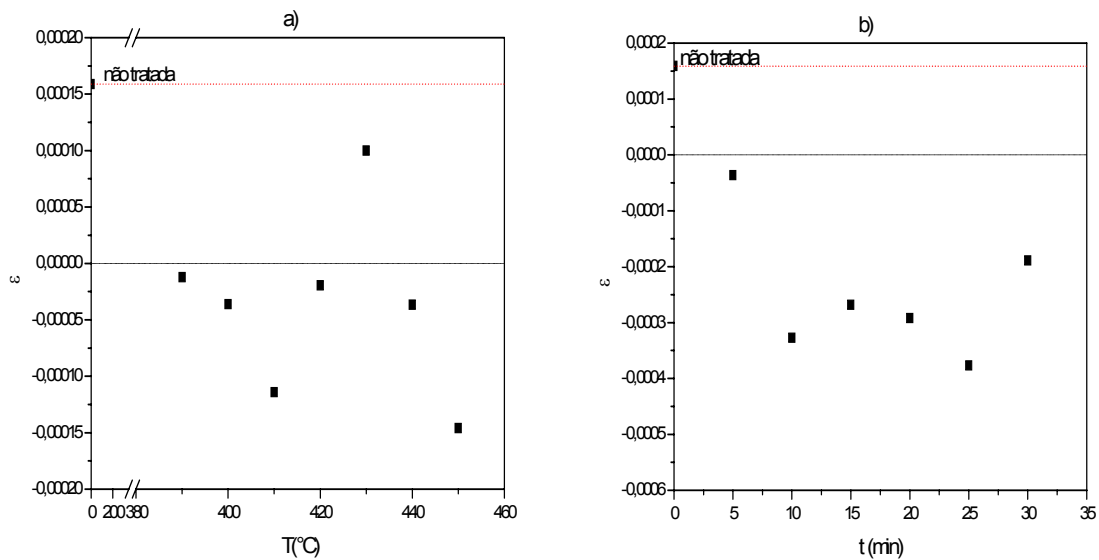


FIG. 4.9 Separação das contribuições de deformação e tamanho de cristalito na largura a meia altura dos picos de difração das amostras: a) sem tratamento (NT); e tratadas a vapor com cloreto de cádmio nas seguintes temperaturas: b) 390°C; c) 400°C; d) 410°C; e) 420°C; f) 430°C; g) 440°C e h) 450°C.

Os gráficos da FIG. 4.10 mostram os valores de deformação obtidos para os filmes de CdTe tratados nas diversas condições apresentadas na TAB. 3.1.

Os resultados apresentados nos gráficos da FIG 4.10 mostram que o tratamento térmico, de forma geral, reduziu as deformações presentes nos filmes. Nas amostras onde houve variação com o tempo e a temperatura, as mesmas apresentam uma contração localizada na rede cristalina. As demais variações: pressão de argônio, pressão de oxigênio e atmosfera ambiente apresentaram uma expansão localizada na rede cristalina.

O aumento da deformação como ocorreu em alguns casos é provavelmente causado pela difusão de Cl no CdTe, que promove a criação de novos defeitos.



