

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

ALEXANDRE RAMOS DA SILVA GONÇALVES

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

Rio de Janeiro

2013

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

ALEXANDRE RAMOS DA SILVA GONÇALVES

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

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em
Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia,
como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor
em Ciências em Ciência dos Materiais.

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

Rio de Janeiro

2013

c2013

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

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

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

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

620.11 Gonçalves, Alexandre Ramos da Silva.
G635p Produção de filmes de telureto de zinco de baixa resistividade pela técnica de sublimação em espaço reduzido / Alexandre Ramos da Silva Gonçalves; orientado por Carlos Luiz Ferreira. – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2013.

132p: il

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2013.

1. Ciência de Materiais. 2. Filmes Finos. 3. Células Solares. 4. Telureto de Zinco.

I. Ferreira, Carlos Luiz. II. Título. III. Instituto Militar de Engenharia.

CDD 620.11

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

ALEXANDRE RAMOS DA SILVA GONÇALVES

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

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

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

Aprovada em 7 de março de 2013 pela seguinte Banca Examinadora:

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

Prof. Maurício Pamplona Pires - D.C. da UFRJ

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

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

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez - Ph.D. da PUC

Rio de Janeiro

2013

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

Aos amigos Liliane Peneto, Rodrigo, Gisele Caboclo e Capitão Wagner pela amizade, paciência, ajuda, conversas e profundas discussões.

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

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	8
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	14
LISTA DE SIGLAS.....	17
1 INTRODUÇÃO	20
1.1 Tema.....	20
1.2 Posicionamento do Trabalho	20
1.3 Metodologia	23
1.4 Objetivos	23
1.5 Originalidade.....	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1 Célula Solar	25
2.2 Parâmetros da Célula Solar	28
2.2.1 Junção P-N	28
2.2.2 Parâmetros da Célula Solar	31
2.3 Célula Solar de CdS/CdTe	35
2.3.1 Substrato de Vidro.....	36
2.3.2 Contato Frontal - TCO	37
2.3.3 Camada de Janela - CdS.....	37
2.3.4 Camada Absorvedora - CdTe.....	38
2.3.5 Contato de Fundo	38
2.4 Cálculo da Largura e da Altura da Barreira Schottky	42
2.5 Célula Solar de CdS/CdTe/ZnTe.....	47
2.6 Dopagem do Filme Fino de ZnTe	51
2.7 Sublimação em Espaço Reduzido-CSS.....	53
2.7.1 Definições e Parâmetros.....	53
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	57

3.1	Fabricação dos Filmes de ZnTe por CSS	57
3.1.1	Substrato.....	57
3.1.2	Fonte de ZnTe	57
3.1.3	Parâmetros de Deposição	59
3.1.4	Dopagem	60
3.2	Caracterização dos Filmes de ZnTe	62
3.2.1	Caracterização Morfológica	62
3.2.2	Análise Química.....	63
3.2.3	Caracterização Óptica	63
3.2.4	Medidas de Espessura	64
3.2.5	Caracterização Estrutural	65
3.2.6	Caracterização Elétrica.....	66
3.3	Fabricação das Células Solares de CdS/CdTe/ZnTe.....	67
3.3.1	Deposição da Camada de CdS	68
3.3.2	Deposição da Camada de CdTe	69
3.3.3	Tratamento com CdCl ₂	69
3.3.4	Ataque NP	70
3.3.5	Deposição da Camada de ZnTe.....	71
3.3.6	Tratamento com AgNO ₃	71
3.3.7	Deposição do Contato de Fundo	71
3.4	Medidas de Eficiência das Células Solares	72
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4.1	Filmes de ZnTe.....	74
4.1.1	Filmes Obtidos	74
4.1.2	Análise da Concentração dos Filmes Finos de ZnTe Dopados com Prata.....	74
4.1.3	Análise das Propriedades Elétricas dos Filmes de ZnTe Dopados com Prata.	82
4.1.3.1	Análise da Mobilidades dos Portadores.	83
4.1.3.2	Análise da Resistividade e Resistência de Folha	87
4.1.4	Análise Óptica.....	96
4.1.5	Análise Cristalográfica.....	112
4.2	Influência do ZnTe em Células Solares de CdS/CdTe.....	113
4.2.1	Parâmetros para ZnTe Depositado Sobre CdTe.....	113

4.2.2 ZnTe Como Camada Pré-Contato de Fundo.....	117
5 CONCLUSÕES	125
6 TRABALHOS FUTUROS.....	126
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1 Diagrama esquemático de uma célula solar de filme fino.....	26
FIG. 2.2 Efeito fotovoltaico.....	27
FIG. 2.3 Diagrama esquemático de uma célula solar.....	28
FIG. 2.4 Representação das bandas de energia de semicondutores.....	29
FIG. 2.5 Processo de formação da região de depleção de uma junção P-N.....	30
FIG. 2.6 Representação das bandas de energia de uma junção P-N em equilíbrio.....	31
FIG. 2.7 Efeito fotovoltaico.....	33
FIG. 2.8 Curvas da célula solar a) No escuro e b) iluminada.....	34
FIG. 2.9 Circuito equivalente de uma célula solar real.....	36
FIG. 2.10 Efeito resistivos a) em série e b) em paralelo nas curvas $J \times V$	37
FIG. 2.11 Diagrama esquemático de uma célula solar de CdS/CdTe.....	38
FIG. 2.12 Junção semicondutor P/Metal imediatamente após o contato.....	42
FIG. 2.13 Barreira Schottky formada na junção semicondutor P/metal.....	43
FIG. 2.14 Curva $J \times V$ de uma célula solar iluminada com efeito retificador.....	44
FIG. 2.15 Barreira Schottky: a) campo elétrico; b) potencial elétrico e c) energia.....	47
FIG. 2.16 Diagrama de energia da junção CdTe/ZnTe.....	50
FIG. 2.17 Diagrama de bandas de energia da junção ZnTe/Metal.....	51
FIG. 2.18 Probabilidade de transmissão (P_T) ou reflexão (P_R) do elétron na barreira.....	51
FIG. 2.19 Gráfico da Probabilidade do elétron atravessar a barreira de potencial.....	52
FIG. 2.20 Diagrama das bandas de energia da estrutura CdTe/ZnTe/metal.....	53
FIG. 2.21 Diagrama esquemático de uma célula solar de CdS/CdTe/ZnTe.....	53
FIG. 2.22 Diagrama de sistema de deposição por CSS.....	55
FIG. 3.1 Equipamento para deposição de ZnTe por CSS.....	59
FIG. 3.2 Perfil de temperatura utilizado nas deposições.....	59
FIG. 3.3 Perfilômetro utilizado nas medidas de espessura	66
FIG. 3.4 a) Máscara de aço inox; b) Padrão usado para medidas elétricas; c) Equipamento utilizado nas medidas elétricas por efeito Hall	68
FIG. 3.5 Equipamento para deposição de CdS, CdTe e tratamento com CdCl ₂	70
FIG. 3.6 Grãos de CdCl ₂ utilizados no tratamento da camada de CdTe.....	71
FIG. 3.7 Equipamento usado para medidas $J \times V$	74

FIG. 4.1	Varição da concentração volumétrica de portadores dos filmes de ZnTe em função da variação da concentração de AgNO_3	75
FIG. 4.2	Varição da resistividade dos filmes de ZnTe em função da variação da concentração de AgNO_3	77
FIG. 4.3	Varição da resistência de folha dos filmes de ZnTe em função da variação da concentração de AgNO_3	79
FIG. 4.4	Varição da mobilidade de portadores dos filmes de ZnTe em função da variação da concentração de AgNO_3	80
FIG. 4.5	Varição da transmitância e amostras de filmes de ZnTe como depositado e após a dopagem em solução de 0,1g/L AgNO_3	81
FIG. 4.6	Coefficiente de absorção óptica dos filmes de ZnTe como depositado e após tratamento em solução de 0,1g/L AgNO_3	82
FIG. 4.7	Gráfico da transmitância dos filmes de ZnTe após a imersão em solução de AgNO_3	83
FIG. 4.8	Coefficiente de absorção óptica dos filmes de ZnTe após a imersão em soluções com diversas concentrações de AgNO_3	84
FIG. 4.9	Ângulo de inclinação das regiões lineares das curvas dos coeficientes de absorção óptica dos filmes de ZnTe após tratamentos em diversas concentrações de AgNO_3	85
FIG. 4.10	Energia da banda proibida filmes de ZnTe após tratamentos em soluções com diversas concentrações de AgNO_3	86
FIG. 4.11	Varição da concentração de portadores dos filmes de ZnTe em função do tempo de imersão na solução de AgNO_3	87
FIG. 4.12	Varição da resistividade dos filmes de ZnTe em função da variação da concentração de AgNO_3	88
FIG. 4.13	Varição da resistência de folha dos filmes de ZnTe em função da variação da concentração de AgNO_3	88
FIG. 4.14	Varição da mobilidade de portadores dos filmes de ZnTe em função da variação do tempo de imersão.....	89
FIG. 4.15	Gráfico da transmitância dos filmes de ZnTe submetidos a diferentes tempos de imersão em solução de AgNO_3	90
FIG. 4.16	Varição do quadrado do coeficiente de absorção óptica dos filmes de ZnTe após diversos tempos de imersão em soluções de AgNO_3	91

FIG. 4.17 Ângulo de inclinação das regiões lineares das curvas dos coeficientes de absorção óptica dos filmes de ZnTe após tratamentos em diversos tempos de imersão.....	91
FIG. 4.18 Energia de banda proibida dos filmes de ZnTe após tratamentos por diversos tempos de imersão em soluções de AgNO ₃	92
FIG. 4.19 Variação da concentração de portadores dos filmes de ZnTe em função da temperatura da solução de AgNO ₃	93
FIG. 4.20 Variação da resistividade dos filmes de ZnTe em função da variação da temperatura da solução.....	94
FIG. 4.21 Variação da resistência de folha dos filmes de ZnTe em função da variação da temperatura da solução.....	95
FIG. 4.22 Variação da mobilidade de portadores dos filmes de ZnTe em função da variação da temperatura da solução.....	96
FIG. 4.23 Gráfico da transmitância dos filmes de ZnTe submetidos a diferentes temperaturas da solução de AgNO ₃	97
FIG. 4.24 Coeficiente de absorção óptica dos filmes de ZnTe após tratamentos em soluções de AgNO ₃ com diversas temperaturas.....	98
FIG. 4.25 Ângulo de inclinação das regiões lineares das curvas dos coeficientes de absorção óptica dos filmes de ZnTe após tratamentos em diversas temperaturas de solução.....	99
FIG. 4.26 Variação da energia da banda proibida dos filmes de ZnTe após tratamentos por diversas temperaturas da solução.....	99
FIG. 4.27 Variação da concentração de portadores dos filmes de ZnTe em função do tempo de tratamento térmico.....	100
FIG. 4.28 Ajuste da variação da concentração de portadores dos filmes de ZnTe em função do tempo de tratamento térmico.....	101
FIG. 4.29 Variação da resistividade dos portadores dos filmes de ZnTe em função do tempo de tratamento térmico.....	101
FIG. 4.30 Variação da mobilidade dos portadores dos filmes de ZnTe em função do tempo de tratamento térmico.....	102
FIG. 4.31 Variação da mobilidade dos portadores dos filmes de ZnTe em função do tempo de tratamento térmico.....	103

FIG. 4.32 Gráfico da transmitância dos filmes de ZnTe submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico.....	103
FIG. 4.33 Quadrado do coeficiente de absorção óptica dos filmes de ZnTe após diferentes tempos de tratamento térmico.....	104
FIG. 4.34 Ângulo de inclinação das regiões lineares das curvas do quadrado dos coeficientes de absorção óptica dos filmes de ZnTe após diversos tempos de tratamento térmico.....	107
FIG. 4.35 Energia da banda proibida dos filmes de ZnTe após diversos tempos de tratamento térmico.....	107
FIG. 4.36 Ajuste da variação da concentração de portadores dos filmes de ZnTe em função da temperatura de tratamento térmico.....	106
FIG. 4.37 Ajuste da variação da resistividade dos filmes de ZnTe em função da temperatura de tratamento térmico.....	107
FIG. 4.38 Ajuste da variação do logaritmo neperiano da condutância dos filmes de ZnTe em função do inverso da temperatura de tratamento térmico.....	107
FIG. 4.39 Ajuste da variação da resistência de folha dos filmes de ZnTe em função da temperatura de tratamento térmico.....	108
FIG. 4.40 Variação da mobilidade dos portadores dos filmes de ZnTe em função da temperatura de tratamento térmico.....	109
FIG. 4.41 Gráfico da transmitância dos filmes de ZnTe submetidos a diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	110
FIG. 4.42 Quadrados dos Coeficientes de absorção óptica dos filmes de ZnTe após diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	110
FIG. 4.43 Ângulo de inclinação das regiões lineares das curvas dos quadrados dos coeficientes de absorção óptica dos filmes de ZnTe após diversas temperaturas de tratamento térmico.....	111
FIG. 4.44 Energia da banda proibida dos filmes de ZnTe após diversas temperaturas de tratamento térmico.....	112
FIG. 4.45 Difrátogramas de filmes finos de ZnTe.....	113
FIG. 4.46 Difrátograma da amostra ZCel07 de ZnTe.....	115
FIG.4.47 Micrografia MEV (10000X) da superfície de filme descontínuo de ZnTe depositado sobre a camada de CdTe.....	116

FIG. 4.48 Micrografia MEV (10000X) da superfície de filme contínuo de ZnTe depositado sobre a camada de CdTe.....	116
FIG. 4.49 Curva JxV da amostra vidro/SnO ₂ :F/ZnTe/Ag.....	117
FIG. 4.50 Curva JxV da amostra vidro/SnO ₂ :F/ZnTe:Ag/Ag.....	118
FIG. 4.51 Curva JxV da amostra vidro/SnO ₂ :F/CdTe/ZnTe:Ag/Ag.....	119
FIG. 4.52 Curva JxV da amostra vidro/SnO ₂ :F/ZnTe:Ag/CdTe/ZnTe:Ag/Ag.....	120
FIG. 4.53 Curva JxV da amostra vidro/SnO ₂ :F/ZnTe:Ag/CdTe/ZnTe:Ag/Ag.....	121
FIG. 4.54 Curva JxV da amostra vidro/SnO ₂ :F/CdS/CdTe/Ag.....	122
FIG. 4.55 Curva JxV da amostra vidro/SnO ₂ :F/CdS/CdTe/ZnTe:Ag/Ag.....	123
FIG. 4.56 Curva JxV das células solares de CdS/CdTe com e sem ZnTe:Ag.....	124

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1 Função trabalho de diversos metais.....	40
TAB. 2.2 Parâmetros típicos de deposição por CSS para o CdS, CdTe e ZnTe.....	56
TAB. 3.1 Parâmetros das dopagens realizadas.....	61
TAB. 3.2 Parâmetros dos tratamentos térmicos realizados.....	62
TAB. 4.1 Quantidade de átomos de prata.....	76
TAB. 4.2 Parâmetros dos filmes.....	112
TAB. 4.3 Propriedades elétricas dos filmes de ZnTe.....	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

C	-	concentração da solução
C_i	-	coeficiente de textura
D	-	espessura do filme
D	-	distância fonte-substrato
E_G	-	energia de banda proibida
E_C	-	energia da banda de condução
E_V	-	energia da banda de valência
E_F	-	energia do nível de Fermi
E_{Cp}	-	energia da banda de condução do semicondutor tipo - P
E_{Vp}	-	energia da banda de valência do semicondutor tipo - P
E_{Fp}	-	energia do nível de Fermi do semicondutor tipo - P
E_{Cn}	-	energia da banda de condução do semicondutor tipo - N
E_{Vn}	-	energia da banda de valência do semicondutor tipo - N
E_{Fn}	-	energia do nível de Fermi do semicondutor tipo - N
E_{FM}	-	energia do nível de Fermi do metal
E_0	-	energia do nível de vácuo
E	-	energia da barreira Schottky
ΔE_b	-	altura da barreira Schottky
E_A	-	energia de ativação
H	-	altura da região de depleção
I_i	-	intensidade de pico analisado no difratograma
I_{0i}	-	intensidade de pico do difratograma de amostra padrão
I	-	corrente elétrica
J	-	densidade de corrente elétrica
J_{IS}	-	densidade de corrente inversa de saturação
J_{FG}	-	densidade de corrente fotogerada
J_{SC}	-	densidade de corrente de curto-circuito
J_M	-	densidade de corrente máxima
m	-	Massa
N_A	-	concentração de átomos aceitadores
N_D	-	concentração de átomos doadores

n_i	-	concentração intrínseca de portadores de carga
$N_{LZnTe/ZnTe}$	-	número e interseções de interfaces ZnTe/ZnTe
$N_{LZnTe/Vazio}$	-	número e interseções de interfaces ZnTe/Vazio
N_r	-	número de reflexões consideradas na análise por DRX
NP	-	nitro-fosfórico
ND	-	amostra não dopada
P	-	Pressão
P_M	-	potência máxima
P_R	-	probabilidade do elétron ser refletido na barreira de potencial
P_T	-	probabilidade do elétron ser transmitido pela barreira de potencial
R_S	-	resistência em série
R_P	-	resistência em paralelo
R_C	-	resistência de contato
$R_{f_{FS}}$	-	refletância do conjunto filme/substrato
R_{f_S}	-	refletância do filme
T	-	Temperatura
t	-	Tempo
T_S	-	temperatura do substrato
T_F	-	temperatura da fonte
TG	-	tamanho de grão
TI	-	temperatura da solução de $AgNO_3$
tI	-	tempo de imersão na solução de $AgNO_3$
TT	-	temperatura de tratamento térmico
tT	-	tempo de tratamento térmico
Tr_{FS}	-	transmitância do conjunto filme/substrato
Tr_S	-	transmitância do filme
V	-	tensão elétrica
V_M	-	tensão máxima
V_{OC}	-	tensão de circuito-aberto
V_{ZnTe}	-	fração volumétrica de ZnTe no filme
W	-	largura da região de depleção
W_b	-	largura da barreira Schottky

SÍMBOLOS

A	-	fator de diodo
α_F	-	coeficiente de absorção ótica do filme
ϵ_S	-	permissividade elétrica do semicondutor
ϵ	-	campo elétrico da barreira Schottky
Φ_S	-	função trabalho do semicondutor
Φ_M	-	função trabalho do metal
Φ_{ZnTe}	-	função trabalho do ZnTe
Φ_{CdTe}	-	função trabalho do CdTe
h	-	constante de Planck
k	-	constante de Boltzmann
λ	-	comprimento da onda luminosa
ν	-	frequência da onda luminosa
η	-	Eficiência
q	-	carga fundamental
R^2	-	coeficiente de correlação
ρ	-	Resistividade
σ	-	Condutância
σ_P	-	grau de orientação preferencial

LISTA DE SIGLAS

AM	Massa de Ar
CBD	Deposição por Banho Químico
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CIGSS	Disseleneto/Sulfeto de Cobre, Índio, Gálio
CSS	Close Spaced Sublimation
CVD	Deposição Química a Vapor
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
FF	Fator de preenchimento
IME	Instituto Militar de Engenharia
ITO	Óxido de Índio dopado com Estanho
JCPDS	Joint Commitee for Powder Diffraction Standard
LFF	Laboratório de Filmes Finos
MBE	Molecular Beam Evaporation
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MOCVD	Deposição Química a Vapor por Metal Orgânico
TCO	Óxido Transparente-Condutor

RESUMO

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

Este trabalho teve por objetivo produzir e estudar as propriedades elétricas de filmes finos de ZnTe de baixa resistividade depositados em substratos de vidro através da técnica de sublimação em espaço reduzido (Close Spaced Sublimation-CSS).

As propriedades dos filmes foram obtidas através de caracterização por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, espectrofotometria, perfilometria e medidas de propriedades elétricas.

Os filmes de ZnTe produzidos para análise de resistividade foram depositados com temperatura de fonte de 680 °C, temperatura de substrato de 380°C, pressão de sistema de 1 Torr (argônio), tempo de deposição de 3 minutos e distância fonte substrato de 2 mm. Com estes parâmetros foram produzidos filmes com tamanho médio de grãos entre 100 e 500 nm, espessura entre 0,1 e 0,6 µm e taxas de deposição de aproximadamente 0,2 µm/min. Após as deposições, os filmes foram dopados com prata por imersão em solução aquecida de AgNO₃, seguida de tratamento térmico, para diminuir suas resistividades.

As análises dos filmes mostraram que concentrações de AgNO₃ acima de 0,6g/L tornaram o ZnTe (que como depositado é um semicondutor tipo P) em um semicondutor tipo N, inadequado para uso em células solares de CdS/CdTe.

O menor valor de resistividade entre os filmes de ZnTe:Ag tipo-P foi de 1,12Ω.cm, obtido por imersão em solução de 0,6g/L a 60°C, por 6 minutos, seguido de tratamento térmico a 380°C por 2h.

Após as análises dos filmes foram realizadas deposições de ZnTe:Ag sobre CdTe para avaliar a influência do ZnTe:Ag no comportamento elétrico do contato de fundo da estrutura vidro/SnO₂:F/CdS/CdTe/ZnTe:Ag/Ag.

As análises das curvas JxV revelaram que a deposição do filme de ZnTe:Ag entre a camada de CdTe e o contato de fundo (também feito de prata) resultou em uma estrutura com comportamento ôhmico e melhorou a eficiência da célula solar de CdS/CdTe.