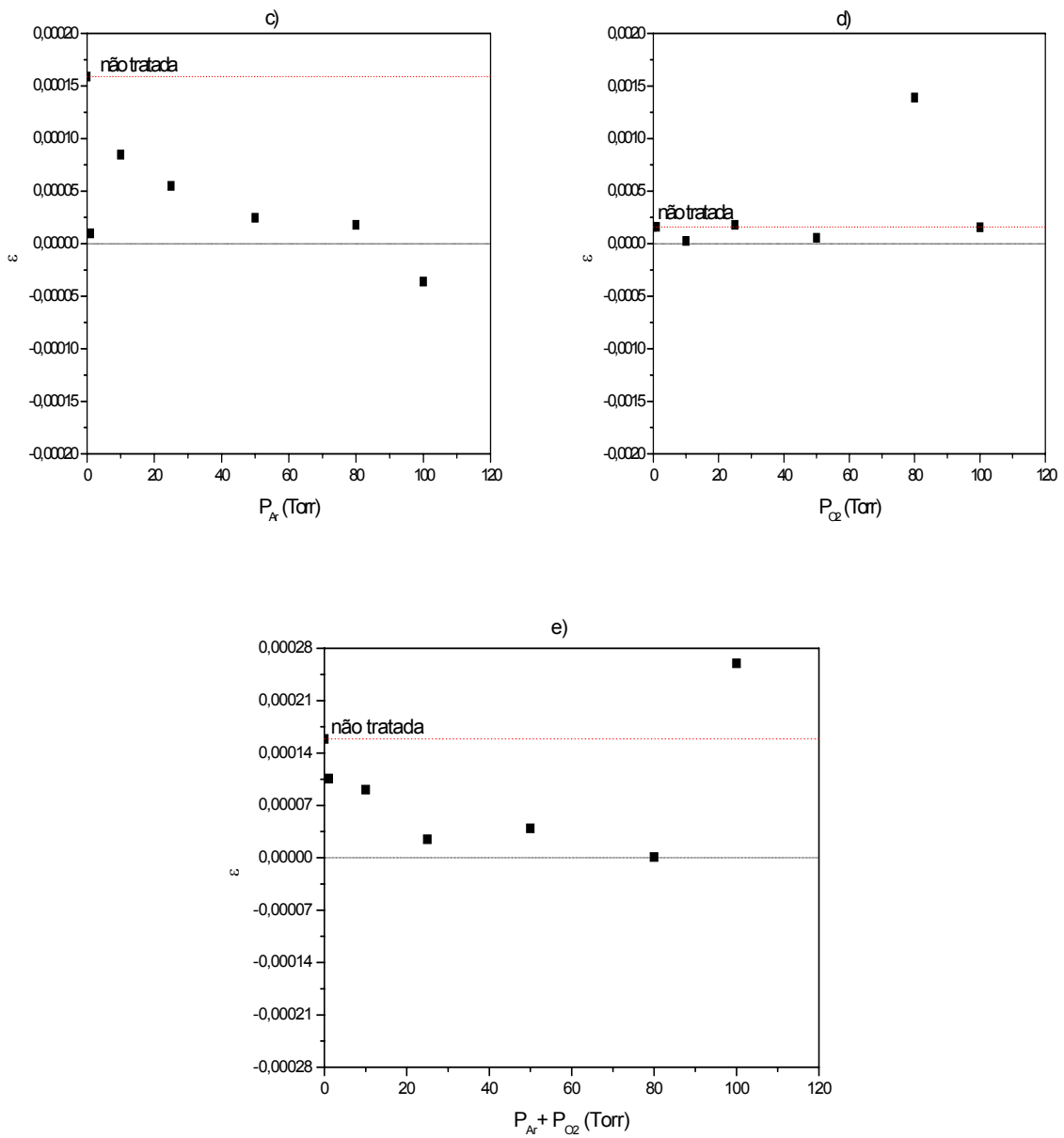


FIG. 4.10 Gráficos de deformação versus as diversas variações de tratamento: a) temperatura; b) tempo; c) pressão de argônio; d) pressão de oxigênio e e) atmosfera ambiente.

4.5 MEDIDAS DE CONVERSÃO FOTOVOLTAICA

Os gráficos da FIGS. 4.11 e 4.12 mostram o efeito da temperatura e do tempo de tratamento nos parâmetros fotovoltaicos.

A TAB. 4.4 apresenta os resultados de eficiência de células não tratadas e tratadas termicamente a vapor com CdCl_2 nas diversas condições de tratamento. Observa-se que o tratamento leva, em geral, a um aumento de eficiência. Exceções ocorreram quando o processo foi feito em presença de oxigênio ou em altas temperaturas.

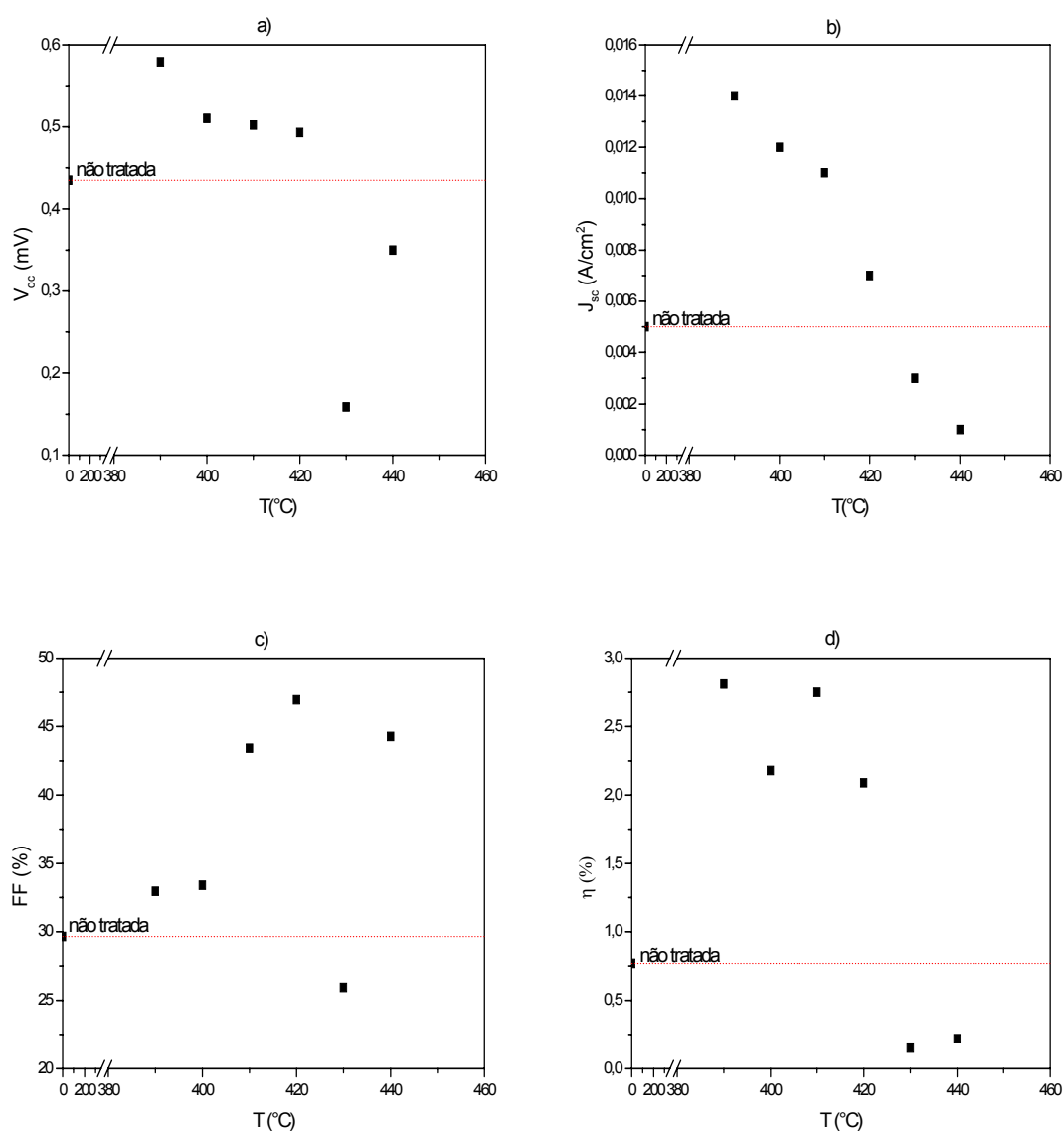


FIG. 4.11 Parâmetros fotovoltaicos em função da temperatura de tratamento: a) V_{oc} ; b) J_{sc} ; c) FF e d) η .

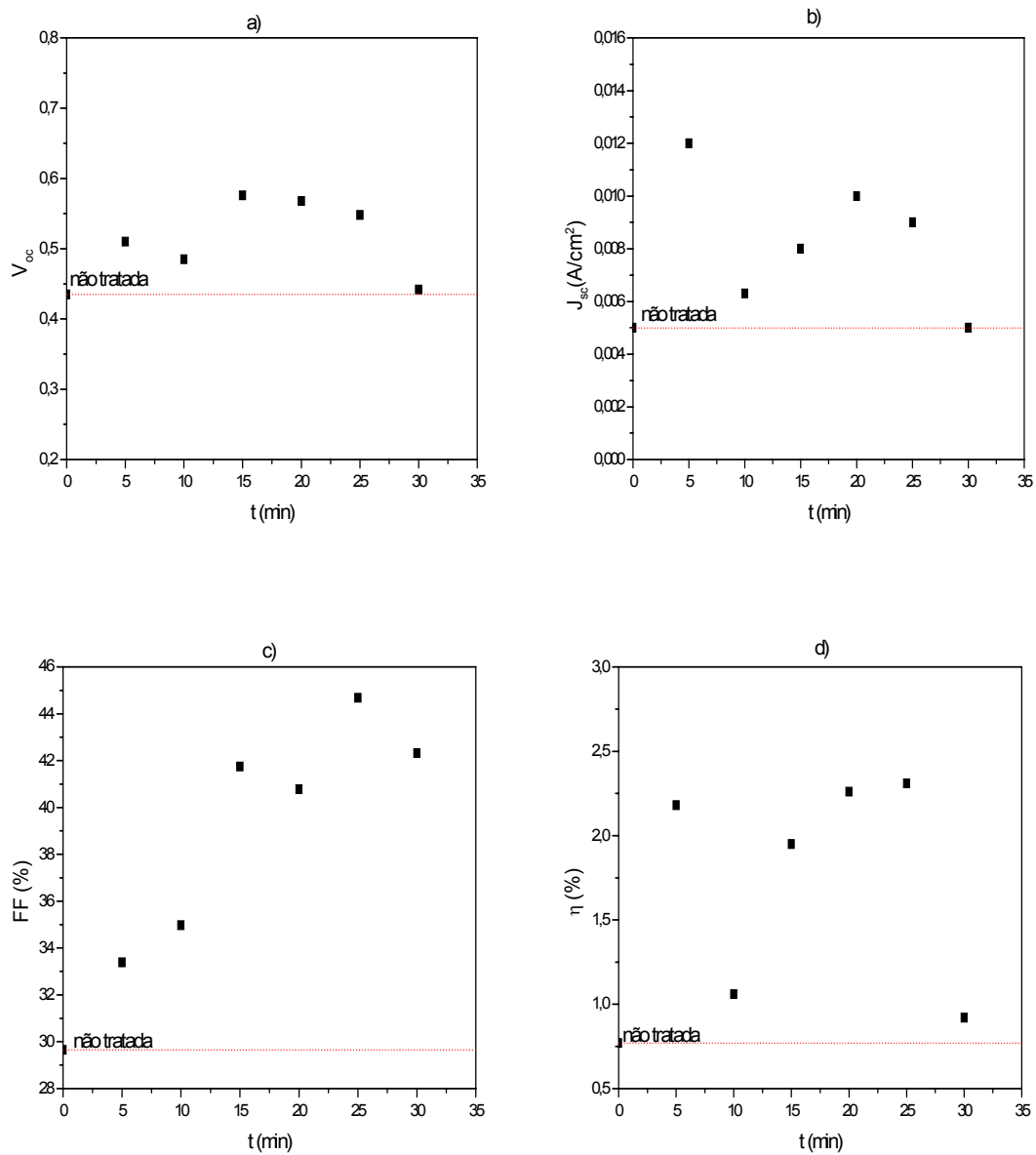


FIG. 4.12 Parâmetros fotovoltaicos em função do tempo de tratamento: a) V_{oc} ; b) J_{sc} ; c) FF e d) η .

TAB. 4.4 Medidas de eficiência e parâmetros fotovoltaicos de células CdS/CdTe antes e após tratamento térmico com vapor de CdCl₂.