ABSTRACT

Thin films of zinc telluride (ZnTe) have been suggested as promising materials in obtaining substantive contacts with ohmic behavior in solar cells of CdS / CdTe.

This work aimed to produce and study the electrical properties of thin films of low resistivity ZnTe deposited on glass substrates by the sublimation technique in reduced space (Closed-Spaced Sublimation CSS).

The properties of the films were obtained through characterization by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, spectroscopy, and profilometry measurements of electrical properties.

The films produced for analysis of ZnTe were deposited resistivity with temperature source 680°C substrate temperature of 380°C, pressure of 1 Torr system (argon), deposition time of 3 minutes and distance source substrate 2 mm. With these parameters films were produced with average grain size between 100 and 500 nm, thickness between 0.1 and 0.6 µm deposition rates of approximately 0.2 µm/min. After deposition, the films were doped with silver by immersion in a heated solution of AgNO₃, followed by heat treatment to reduce its resistivity.

The analysis showed that the films AgNO₃ concentrations above 0.6 g/L rendered the ZnTe (which is deposited as a semiconductor p-type) in an N type semiconductor, unsuitable for use in solar cells CdS / CdTe.

The lowest resistivity among the films of ZnTe: P-type Ag was 1.12 Ω.cm, obtained by immersion in a solution of 0.6 g / L at 60°C for 6 minutes, followed by heat treatment at 380°C for 2h.

After the analyzes of the films were made depositions of ZnTe: CdTe on Ag to evaluate the influence of ZnTe: Ag in the electrical behavior of the contact bottom of the structure glass / SnO₂:F / CdS / CdTe / ZnTe: Ag / Ag.

Analyses JxV curves revealed that the deposition of the film ZnTe: Ag between the CdTe layer and the contact background (also made of silver) resulted in a structure with ohmic behavior and improved solar cell efficiency of CdS / CdTe.

1 INTRODUÇÃO

1.1 TEMA

Produção e estudo de filmes finos de telureto de zinco (ZnTe) de baixa resistividade, depositados através da técnica de sublimação em espaço reduzido (CSS), para uso como camada pré-contato de fundo de células solares de CdS/CdTe.

1.2 POSICIONAMENTO DO TRABALHO

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

Células solares são dispositivos capazes de converter a energia luminosa em energia elétrica por meio do efeito fotovoltaico.

Atualmente parte da pesquisa e do desenvolvimento fotovoltaico está baseada na produção de células solares constituídas de filmes finos de semicondutores com espessuras que variam entre dezenas de nanômetros (nm) até dezenas de micrômetros (μm). O uso de filmes finos reduz a quantidade de material necessário para produzir a célula solar, o que leva a uma redução de custos.

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

Entre os materiais semicondutores em uso ou em estudo na área de produção de células solares na forma de filmes finos, tem se destacado o silício, o sulfeto de cádmio, o telureto de

cádmio e o disseleneto/sulfeto de cobre-índio-gálio (CIGSS – $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2-y}\text{S}_y$), entre outros.

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

A conurção mais promissora usada para fabricação de células solares de CdTe consiste em uma heterojunção CdS/CdTe, onde o sulfeto de cádmio (CdS), com espessura da ordem de 100 nm, atua como o semicondutor tipo N da junção (camada de janela do dispositivo), enquanto o filme fino de telureto de cádmio (CdTe), com espessura da ordem de 5 μm atua como o semicondutor tipo P da junção (camada ativa do dispositivo) (Jarkov *et al*, 2013). Esta configuração apresenta eficiência máxima teórica de 29,7% (AMIN *et al*, 2007), mas eficiência máxima obtida até o momento foi de 18,7%, pela empresa First Solar (FIRST SOLAR, 2012). Um dos fatores da redução da eficiência da célula solar de CdS/CdTe é o fato de os materiais condutores usados como contatos de fundo da célula não possuírem propriedades físicas adequadas para fazerem um contato ôhmico com o CdTe, gerando efeitos retificadores no contato de fundo e diminuindo a eficiência da célula solar (GESSERT *et al*, 2007).

Com o objetivo de minimizar os efeitos retificadores da junção CdTe/metal, alguns materiais vêm sendo utilizados como contato de fundo para a célula de CdS/CdTe, tais como o ouro, as ligas cobre-ouro, ligas cobre-molibdênio, níquel e pastas de grafite misturadas com cobre sobre uma superfície de CdTe rica em telúrio (FENG *et al*, 2007). Entretanto estes materiais tendem a diminuir a estabilidade da célula (DOBSON *et al*, 2000) ou aumentar seu custo de produção, como no caso do ouro.

Um material em estudo que se mostra promissor na busca por obter um contato de fundo ôhmico em células de CdS/CdTe é o telureto de zinco (ZnTe). Este material é um semicondutor do grupo II-VI (mesmo grupo do CdTe) com um valor de banda proibida direta em torno de 2,24 eV a 300 K, função trabalho de cerca de 4,7 eV e banda de valência com uma energia menor que a do CdTe ($\Delta E_V = -0,16 \text{ eV}$) (AMIN *et al*, 2007). Essas propriedades proporcionam um aumento na condução de portadores de carga na interface CdTe/ZnTe e na interface ZnTe/metal se comparada com a condução de portadores de carga existente na

interface CdTe/metal. Esse aumento faz com que o conjunto CdTe/ZnTe/metal apresente um comportamento ôhmico (WU *et al*, 2004). Entretanto o ZnTe como depositado possui alta resistividade (da ordem de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$), causando a diminuição da eficiência da célula solar. Para diminuir a resistividade do filme fino de ZnTe tem sido realizadas dopagens com prata (AQILI *et al*, 2012), cobre (GESSERT *et al*, 2009), nitrogênio (SPÄTH *et al*, 2005), entre outros.

Entre as técnicas de deposição de filmes finos de ZnTe mais usadas atualmente em células solares estão a evaporação por feixe de elétrons (electron-beam evaporation) (Dzhafarov *et al*, 2005), a pulverização catódica (sputtering) (GESSERT *et al*, 2009) e a epitaxia por feixe molecular (Molecular Beam Epitaxy - MBE) (Kryshtab *et al*, 2008). Entretanto estas técnicas são realizadas em vácuo da ordem de 10^{-6} Torr necessitando de equipamentos específicos que aumentam o custo de produção da célula solar.

Uma técnica de deposição que vem recebendo especial atenção dos grupos de pesquisa é a sublimação em espaço reduzido (Close Spaced Sublimation-CSS), por se tratar de uma técnica rápida e de baixo custo. Esta técnica consiste em sublimar o material que se quer depositar, fabricado na forma de filme fino com espessura da ordem de μm (material fonte) e, posteriormente, tornar a sublimá-lo no substrato localizado a uma distância de 2-5 mm acima do material fonte. As temperaturas envolvidas geralmente não ultrapassam os 800°C e a pressão do sistema é da ordem de baixo e médio vácuo (1-10 Torr), podendo ser realizada em atmosfera inerte, como argônio e hélio, ou em atmosfera reativa, como oxigênio e hidrogênio (ARAMOTO *et al*, 1997). Devido aos parâmetros envolvidos (temperatura de fonte, temperatura de substrato, pressão de sistema, distância entre fonte e substrato, entre outros) a técnica CSS permite uma alta taxa de deposição, o que a torna adequada para a produção em escala industrial.

A motivação deste trabalho está focada na possibilidade de que um filme fino de ZnTe de baixa resistividade depositado por CSS disposto entre a camada de CdTe e a camada utilizada como contato de fundo melhore as características elétricas da célula solar de CdS/CdTe, tornando-a mais eficiente e com menor custo de produção.

1.3 METODOLOGIA

Este trabalho envolveu a deposição por sublimação em espaço reduzido (CSS) e estudo das propriedades elétricas de filmes finos de ZnTe com diferentes dopagens a fim de obter filmes finos de ZnTe com baixa resistividade. Os resultados obtidos foram comparados com resultados de filmes produzidos por outras técnicas de deposição, obtidos na literatura (GESSERT *et al*, 2009).

Foram produzidas células solares de configuração Vidro/SnO₂:F/CdS/CdTe/ZnTe:(dopante)/metal e comparadas com células de configuração Vidro/ SnO₂:F /CdS/CdTe/metal, em termos da eficiência das mesmas. Alguns parâmetros de deposição, de dopagem e de tratamento térmico foram modificados para serem melhor avaliados e obter melhores resultados de resistividade e eficiência.

1.4 OBJETIVOS

Estudar os parâmetros de deposição, dopagem e tratamento térmico para a produção de filmes finos de ZnTe de baixa resistividade depositados em vidro pela técnica de CSS, e estudar se a presença de ZnTe depositados pela técnica de CSS em células solares de CdS/CdTe afeta a eficiência das mesmas em termos dos parâmetros característicos das curvas J x V.

1.5 ORIGINALIDADE

A originalidade desta tese é caracterizada pelos seguintes pontos:

(i) Produção de filmes finos de ZnTe com baixa resistividade depositados pela técnica de CSS;

(ii) Deposição da camada de ZnTe de baixa resistividade em células solares de CdS/CdTe, também pela técnica de CSS.

(iii) Obtenção de uma estrutura CdTe/ZnTe/metal com comportamento ôhmico, também pela técnica de CSS.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CÉLULA SOLAR

Célula solar é um dispositivo capaz de converter energia da radiação eletromagnética com comprimento de onda dentro ou próximo da faixa da luz visível em energia elétrica estabelecendo uma diferença de potencial entre seus terminais. Este efeito de conversão é chamado de efeito fotovoltaico. Tais dispositivos são geralmente compostos de materiais semicondutores em uma configuração conhecida como junção P-N, embora também possa ser usada a configuração P-I-N (semicondutor tipo P – semicondutor intrínseco – semicondutor tipo N).

A configuração mais usada atualmente no mercado de células solares é do tipo homojunção de silício (Si) (JÄGER-WALDAU, 2003), onde o silício possui uma região dopada tipo N e outra região dopada tipo P. Entretanto, algumas empresas têm investido na produção de células solares do tipo heterojunção, nas quais um material semicondutor do tipo P é depositado na forma de filme fino sobre um outro filme fino composto de um material semicondutor do tipo N, ou vice-versa. Este tipo de configuração é utilizada para produzir células solares de sulfeto de cádmio/telureto de cádmio (CdS/CdTe) e de sulfeto de cádmio/disseleneto/sulfeto de cobre-índio-gálio (CdS/CIGSS – $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2-y}\text{S}_y$) (NOUFI, 2006).

A estrutura básica de uma célula solar de filme fino é mostrada na FIG. 2.1 e consiste em um substrato (onde as camadas são depositadas), uma camada de material condutor transparente (contato frontal), uma camada de semicondutor tipo N (camada de janela), uma camada de semicondutor tipo P (camada absorvedora) e uma camada de material condutor (contato de fundo).