Amostra	Área (cm ²)	V _{oc} (V)	I _{sc} (A)	J _{sc} (A/cm ²)	FF (%)	η (%)
NT	0,38	0,435	0,002	0,005	29,65	0,77
390-5-100-0	0,47	0,579	0,007	0,014	32,96	2,81
400-5-100-0	0,25	0,510	0,003	0,012	33,39	2,18
410-5-100-0	0,44	0,502	0,005	0,011	43,42	2,75
420-5-100-0	0,27	0,493	0,002	0,007	46,95	2,09
430-5-100-0	0,26	0,159	0,0008	0,003	25,94	0,15
440-5-100-0	0,43	0,350	0,0006	0,001	44,28	0,22
400-10-100-0	0,64	0,485	0,004	0,0063	34,97	1,06
400-15-100-0	0,37	0,576	0,003	0,008	41,75	1,95
400-20-100-0	0,41	0,568	0,004	0,010	40,78	2,26
400-25-100-0	0,53	0,548	0,005	0,009	44,68	2,31
400-30-100-0	0,61	0,442	0,003	0,005	42,32	0,92
400-5-1-0	0,51	0,532	0,005	0,010	44,86	2,34
400-5-10-0	1,27	0,496	0,016	0,013	28,65	1,79
400-5-25-0	0,19	0,519	0,002	0,011	48,14	2,63
400-5-50-0	0,39	0,526	0,006	0,015	35,22	2,85
400-5-80-0	0,38	0,359	0,005	0,013	29,85	1,41
400-5-0-1	0,49	0,450	0,003	0,006	31,58	0,87
400-5-0-10	0,50	0,339	0,002	0,004	32,45	0,44
400-5-0-25	0,24	0,445	0,003	0,013	30,38	1,69
400-5-0-50	0,28	0,485	0,002	0,007	29,44	1,02
400-5-0-80	0,35	0,431	0,002	0,006	22,74	0,56
400-5-0-100	0,17	0,409	0,002	0,012	25,15	1,21
400-5-0,8-0,2	0,32	0,427	0,003	0,009	32,22	1,29
400-5-8-2	0,35	0,334	0,002	0,0057	19,39	0,37
400-5-20-5	0,27	0,506	0,003	0,011	33,26	1,87
400-5-40-10	0,42	0,498	0,003	0,007	33,17	1,18
400-5-64-16	0,30	0,504	0,003	0,010	24,21	1,22
400-5-80-20	0,29	0,447	0,003	0,010	36,11	1,67

O efeito de aumentar a temperatura do tratamento é benéfico para a eficiência até 420°C. Observa-se que, para temperaturas mais altas, a partir de 430°C, as células apresentaram eficiências menores que as de células não tratadas, ou seja, o tratamento para temperaturas superiores a 430°C não é eficaz. Pode-se observar na FIG. 4.10 que os valores de V_{oc} , J_{sc} , e FF para as amostras tratadas nestas temperaturas diminuíram em relação ao valor da amostra não tratada. Realmente, nestas temperaturas apareciam bolhas na camada do CdTe, indicando que o tratamento foi excessivo, o que acabou sendo agressivo para célula. Dos gráficos apresentados na FIG. 4.10 pode-se verificar também que a temperatura de 390°C foi a que forneceu os melhores resultados de V_{oc} , J_{sc} e eficiência.

Em relação ao tempo de tratamento, observa-se nos gráficos da FIG. 4.11 que não há grandes variações na eficiência para tempos entre 5 e 20 minutos. No tempo de 30 minutos, a eficiência da célula se compara à de uma célula não tratada, o que ocorre devido à perda no J_{sc} . Estas células também, da mesma forma que as células tratadas em temperaturas altas, apresentaram bolhas, ou seja, neste caso houve um tratamento excessivo, que não foi eficaz para as células. O comportamento observado no tempo de 10 min pode estar associado a erros de medida ou a falhas no processo. Correlacionando os resultados de raios X com os de eficiência, observa-se que o tratamento reduziu as tensões homogêneas e este efeito pode ter contribuído para o aumento da eficiência. Falhas também podem explicar a grande flutuação dos resultados quando a pressão de argônio foi variada; isto impediu que se tirasse alguma conclusão.

A eficiência de células tratadas em presença de oxigênio e de uma mistura de oxigênio e argônio foi sempre menor que as das demais células, mostrando que estas condições não são favoráveis para processar o tratamento. Este resultado pode ser explicado percebendo-se que nestas células o filme de CdTe apresentou parâmetro de rede semelhantes ao da amostra não tratada. No entanto, segundo a literatura (Rose, 1996; Mursheda, 2004; McCandless, 1996), as células tratadas na presença de oxigênio geralmente apresentam valores de eficiência melhores que as células tratadas sem oxigênio. Isto sugere que nosso processo de introdução do oxigênio pode ter sido realizado de uma maneira inadequada.

Já as células tratadas somente com argônio, com eficiência média de 2%, apresentaram valores para o parâmetro de rede comparáveis com o valor teórico e valores de deformação reduzidos quando comparados com a amostra não tratada.

Comparando todas as condições de tratamento, observa-se que os melhores resultados em relação a eficiência, voltagem e corrente foram obtidos para células tratadas a 390°C, durante 5 min, sob pressão de 100 Torr de argônio e também para as tratadas 400°C, durante 5 min, sob pressão de 50 Torr de argônio. Na FIG. 4.13 são apresentadas as curvas JxV destas células.

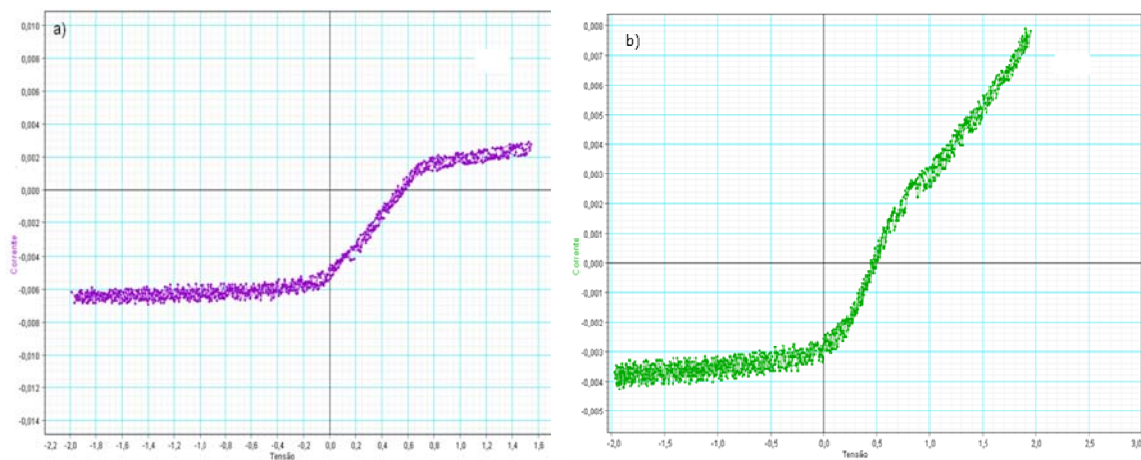


FIG. 4.13 Curvas IxV das células: a) 390-5-100-0 e b) 400-5-50-0.

Foi observado nas curvas das células apresentadas na TAB. 4.5 a presença de uma baixa resistência em paralelo, evidenciada pela alta inclinação das curvas no 3º quadrante. Isto indica que caminhos alternativos para desvio de corrente (shunt paths) ocasionados, por exemplo, por descontinuidades nos filmes de CdS estão presentes. De fato, os furos na camada de CdS foram constatados e quantificados no item 4.3. No entanto, deve ser ressaltado que esta quantificação não foi realizada em todas as células mostradas na TAB. 4.4, o que significa que o percentual de furos pode também estar afetando os resultados apresentados. Outro fator limitante observado é a elevada resistência em série, presente em todos os dispositivos, cuja presença pode ser notada a partir da pequena inclinação da curva no primeiro quadrante e que também pode ser observado pelos baixos valores do fator de preenchimento.

5 CONCLUSÕES

O tratamento térmico com CdCl_2 teve efeito benéfico nos filmes de CdTe, reduzindo as tensões internas e as deformações. Entretanto, apesar de o tratamento ter aumentado a eficiência das células, não se obteve uma célula com eficiência na qual é registrada na literatura. Além disso, células tratadas por imersão no laboratório apresentaram valores de eficiência mais elevados dos que os encontrados neste trabalho. Isto pode estar relacionado, com outros efeitos atuando junto com o tratamento, e que contribuem para reduzir a eficiência. Por exemplo, a alta resistividade e o comportamento não ôhmico do contato de fundo pode ter levado ao baixo FF e conseqüentemente à baixa eficiência. As curvas das melhores células sugerem a presença deste efeito.

Outra causa possível para a baixa eficiência observada seria um consumo total da camada de CdS durante a interdifusão CdS/CdTe decorrente do tratamento. Com isso, junções entre o SnO_2 e o CdTe seriam formadas. Para melhor compreender este processo, uma análise detalhada da interface seria necessária.

Os furos presentes na camada de CdS certamente contribuíram para limitar a eficiência.

As condições para o melhor dispositivo na presente investigação foram temperatura de tratamento entre $390\text{-}400^\circ\text{C}$, tempo de tratamento de 5 minutos e pressão de argônio entre $50\text{-}100\text{Torr}$.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista as baixas eficiências nas células e as possíveis causas para que isto tenha ocorrido sugere-se que para dar continuidade a este trabalho sejam investigados:

- Introdução de oxigênio na formação dos filmes de CdS e de CdTe,
- Contatos de fundo que produzem uma menor retificação,
- Análise da interface CdS/CdTe,
- Análises de eficiência quântica,
- Melhoria na limpeza de substratos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOU-ELFOTOUH, F. A., KAZMERSKI, L. L., WANGENSTEEN, T., ASHOUR, S., MOUTINHO, H. R., **Solid State Phenomena**, 37-38, 491-496. 1994.
- ACEVEDO, A. M. **Thin film CdS/CdTe solar cells: Research perspectives**. Solar Energy 80, 675-681. 2006.
- ARCHBOLD, M.D.; HALIDAY, D.P.; DUROSE, K.; HASE, T.P.A; SMITH-BOYLE, D.; GAVENDER, K., **Characterization of thin film cadmium sulfide grown using a modified chemical bath deposition process**. 31st IEEE photovoltaic specialist conference, Colorado, 2005, 476-479.
- ALBIN, D. S., YAN, Y., AL-JASSIM, M. M. **The effect of oxygen on interface microstructure evolution in CdS/CdTe solar cells**. Prog. Photovolt: Res. Appl. 10, 309-322. 2002.
- AL-ALLAK, H. M., BRINKMAN, A. W., RICHTER, H., BONNET, D., **Journal of Crystal Growth**, 159, 910-915. 1996.
- AL-JASSIM, M. M., HASOON, F. S., JONES, K. M., KEYES, B. M., MATSON, R. J., MOUTINHO, H. R., Publicação Interna do National Renewable Energy Laboratory.
- AMIN. N., SOPIANB. K., KONAGAIC. M. **Numerical modeling of CdS/CdTe and CdS/CdTe/ZnTe solar cells as a function of CdTe thickness**. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2007.
- ANTHONY.T.C., FAHRENBRUCH.A.L., BUBE.R.H. **Growth of CdTe films by closed-spaced vapor transport**. J.Vac.Sci.Technol.A.Vol.2,No.3,july-sept.1984
- ARAMOTO, T., ADURODIJA, F., NISHIYAMA, Y., ARITA, T., HANAFUSA, A., MORITA, A. **A new technique for large-area thin film solar cells**. Solar Energy Materials and Solar Cells 75, 211-217. 2003.
- AQILI A. K. S., MAQSSOD A., ALI, Z. **Properties of Ag doped ZnTe thin films by an ion exchange process**. Applied Surface Science, 191, (2002), 280-285.
- BACAKSIZ, E., BASOL, B.M., ALTUNBAS, M., NOVRUZOV, V., YANMAZ, E., NEZIR, S., **EFFECTS OF SUBSTRATE TEMPERATURE AND POST-DEPOSITION ANNEAL ON PROPERTIES OF EVAPORATED CADMIUM TELLURIDE FILMS**. THIN SOLID FILMS 515, 3079–3084. 2007.
- BASOL, B. M. **Processing high efficiency CdTe solar cells**. International Journal of Solar Energy 12, 25-35. 1992.