Quando fótons incidem com energia igual ou maior do que a largura da banda proibida do material absorvedor (semicondutor tipo P), os elétrons da banda de valência podem absorvê-los e adquirir energia suficiente para atingir a banda de condução, deixando lacunas na banda de valência. Esse efeito é conhecido como fotogeração de pares elétron-buraco.

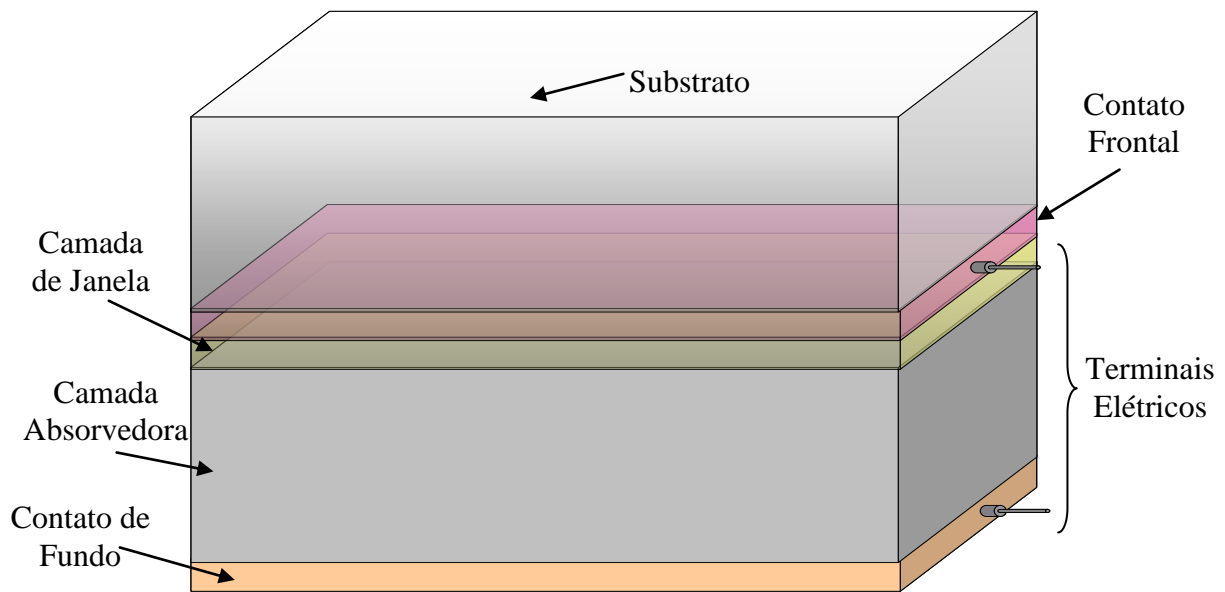


FIG. 2.1. Diagrama esquemático de uma célula solar de filme fino

Estas células solares usam um semicondutor tipo P como camada absorvedora da luz incidente e um semicondutor tipo N como camada de janela para formar um campo elétrico na região de junção. Este campo elétrico da região de junção faz com que os portadores de carga (elétrons e lacunas) fotogerados na camada absorvedora se separem, atraindo os elétrons para a região de junção e repelindo as lacunas em direção ao contato de fundo, onde devem ser coletados. Após atingirem a região de depleção, os elétrons são acelerados para o material tipo N, onde são portadores majoritários, e depois atingem o contato frontal, onde também devem ser coletados.

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

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

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

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

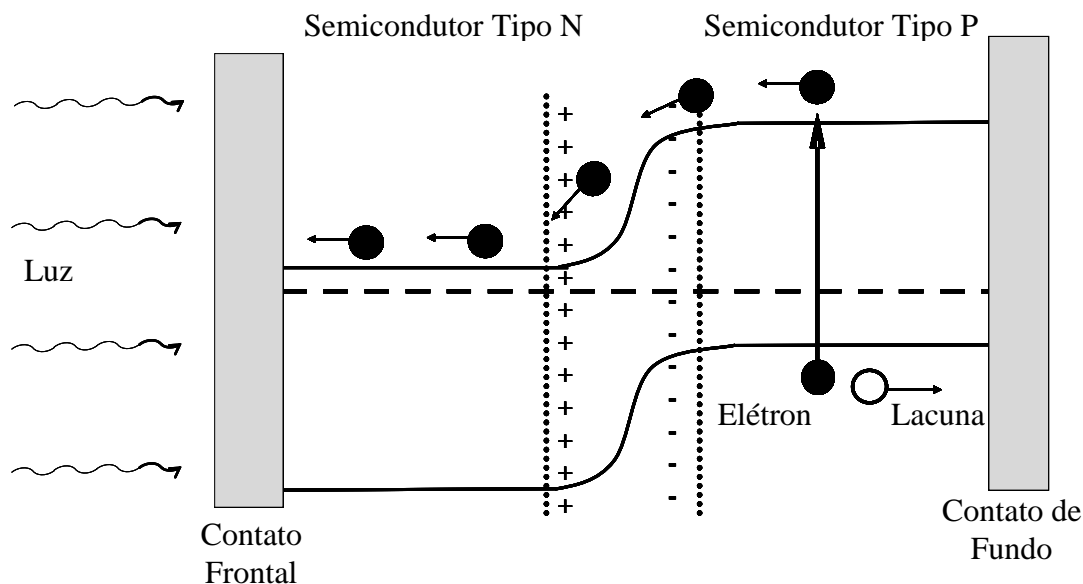


FIG. 2.2. Efeito fotovoltaico

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

2.2 PARÂMETROS DE UMA CÉLULA SOLAR

2.2.1 JUNÇÃO P-N

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

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

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

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

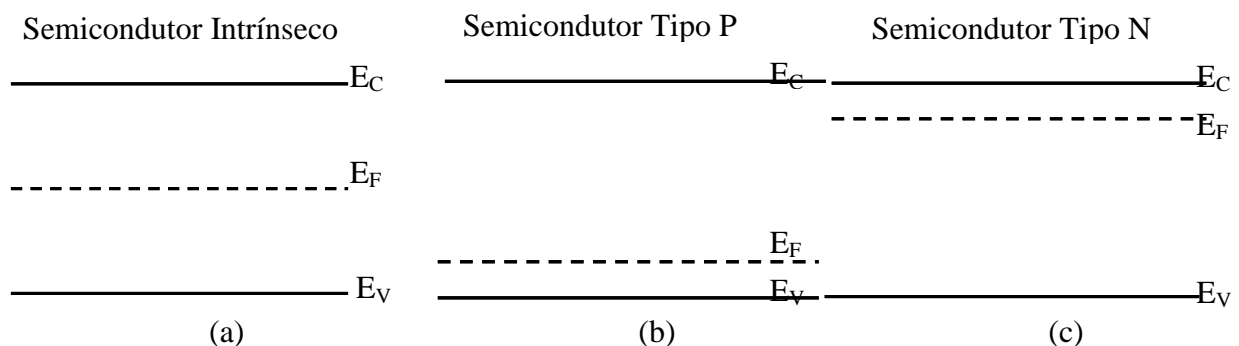


FIG. 2.4. Representação das bandas de energia de semicondutores

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

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

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

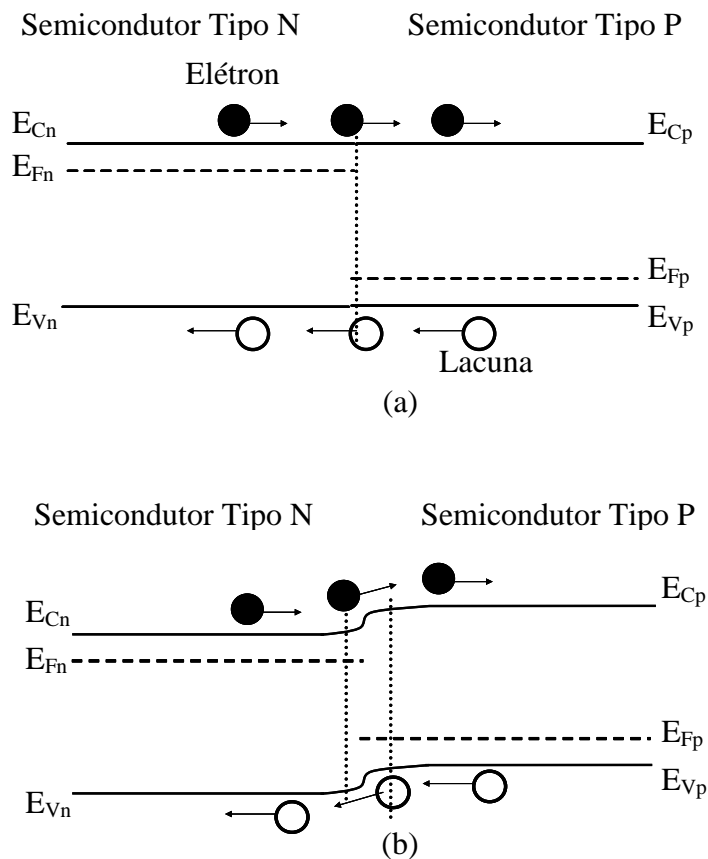


FIG. 2.5. Processo de formação da região de depleção de uma junção P-N

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

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

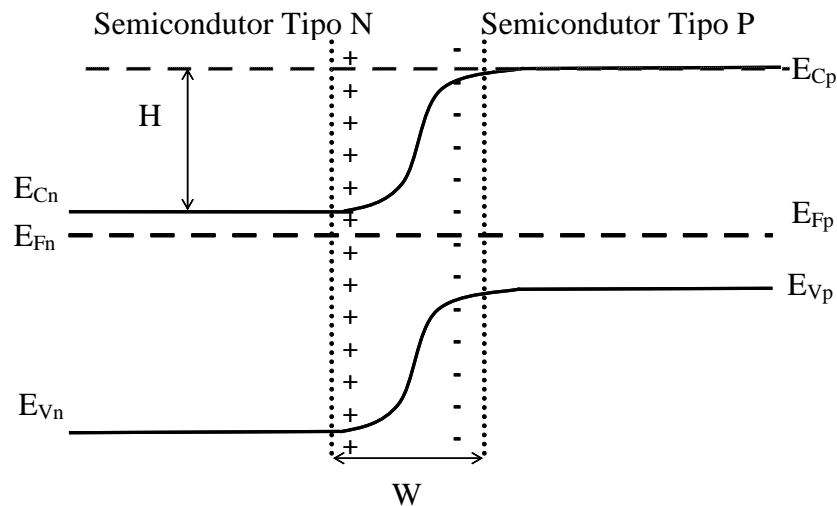


FIG. 2.6. Representação das bandas de energia de uma junção P-N em equilíbrio.

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

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

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s H}{q} \left(\frac{N_A + N_D}{N_A N_D} \right)} \quad \text{EQ. 2.2}$$

onde k = Constante de Boltzmann;

N_A = Concentração de átomos aceitadores;

N_D = Concentração de átomos doadores;

n_i = Concentração intrínseca de portadores de carga;

T = Temperatura;

q = Carga fundamental;

ε_s = permissividade elétrica do semiconductor.

As EQ. 2.1 e EQ. 2.2 demonstram que se a temperatura e a permissividade (ε_s) forem constantes e se não houver polarização externa, tanto a altura (H) como a largura (W) da região de depleção são dependentes apenas do nível de dopagem dos semicondutores envolvidos na junção P-N.

2.2.2 PARÂMETROS DE UMA CÉLULA SOLAR

Quando a célula não está iluminada, ou seja, quando a radiação solar não está incidindo na célula, a célula solar tem o comportamento da relação entre a densidade de corrente (J) e a tensão (V) mostrado na curva (a) da FIG. 2.8. Esta curva mostra que a densidade de corrente no escuro é muito baixa quando a célula se encontra polarizada inversamente ($V < 0$). Esta densidade de corrente é chamada de densidade de corrente inversa de saturação (J_{IS}). Quando ocorre a aplicação da polarização direta ($V > 0$), a densidade de corrente aumenta de forma acentuada, conforme a tensão aplicada aumenta (curva (a) no primeiro quadrante). A curva (b) da FIG. 2.8 mostra o comportamento da célula solar iluminada. A curva (b) mostra que a presença de luz incidente na célula solar faz com que a densidade de corrente na polarização inversa aumente (em módulo) de um valor igual a J_{FG} , chamada de densidade de corrente fotogerada.

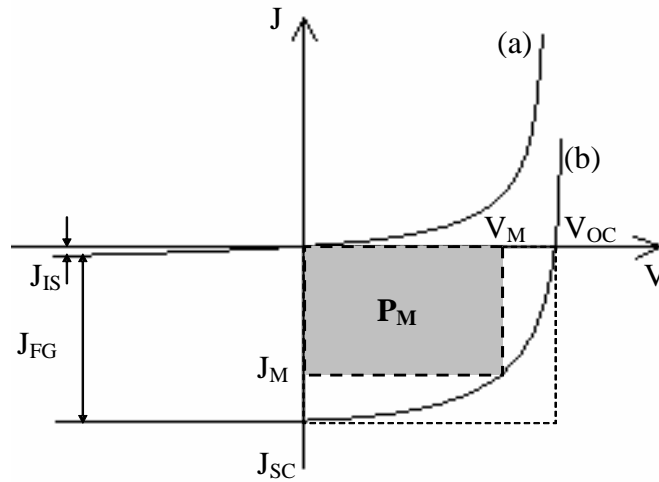


FIG. 2.8. Curvas da célula solar a) No escuro e b) iluminada

A densidade de potência máxima (P_M) da célula solar é definida como sendo o maior produto entre a densidade de corrente e a tensão aplicada. Este valor corresponde à área do quadrilátero cinza da FIG. 2.8. A densidade de corrente e a tensão neste ponto são chamadas de J_M e V_M , respectivamente. O quadrilátero cinza indica qual deveria ser a forma da curva $J \times V$ da célula solar no quarto quadrante para se obter 100% de eficiência na conversão fotovoltaica.

A densidade de corrente quando a tensão aplicada é nula é chamada de densidade de corrente de curto circuito ($J(V=0)=J_{SC}$). A tensão quando a densidade de corrente é nula é chamada de tensão de circuito aberto ($V(J=0)=V_{OC}$).

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

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

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

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

A tensão de circuito aberto (V_{OC}) é obtida pela relação da EQ. 2.5 (BUBE e FAHRENBRUCH, 1983), onde V é a tensão aplicada na célula solar.

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

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

$$\eta = \frac{FFJ_{SC} V_{OC}}{P_S} \quad \text{EQ. 2.6}$$

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

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

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

onde A = Constante do diodo

T = Temperatura de operação da célula, em Kelvin

q = Carga elementar do elétron

k = Constante de Boltzmann

V = Tensão aplicada à célula

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

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

A resistência em série (R_S) se deve à presença de regiões de alta resistência na célula. Regiões de alta resistência podem ser causadas, por exemplo, por áreas com defeitos nas

camadas da célula e nas interfaces entre as camadas, por quedas de tensão nas zonas neutras e pela presença de óxidos.

Considerando estes efeitos resistivos presentes na célula solar real, a densidade de corrente J passa a ser dada pela EQ. 2.8 e seu circuito equivalente está representado na FIG. 2.9 (BUBE, 1983).

$$J = J_{FG} - J_{IS} \left(e^{\frac{q(V-R_S J)}{AKT}} - 1 \right) - \frac{V - R_S J}{R_P} \quad \text{EQ. 2.8}$$

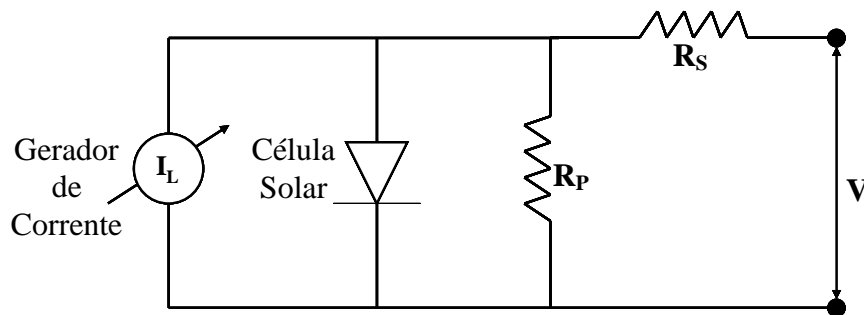


FIG. 2.9. Circuito equivalente de uma célula solar real

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

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

Tanto R_S quanto R_P diminuem o fator de preenchimento (FF) da célula solar diminuindo sua eficiência, mas os gráficos da FIG. 2.10 demonstram que a influência de R_S é muito mais significativa do que a influência de R_P .

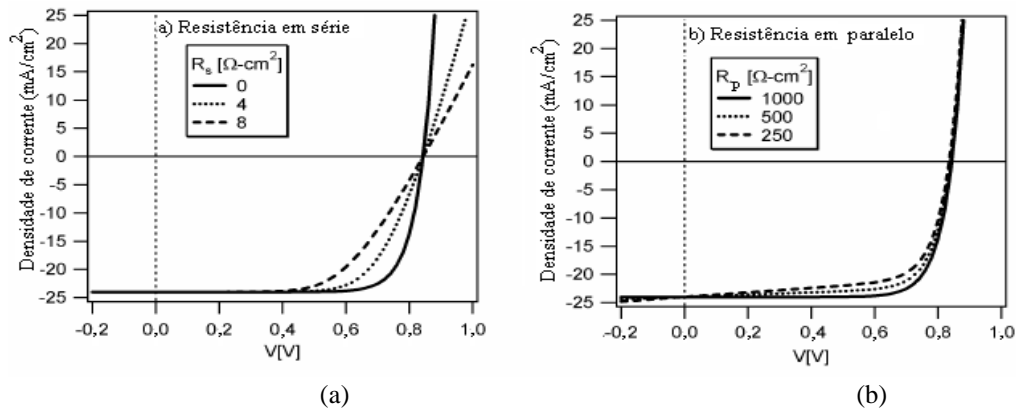


FIG. 2.10. Efeito resistivos a) em série e b) em paralelo nas curvas $J \times V$ (DEMTSU *et al*, 2006)

Efeitos não ôhmicos no contato de fundo da célula solar causam grande aumento no valor de R_s e serão discutidos adiante (SITES *et al*, 2007), pois este é um dos principais assuntos nesta tese.

2.3 CÉLULA SOLAR DE CdS/CdTe

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

O interesse na produção de células solares de CdS/CdTe é consequência da eficiência teórica de cerca de 29,7% prevista para este tipo de célula (CHOPRA *et al*, 2004). Em laboratório, até o momento, já foram produzidas células solares de CdS/CdTe com eficiência de 16,5%, um valor considerado bastante promissor para células solares (WU, 2004). O grupo de pesquisa de James Sites da Universidade do Colorado tem realizado simulações onde conseguem obter células solares de CdS/CdTe com eficiência de até 22% alterando o nível de dopagem do CdTe (SITES *et al*, 2007). Esse processo na prática tornaria a célula instável.

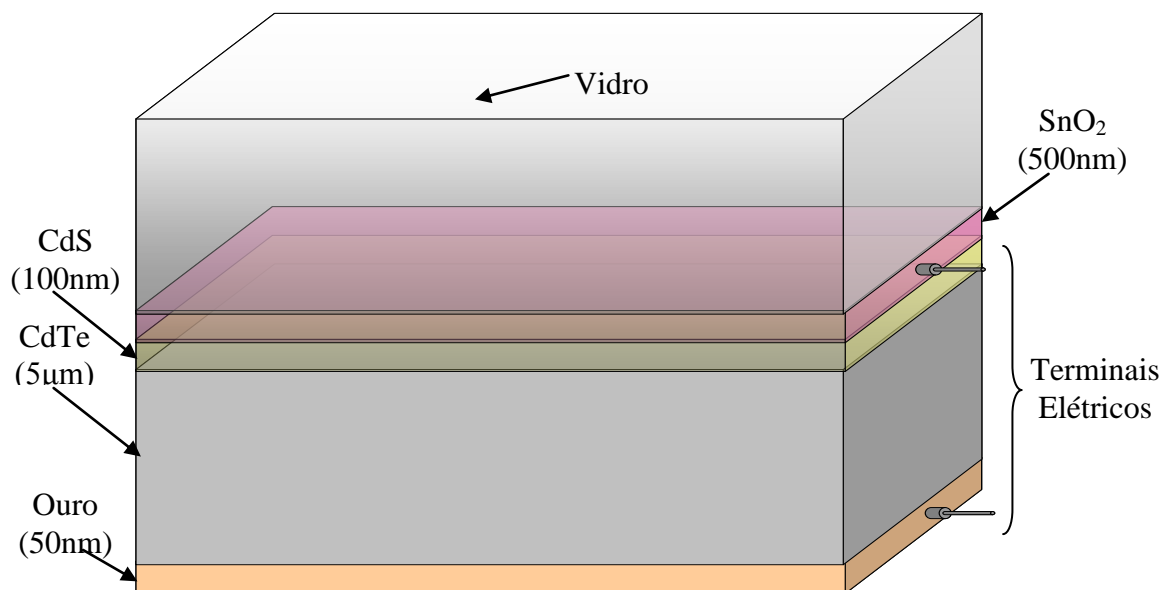


FIG. 2.11. Diagrama esquemático de uma célula solar de CdS/CdTe

2.3.1 SUBSTRATO DE VIDRO

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

Geralmente é utilizado o vidro Corning 7059 como substrato, com cerca de 2 mm de espessura, devido ao custo e à capacidade de satisfazer as condições anteriormente citadas (ROSE *et al*, 1999).