- BASOL, B. M. **Thin film CdTe solar cells - A review.** 21th IEEE PVSC New York, 588-594. 1990.
- BÄTZNER, D. L., ROMEO A., TERHEGGEN M., DOBELI M., ZOGG H., TIWARI A. N. **Stability aspects in CdTe CdS solar cells.** Thin Solid Films 451-452, 536-543. 2004.
- BAUER, G. H. **Thin film cell materials.** Applied Surface Science 70/71, 650-659. 1993.
- BAYHEM, H., Ercelebi, C., **“Electrical Characterization of Vacuum-deposited n-CdS/p-CdTe Heterojunction Devices,”** Semiconductor Science & Technology, vol.12, pp. 600-608. 1997.
- BIRKMIRE, R. W., ESER, E. **Polycrystalline thin films solar cells: Present status and future potential.** Annual Review of Materials Science 27, 625-653. 1997.
- BIRKMIRE, R.W., PHILLIPS , J.E., SHAFARMAN, W.N., HEGEDUS, S.S., McCANDLESS, B.E. **Optimization of Processing and Modeling Issues for Thin-Film Solar Cell Devices.** Institute of Energy Conversion University of Delaware Newark, Delaware.1998.
- BONNET, D., RABENHORST, H. **New results on the development of a thin-film p-CdTe - n-CdS heterojunction solar cell.** IEEE Photovoltaic Specialists Conf. 9th. Silver Springs, Maryland, 219. 1972.
- BONNET. D., **Manufacturing of CSS CdTe solar cells,** Thin Solid Films, 2000.
- BONNET.D., **CdTe Thin-Film PV Modules,** Thin Solid Films, 2003.
- BUBE, R. H. **Photoconductivity of solids.** John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.
- CHOPRA K. L. **Thin-Film Phenomena.** Mcgraw-Hill, New York, 1969.
- CHOPRA, K. L., PAULSON, P. D., DUTRA, E. V., **Progress In Photovoltaics: Research And Applications Prog.** Photovolt: Res. Appl., 12:69-92. 2004.
- CHOU, H. C., ROHATGI, A., THOMAS, E. W., KAMRA, S., BHAT, A. K. **Effects of Cu on CdS/CdTe heterojunction solar cells with Au/Cu contacts.** Journal of Electrochemical Society 142, n°1, 254-259. 1995.
- CHU, T., CHU, S. S., FERKIDES, C., WU, C. Q., BRITT, J., E WANG, C. J. **13.4% efficient thin-film CdS/CdTe solar cells.** Appl. Phys. 70 (12), 7608-7612. 1991.
- CHU, T. L., CHU, S. S., ANG, S. T., MANTRAVADI, M. K. **Thin film cadmium telluride solar cells.** Solar Cells 21, 73-80. 1987.

- CHU, T. L., CHU, S. S., **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, 1, 31-42. 1993.
- COMPAAN, A. D., SITES, J. R., BIRKMIRE, R. W., FERKIDES, C. S., FAHRENBRUCH, A. L. **Critical issues and research needs for CdTe-based solar cells**. 1999.
- CRUZ, L. R., FALCÃO, V. D. , FERREIRA, C. L., PINHEIRO, W. A., MATTOSO, I. G. e ALVES, R. M. P. **Manufacturing procedures of a CdS/CdTe thin film solar cell**. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo 25/1, 15-19. 2006.
- CRUZ, L. R., KAZMERSKI, L. L., MOUTINHO, H. R., HASOON, F., DHERE, R. G., AVILLETZ, R.R. **The influence of post-deposition treatment on the physical properties of CdTe films deposited by stacked elemental layer processing**. Thin Solid Films, 350, 44-48. 1999
- DE VOS, A., PARROT, J. E., BARUCH, P., LANDSBERG, P. T. **Bandgap effects in thin-film heterojunctions solar cells**. Amsterdam: 12th European Photovoltaic Solar energy conference, 1315. 1994.
- DEMTSU S. H. **Impact of back-contact materials on performance and stability of CdS/CdTe solar cells**. Ph. D. Thesis, Colorado State University, Fort Collins, Colorado, EUA. 2006.
- DHERE, R. G., AL-JASSIM, M. M., YAN Y., JONES, K. M., MOUTINHO, H. R., GESSERT, T. A., SHELDON, P., KAZMERSKI, L. L. **CdS/CdTe interface analysis by transmission electron microscopy**. Journal of Vacuum Science and Technology A 18 (4), 1604-1608. 2000.
- DOBSON, K. D., FISHER, I. V., HODES, G., CAHEN, D. **Stability of CdS/CdTe thin-film solar cells**. Solar Energy Materials & Solar Cells 62, 295-325. 2000.
- DUROSE, K., EDWARDS, P. R., HALLIDAY, D. P. **Materials aspects of CdTe/CdS solar cells**. Journal of Crystal Growth 197, 733-742. 1999.
- DUTTA, V., VAMSI, K.K. **Depth profiling study of in situ CdCl₂ treated CdTe/CdS heterostructure with glancing angle incidence X-ray diffraction**. Thin Solid Films 450, 255–260. 2004.
- ENERGIAS RENOVÁVEIS. Disponível: <http://energiasrenovaveis.wordpress.com> [capturado em 18 jan 2009].
- ENRÍQUEZ, J. P., MATHEW, X. **Influence of the thickness on structural, optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS thin films**. Solar Energy Materials and Solar Cells 76, 313-322. 2003.
- FAHRENBRUCH, M. B., BUBE, R. H., **Fundamentals of solar cells and photovoltaic solar energy conversion**. New York, Academic Press, 1983.