2.3.2 CONTATO FRONTAL - TCO

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

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

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

2.3.3 CAMADA DE JANELA - CdS

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

O CdS é um semicondutor tipo N com banda de energia proibida de 2,4 eV (SIVARAMAN, 2003) não sendo capaz de transmitir todo o espectro visível para o CdTe, entretanto possui afinidade estrutural com o CdTe que contribui para o aumento da eficiência da célula solar, justificando seu uso.

A camada de CdS é tipicamente depositada por banho químico (CBD) (OLIVA *et al*, 2003) ou por sublimação em espaço reduzido (CSS) (MOUTINHO *et al*, 2003).

2.3.4 CAMADA ABSORVEDORA - CdTe

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

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

A camada tem espessura típica entre 5 μm e 10 μm (ROSE *et al*, 1999) e as deposições são feitas por “magnetron sputtering” (GUPTA *et al*, 2006) ou por CSS (FENG *et al*, 2007) entre outras técnicas (REYNOSO, 2007).

2.3.5 CONTATO DE FUNDO

O contato de fundo da célula é a camada responsável por coletar as lacunas fotogeradas na camada absorvedora e transmiti-los para o circuito externo à célula solar, completando o circuito elétrico. O contato de fundo deve apresentar baixa resistividade elétrica e resposta ôhmica quando em contato com o CdTe. Geralmente esta camada é constituída de pasta de grafite ou filme fino de algum material metálico como ouro, prata, alumínio, cobre, entre outros (FENG *et al*, 2007).

A interação da camada absorvedora de CdTe, que é um semiconductor tipo P, com o condutor metálico do contato de fundo gera um efeito de barreira de potencial conhecido como barreira Schottky. Esta barreira dificulta a transmissão das lacunas fotogeradas na camada absorvedora para o metal de contato de fundo, diminuindo a eficiência da célula (GESSERT *et al*, 2007), e será explicada de forma mais detalhada no item 2.4.

As junções semiconductor/metal podem se comportar como contato ôhmico (relação $I \times V$ linear) ou como contato retificador dependendo dos materiais envolvidos na junção e do nível de dopagem do semiconductor (SITES *et al*, 2007). No caso da célula solar de CdS/CdTe

estamos nos referindo à junção do CdTe, que nesta estrutura é um semiconductor tipo P, com o metal usado no contato de fundo.

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

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

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

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

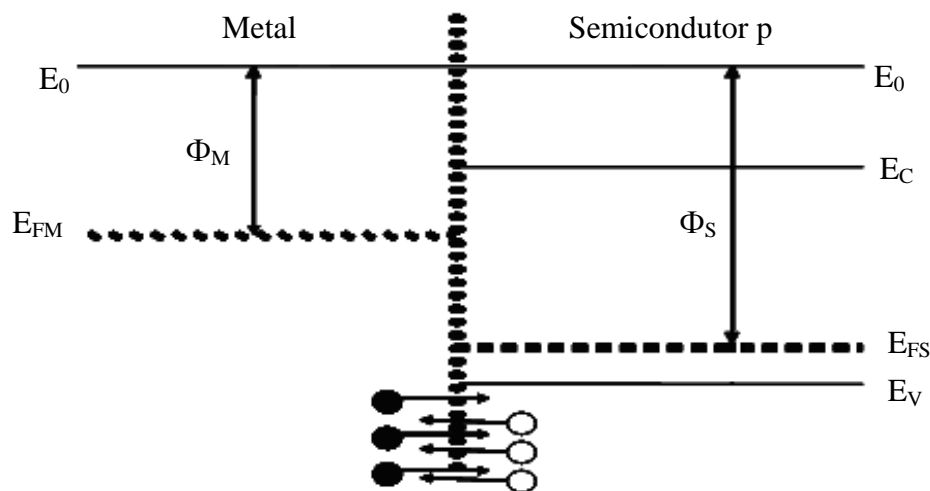


FIG. 2.12. Junção semiconductor P/Metal imediatamente após o contato

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

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

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

A FIG. 2.13 mostra a configuração de bandas de energia da junção semiconductor p/metal após o sistema atingir o equilíbrio térmico. É possível notar que o aumento dos níveis de energia do CdTe, devido à diminuição da densidade de lacunas na banda de valência, cria uma barreira de potencial entre o CdTe e o metal do contato de fundo que dificulta a difusão dos elétrons do metal para o semiconductor. Esta barreira formada na junção semiconductor P/metal é denominada barreira Schottky, por ter sido analisada por Walter Schottky em 1938.

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

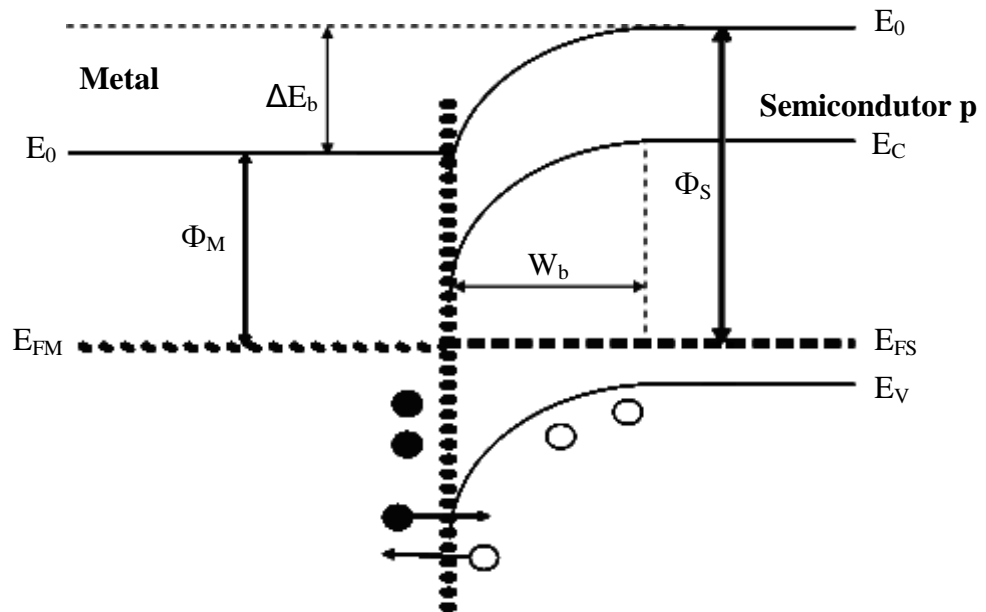


FIG. 2.13. Barreira Schottky formada na junção semicondutor P/metal

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

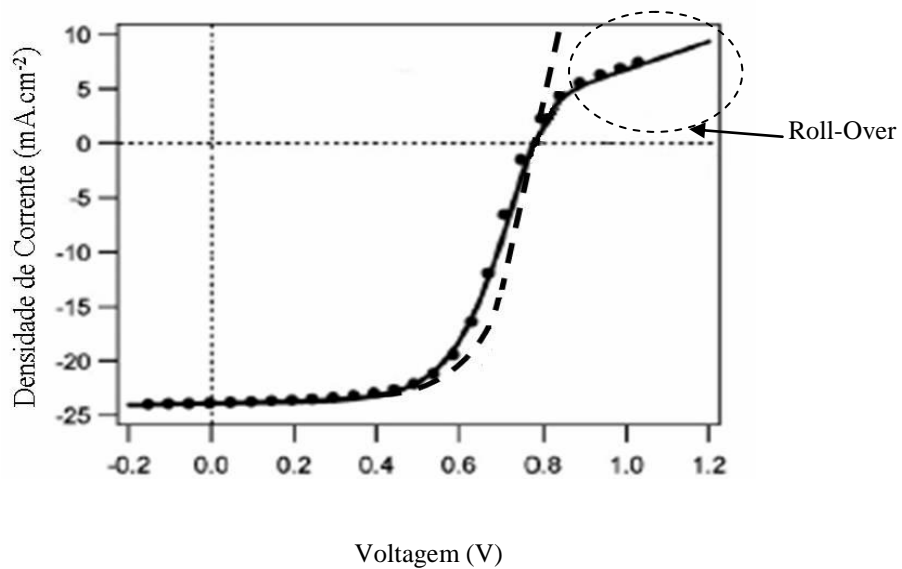


FIG. 2.14. Curva JxV de uma célula solar iluminada com efeito retificador (SITES *et al*, 2007).

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

2.4 CÁLCULO DA LARGURA E DA ALTURA DA BARREIRA SCHOTTKY

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

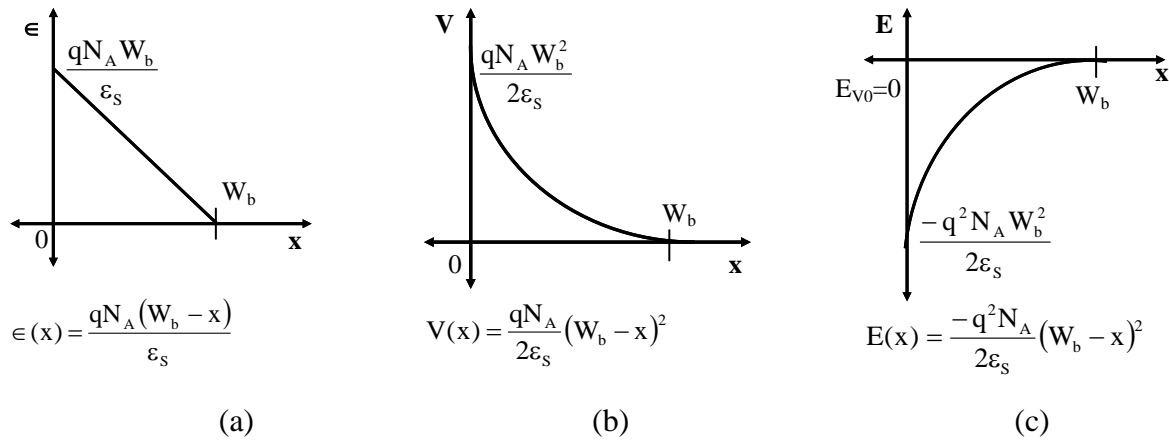


FIG. 2.15. Barreira Schottky: a) campo elétrico; b) potencial elétrico e c) energia

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Analisando a dependência de W_b com N_A nota-se que o aumento da dopagem do CdTe causa uma diminuição da largura da barreira Schottky (FENG *et al*, 2007). Entretanto, foi verificado que para alterar a largura da barreira Schottky de modo a aumentar de forma mínima a probabilidade de travessia dos portadores de carga, seria necessário elevar a dopagem do CdTe de 10^{14} cm^{-3} para 10^{18} cm^{-3} (DEMTSU, 2006). Tal nível de dopagem no CdTe é muito difícil de ser obtido (DOBSON *et al*, 2000).

Alguns grupos de pesquisa realizaram modificações estruturais na camada superficial do CdTe nas proximidades da interface CdTe/metálico, a fim de diminuir a resistência de contato (R_C); entretanto, tais modificações reduziram R_C até um valor mínimo de $1,0 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Como o valor máximo de R_C para que a célula solar opere de forma eficiente é de $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$, essa linha de ação se mostrou insatisfatória (RIOUX *et al*, 1993).

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

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

Alguns materiais foram estudados com essa finalidade, tais como o telureto de mercúrio (HgTe) e o telureto de chumbo (PbTe), mas sem resultados satisfatórios. A razão disso é o fato destes materiais serem naturalmente degenerados (nível de dopagem maior do que

10^{20} cm^{-3}) o que resulta em uma instabilidade da célula. Materiais como o Pb e Hg possuem alto nível de toxicidade, o que aumenta o custo de produção de células solares devido aos cuidados ambientais (GESSERT *et al*, 2007). Um material que tem mostrado resultados satisfatórios é o telureto de zinco (ZnTe), que será discutido a seguir (GESSERT *et al*, 2007).

2.5 CÉLULA SOLAR DE CdS/CdTe/ZnTe

O telureto de zinco é normalmente um semiconductor tipo P com uma banda proibida de aproximadamente 2,24 eV (RIOUX *et al*, 1993). O ZnTe pode ser depositado por várias técnicas como laser pulsado (GHOSH *et al*, 2012), ou por feixe de elétrons (BALU, *et al*, 2010), mas é do interesse desse trabalho depositá-lo por CSS (AQILI *et al*, 2012).

Por ser um semiconductor, o ZnTe também gera o efeito de barreira Schottky na interface com o metal do contato de fundo. Porém, a função trabalho do ZnTe ($\Phi_{\text{ZnTe}} = 5,03 \text{ eV}$) é menor do que a função trabalho do CdTe ($\Phi_{\text{CdTe}} = 5,33 \text{ eV}$) (SPÄTH *et al*, 2005), conforme mostrado na FIG. 2.16..

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

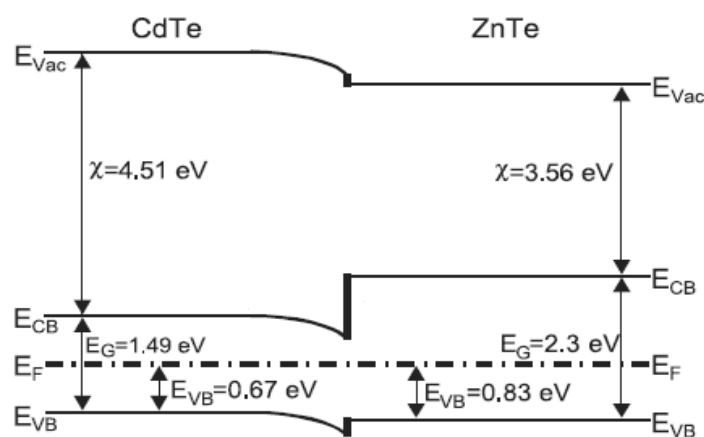


FIG. 2.16. Diagrama de energia da junção CdTe/ZnTe (SPÄTH *et al*, 2005)

A FIG. 2.17. mostra que parte dos portadores de carga são capazes de atravessar a barreira Schottky existente entre o ZnTe e o metal, mesmo sem possuírem energia suficiente para isso. Este efeito é conhecido como tunelamento ou efeito túnel (KURBATOV *et al*, 2013).

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

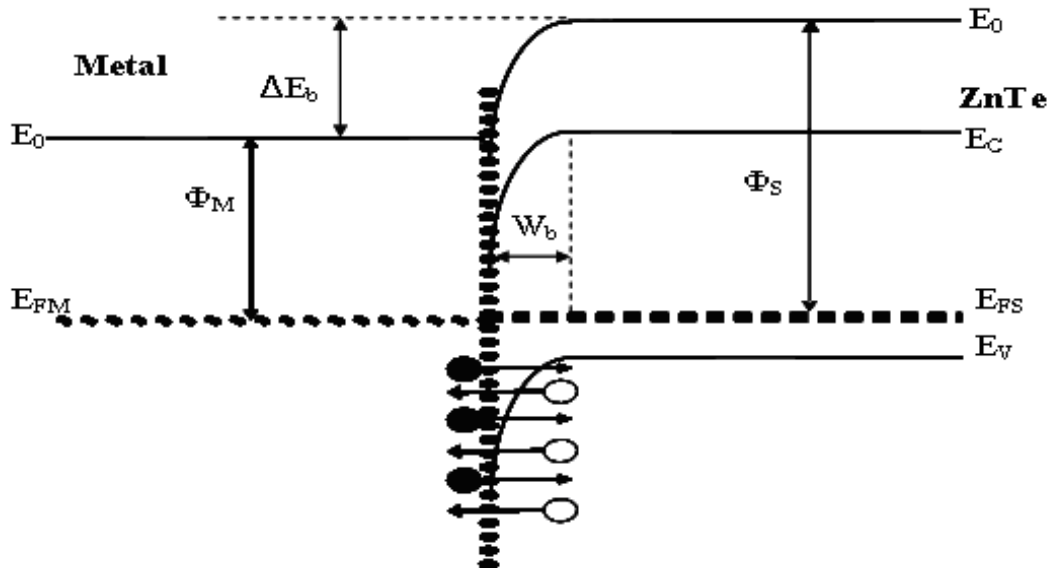


FIG. 2.17. Diagrama de bandas de energia da junção ZnTe/Metal

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

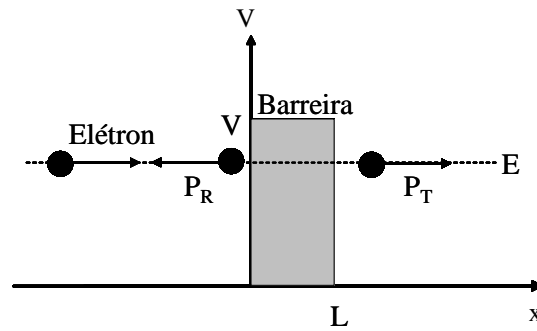


FIG. 2.18. Probabilidade de transmissão (P_T) ou reflexão (P_R) do elétron na barreira

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

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

onde L = Largura da barreira de potencial

V = Amplitude da barreira de potencial

E = Energia do elétron

h = Constante de Planck

m = Massa do elétron

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

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

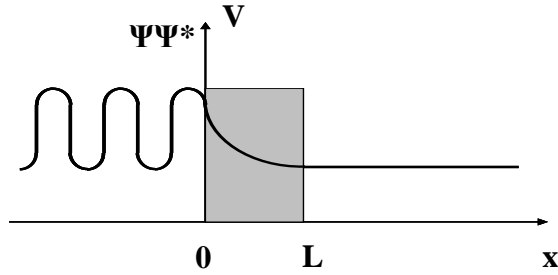


FIG. 2.19. Gráfico da Probabilidade do elétron atravessar a barreira de potencial

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

A FIG. 2.20. mostra o diagrama esquemático das bandas de energia do sistema CdTe/ZnTe/metal. Neste diagrama é possível perceber que a camada intermediária de ZnTe aumenta a densidade de corrente de elétrons que chegam na banda de valência do CdTe, aumentando a densidade de corrente de lacunas que chegam ao contato de fundo. Como consequência, ocorre uma diminuição da resistência de contato e aumento da eficiência da célula solar (RIOUX *et al*, 1993). O aumento do nível de energia na banda de condução na interface CdTe/ZnTe, faz com que o ZnTe atue como um refletor de elétrons, impedindo que os elétrons foto gerados sigam para o contato de fundo.

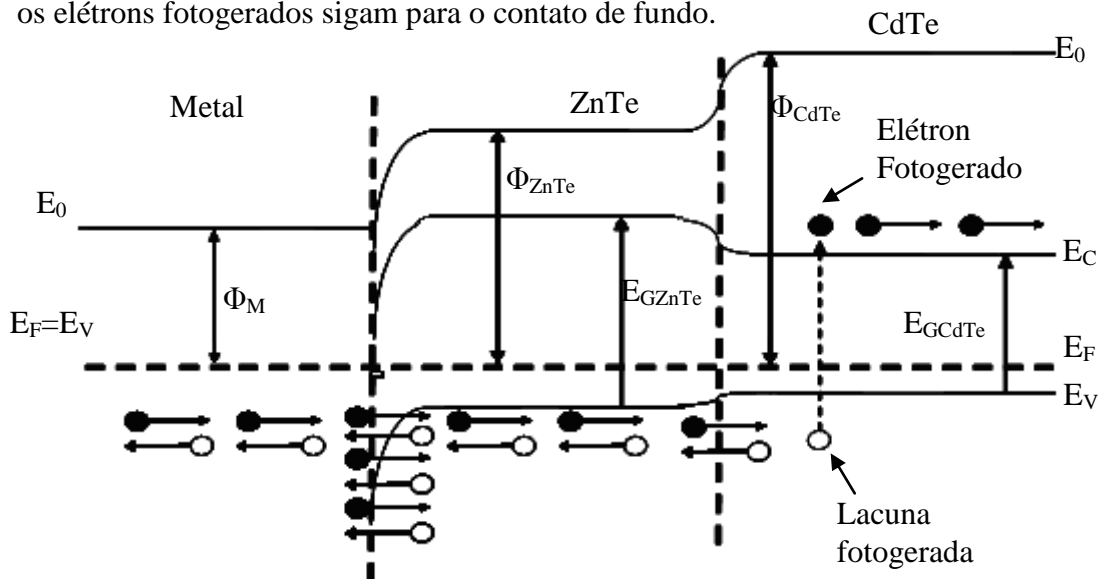


FIG. 2.20. Diagrama das bandas de energia da estrutura CdTe/ZnTe/metal

A FIG. 2.21 mostra o esquema de uma célula solar de CdS/CdTe/ZnTe. A camada de ZnTe tem espessura típica entre 200 nm e 500 nm (AMIN *et al*, 2007) e pode ser depositada por CSS (MAQSOOD *et al*, 2004), pulverização catódica, CVD, deposição eletroquímica (ISHIZAKI *et al*, 2004) entre outras técnicas. Neste trabalho, apenas a técnica de deposição CSS será abordada com detalhes.