- FALCÃO, V. D. **Fabricação de células solares de CdS/CdTe**. Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia. 2005.
- FEREKIDES, C. S., MARINSKIY, D., VISWANATHAN, V., TETALI, B., PALEKIS, V., SELVARAJ, P., MOREL, D. L. **High efficiency CdTe solar cells**. Thin Solid Films 361-362, 520-526. 2000.
- FEREKIDES, C. S., BALASUBRAMANIAN, U., MAMAZZA, R., VISWANATHAN, V., ZHAO, H., MOREL, D. L. **CdTe thin film solar cells: device and technology issues**. Solar Energy 77, 823–830. 2004.
- FEREKIDES, C. S., KOMIN, V., TETALI, B., VISWANATHAN, V., YU, S., MOREL, D. L. **The effect of the CdCl₂ treatment on CdTe/CdS thin film solar cells studied using deep level transient**. Thin Solid Films 431- 432, 143-147. 2004.
- FEREKIDES, C. S., BRITT, J. **CdTe solar cells with efficiencies over 15%**. Solar Energy Materials and Solar Cells 35, 255-262. 1994.
- FERNANDES, J.A.S., **Análise comparativa dos processos CBD e CSS de crescimento de filmes finos de CdS para fabricação de células solares de CdS/CdTe**. Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia. 2009.
- IEA, Internatiol Energy Agency. Disponível: <http://www.iea.org/> [capturado em 18 jan 2009]
- KAZMERSKI, L. L. **Photovoltaics: a review of cell and module technologies**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.1, n.1/2, 71-170. 1997.
- KAZMERSKI, L. L. **Photovoltaic devices: a 2000 overview**. Journal of Crystal Growth, 197/3, 733-742. 1999.
- KAZMERSKI, L. L., **Solar photovoltaics R&D at the tipping point: a 2005 technology overview**. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 150, 105-135. 2006.
- LI, K., WEE, A. T., LIN, J., TAN, K. L., **Materials in Eletronics**. Journal of Materials Science: 8, 125-132. 1997.
- MADELUNG, O. **Semiconductors Basic Data**. 2ed. Tokyo: Springer, 1996.
- MAHATHONGDY, Y. WOLDEN, C.A.R.M. BALDWIN, R.M, ALBIN, D.S, **Vapor CdCl₂—Optimization and Screening Experiments for an All Dry Chloride Treatment of Cds/CdTe Solar Cells**. NREL/CP-520-25495.1998.
- MATSON, R. J., HASOON, F. S., JONES, K. M., AL-JASSIM, M. M., TOMLINSON, R. D., **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, 2, 203-209. 1994.

- McCANDLESS, B.E., DOBSON, K. D. **Processing options for CdTe thin film solar cells.** Solar Energy, 77, 839-856. 2004.
- MILES, R. W., BHATTI, M. T., HYNES, K. M., BAUMANN, A. E., HILL, R., **Materials Science and Engineering**, B 16, 250-256. 1993.
- MME, Ministério de Minas e Energia. Disponível: <http://www.mme.gov.br/> [capturado em 18 jan 2009].
- MOUTINHO, H. R., ALBIN, D., YAN, Y., DHERE, R. G., LI, X., PERKINS, C., JIANG, C.-S., TO, B. e AL-JASSIM M. M. **Deposition and properties of CBD and CSS CdS thin films for solar cell application.** Thin Solid Films 436, 175-180. 2003.
- MOUTINHO, H.R., DHERE, R.G., BALLIF, C., AL-JASSIM, M.M., KAZMERSKI, L. L. **Alternative procedure for the fabrication close-spaced sublimation CdTe solar cells.** Journal of Vacuum Science and Technology A 18 (4), 1599-1603. 2000.
- MOUTINHO, H.R., DHERE, RG., AL-JASSIM, M.M., LEVI, D.H., KAZMERSKI, L. L. **Induced Recrystallization of CdTeThin Films Deposited by Close-Spaced SublimationAlternative procedure for the fabrication close-spaced sublimation CdTe solar cells.** NREL/CP-520. 1999.
- MOUTINHO, H.R., AL-JASSIM, M.M., LEVI, D.H., DIPPO, P.C, KAZMERSKI, L. L. **Effects of CdCl₂ treatment on the recrystallization and electro-optical properties of CdTe thin films.** National Renewable Energy Laboratory. 1998.
- MURSHEDA, H., **Vapor CdCl₂ Processing of CdTe Solar Cells.** Dissertação de Mestrado. University of South Florida. 2004
- NEUGEBAUER C. A. **In Handbook of Thin-Film Technology.** Eds. L. I. Maissel And R. Glang, Mcgraw Hill, New York, 1970.
- NILES, D.W., WATERS, D., ROSE, D., **Chemical Reactivity of CdCl₂ Wet-deposited on CdTe Films Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy,** Applied Surface Science, vol.136, pp. 221-229, (1998).
- PADILHA, A. F. e AMBROZIO, F. **Técnicas de análise microestrutural.** São Paulo: Hemus. 1985.
- PAULSON, P. D., DUTTA, V. **Study of in situ CdTe treatment on CSS deposited CdTe films and CdS/CdTe solar cells.** Thin Solid Films 370, 299-306. 2000.
- PINHEIRO, W. A., **Produção e Caracterização de Filmes Finos de CdTe Por Sublimação em Espaço Reduzido.** Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia. 2004.

- PINHEIRO, W. A., FERNANDES, J. A. S., CABOCLO, G. D., FERREITA, C. L., QUADROS, J. R. T., CRUZ, L. R. O, **Fabrication of TCO/CdS/CdTe/Au solar cells using different CdCl₂ treatments.** Proceedings of the 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, San Diego. 2008.
- POTLOG, T., GHIMPU, L., GASHIN, P., PUDOV, A., NAGLE, T., SITES, J. **Influence of annealing in different chlorides on photovoltaic parameters of CdS/CdTe solar cells.** Solar Energy Materials and Solar Cells 80, 327-334. 2003.
- POTTER, M. D. G., COUSINS, M., DUROSE, K., HALLIDAY D. P. **Effect of interdiffusion and impurities on thin film CdTe/CdS photovoltaic junctions.** Journal of Materials Science: Materials in Eletronics 11, 525-530. 2000.
- RINGEL, S. A., SMITH, A. W., MACDOUGAL, M. H., ROHATGI, A., J. Appl. Phys., 70(2), 881-889. 1991.
- ROHATGI, A., CHOU, H. C., KAMRA, S., BHAT, A. K., **Proceedings of AIP Conference (USA)**, 306, 354-363. 1994.
- ROMEO, N., BOSIO, A., CANEVERI, V., PODESTA, A. **Recent progress on CdS/CdTe thin film solar cells.** Solar Energy 77, 795-801. 2004.
- ROMEO, N., BOSIO, A., TEDESCHI, R., CANEVERI, V. **Growth of polycrystalline CdS and CdTe thin layers for high efficiency thin film solar cells.** Materials Chemistry and Physics 66, 201-206. 2000.
- ROMEO, N., MAZZAMUTO, S., VAILLANT, L., BOSIO, A., ARMANI, N., SALVIATI, G., **A study of the CdTe treatment with a Freon gas such as CHF₂Cl.** Thin Solid Films 516, 7079-7083. 2008.
- ROSE, D. H., HASOON, F. S., ALBIN, D. S., RIBELIN, R. M., LI, X. S., MAHATHONGDY, Y., GESSERT, T. A., SHELDON, P. **Fabrication procedures and process sensitivities for CdS/CdTe solar cells.** Progress in Photovoltaics. Research and Applications 7, 331-340. 1999.
- SAMPATH, W.S., VENKATESAN, M., ROBERT, A.E., KURT, L.B., SANDEEP, K., PATRICK, R.M. **Microstructural features of cadmium telluride photovoltaic thin film devices.** Thin Solid Films 516, 1209–1213. 2008.
- SARLUND, J., RITALA, M., LESKELA, M., SIPONMAA, E., ZILLIACUA, R. **Characterization of etching procedure in preparation of CdTe solar cells.** Solar Energy Materials and Solar Cells 44, 177-190. 1996.
- SEMICONDUCTORS & ELECTROCERAMICS. University of Duhram. 2003.
- SITES. J., PAN. J. **Strategies to increase CdTe solar-cell voltage.** Thin Solid Films 515, 2007, 6099–6102.

- SITES, J. R., GRANATA, J. E., HILTNER, J. F. **Losses due to polycrystallinity in thin-film solar cells.** Solar Energy Materials & Solar Cells 55, 43-50. 1998.
- SZE, S. M. **Physics of Semiconductor Devices.** 2^a ed, John Wiley and Sons, 1981.
- TAYLOR, A., SINCLAIR, H., Proc. Phys. Soc. **1945**, 57, 126.
- TOMAS, S.A., VIGIL, O., ALVARADO-GIL, J.J., LOZADA-MORALES, R., ZELAYA-ANGEL, O. **Study of the band-gap shift in CdS films: influence of thermal annealing in different atmospheres.** Ar Xiv:con-mat/9501125.v.1, Janeiro, 1995.
- TYAN, Y. S. **Topics on thin film CdS/CdTe solar cells.** Solar Cells 23, 19-29. 1988.
- TYAN, Y. S., PEREZ-ALBUERNE, E. A. **Efficient thin film CdS/CdTe solar cells.** 16th IEEE PVSC, 794-796. 1982.
- WU, X., DHERE, R. G., ALBIN, D. S., GESSERT, T. A., DEHART, C., KEANE, J. C., DUDA, A., COUTTS, T. J., ASHER, S., LEVI, D. H., MOUTINHO, H. R., YAN, Y., MORIARTY, T., JOHNSTON, S., EMERY, K., SHELDON, P. **High-efficiency CTO/ZTO/CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells.** NREL/CP-520-31025. 2001.
- WILLIAMSON, G.K., HALL, W.H., **X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram.** Acta Metallurgica 1, 22-31. 1953.
- WU, X., **High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells.** Solar Energy 77, 803–814.2004
- YAN, Y., ALBIN, D. S., AL-JASSIM, M. M., **The effects of oxygen on junction properties in CdS/CdTe solar cells.** Presented at the NCPV and Solar Program Review Meeting, Colorado, EUA. 2001.
- ZANIO, K. **Semiconductors and semimetals: cadmium telluride.** New York: Academic Press. 1978.