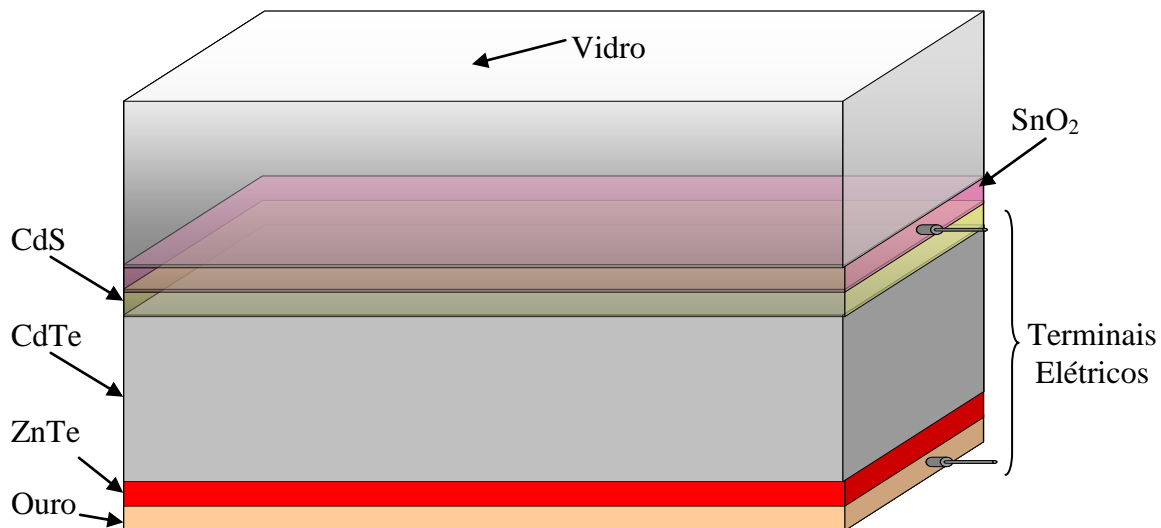


FIG. 2.21. Diagrama esquemático de uma célula solar de CdS/CdTe/ZnTe

2.6 DOPAGEM DO FILME FINO DE ZnTe

O filme de ZnTe como depositado possui alta resistividade ($>10^4 \Omega \cdot \text{cm}$) (AQILI *et al*, 2012)), o que afeta de forma negativa a eficiência da célula solar. Em virtude deste fato, alguns grupos de pesquisa vêm realizando estudos nos quais tratamentos térmicos, químicos ou termoquímicos pós-deposição são realizados com o objetivo de diminuir a resistência do ZnTe.

Um processo que tem se mostrado eficiente na diminuição da resistividade dos filmes finos de ZnTe é a dopagem.

Em 2005, o grupo de pesquisa da universidade de Alagappa, na Índia, usou um processo químico de eletrodeposição utilizando soluções de ZnSO₄, TeO₂ and CuSO₄, para produzir filmes de ZnTe dopados com cobre (JOHN *et al*, 2005). Os resultados obtidos por este grupo mostraram que diminuição da resistividade do ZnTe é obtida a partir da dopagem com átomos aceitadores adequados, tais como Cu, Ag e Au. A dopagem com cobre realizada pelo grupo de

trabalho conseguiu diminuir a resistividade do ZnTe de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ para $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$. Entretanto a dopagem com cobre torna o ZnTe degenerado apresentando uma concentração de portadores da ordem de $10^{20} / \text{cm}^3$, o que não é desejado na utilização em células solares de CdS/CdTe, pois o cobre poderia se difundir para a camada de CdTe, prejudicando o funcionamento da célula.

Em 2008, o grupo de pesquisa da universidade de tecnologia de Darmstadt, na Alemanha, usou epitaxia por feixe molecular para produzir filmes de ZnTe dopados com antimônio. Este grupo obteve filmes de ZnTe:Sb com resistividade de $0,03 \Omega \cdot \text{cm}$ e concentrações de buracos de $3 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$ (BARATI *et al*, 2009). Esses resultados mostram que além da diminuição da resistividade também houve o aumento da concentração de buracos, uma vez que o valor do filme de ZnTe não dopado é da ordem de $10^{15} / \text{cm}^3$ (BOSE *et al*, 2005).

Em 2008, o grupo de pesquisa da universidade de Rajshahi, em Bangladesh, usou a técnica de deposição por feixe de elétrons para produzir filmes de ZnTe dopados com vanádio (HOSSAIN *et al*, 2008). Este trabalho conseguiu obter filmes com resistividade de $3 \Omega \cdot \text{cm}$.

Em 2011, o grupo de pesquisa do instituto avançado de ciência e tecnologia da Coreia, usou a técnica de sublimação em espaço reduzido para produzir filmes de ZnTe dopados com sódio (PARK *et al*, 2011). Este trabalho conseguiu obter filmes com resistividade de $1 \Omega \cdot \text{cm}$ e concentração de buraco da ordem de $10^{17} / \text{cm}^3$.

Nesta tese foi usada a dopagem por prata utilizada na pesquisa de Aqili (AQILI *et al*, 2002). Segundo este trabalho, a prata presente na solução de AgNO_3 , pode ser incorporada ao filme de ZnTe por troca iônica através de três mecanismos.

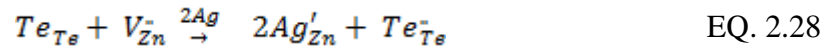
A primeira possibilidade consiste na substituição do átomo zinco por dois íons de prata, através da reação $\text{Zn} + 2(\text{Ag}^+ + \text{e}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e} + 2(\text{Ag})$.

A segunda possibilidade é a incorporação dos átomos de prata em espaços intersticiais do filme.

A terceira possibilidade consiste na combinação de átomos de prata com átomos livres de telúrio, formando Ag_2Te , através da reação $2(\text{Ag}^+) + \text{Te}^{-2} \rightarrow \text{Ag}_2\text{Te}$.

A equação da terceira possibilidade pode ser representada usando a notação de defeitos desenvolvida por Kroger e Vink (MENEZES, 2001). Segundo esta notação um defeito pode ser descrito em três partes: o corpo principal identifica se o defeito é uma vacância (V) ou um íon (Ag ou Te por exemplo); o índice subscrito representa o sítio ocupado pelo defeito (posição normal do átomo na rede ou intersticial); e, finalmente, o índice sobrescrito indica a carga efetiva do defeito em relação ao cristal perfeito. Neste último caso, (.) representa uma

carga efetiva positiva: enquanto, (') representa uma carga efetiva negativa; e (x) pode ser empregado para indicar neutralidade. Uma vez que a neutralidade de cargas do sistema telúrio + vacâncias ($Te + V^{-2}$) pode ser obtida com a inserção de dois átomos de prata no lugar das vacâncias geradas pela falta de Zinco, podemos representar $2(Ag^+) + Te^{-2} \rightarrow Ag_2Te$, por:



Estes processos são possíveis porque a prata é um metal do grupo I, enquanto o zinco pertence ao grupo II. Além disso, os raios atômicos da prata e do zinco têm valores próximos (144 pm e 134 pm, respectivamente), permitindo a troca de posições sem significativas distorções da rede.

2.7 SUBLIMAÇÃO EM ESPAÇO REDUZIDO-CSS

2.7.1 DEFINIÇÕES E PARÂMETROS

A técnica de sublimação em espaço reduzido (CSS) é um processo de deposição física a vapor (Physical Vapor Deposition-PVD) utilizado para deposição de vários tipos de materiais, como CdS, ZnTe (HUANG *et al*,2012), ZnO, ZnSe, CdSe, CdTe (MAJOR *et al*,2011), GaP, GaAs, InP, ZnS, ZnSe, entre outros.

A técnica consiste em aquecer a fonte até que o material presente seja sublimado e transportado por difusão até o substrato, localizado a poucos milímetros de distância. Como o substrato é aquecido até uma temperatura alta, mas menor do que a temperatura de sublimação do material, o vapor do material fonte que o atinge se ressublima, formando o filme (BONNET, 2000). Para homogeneizar a temperatura em todo o material, tanto a fonte quanto o substrato são colocados em contato com blocos de grafite separados por espaçadores de quartzo de alguns mm de espessura.

A medida das temperaturas dos blocos é feita com uso de termopares. O aquecimento dos blocos geralmente é feito por radiação infravermelha usando lâmpadas halógenas que iluminam os blocos independentemente. Esse controle seletivo de iluminação permite obter

uma diferença de temperatura ΔT entre a fonte e o substrato que pode chegar até 250°C. A FIG. 2.22 mostra o diagrama de um sistema de deposição por CSS.

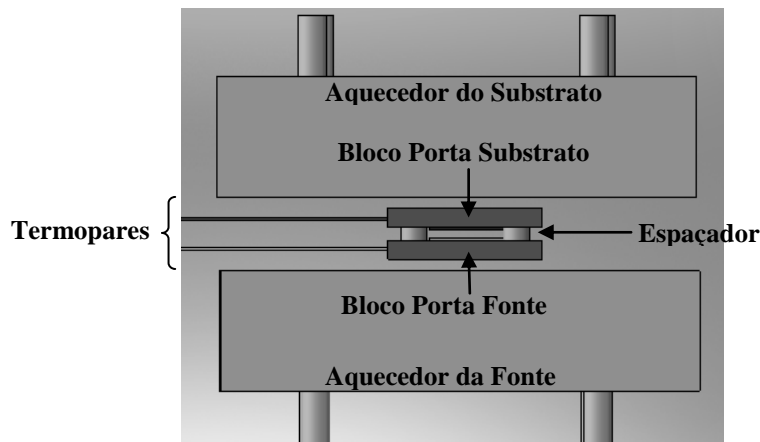


FIG. 2.22. Diagrama de sistema de deposição por CSS

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

- Distância entre a fonte e o substrato (D)
- Pressão do sistema (P)
- Tempo de deposição (t)
- Temperaturas da fonte e do substrato (T_F e T_S , respectivamente);
- Diferença entre a temperatura da fonte e a temperatura do substrato (ΔT)
- Tipos de gases presentes durante a deposição (O_2 , H_2 , N_2 , He , Ar)

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

A temperatura de substrato tem grande efeito no tamanho de grão de filmes finos policristalinos produzidos por CSS. Filmes finos de ZnTe, por exemplo, podem apresentar

tamanho de grão variando entre 25 Å, quando a temperatura de substrato durante a deposição é de aproximadamente 150°C, até 400 Å quando esta temperatura é de aproximadamente 400°C, considerando que os demais parâmetros de deposição se mantenham constantes (Ali, 2005).

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

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

Considerando os fatores econômicos citados acima, a técnica de deposição por CSS apresenta vantagens industriais que justificam seu uso (ARAMOTO *et al*, 1997), como as seguintes:

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

As principais desvantagens do sistema de deposição por CSS são:

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

Os valores típicos dos parâmetros de deposição por CSS das camadas da célula solar de CdS/CdTe e dos filmes finos de ZnTe são mostrados na TAB. 2. :

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

Material	T _F (°C)	T _S (°C)	P (Torr)	t (min)	D (mm)	Atmosfera
CdS	650-770	480-600	10 ⁻² -100	2-15	0,5-20	O ₂ , H ₂ , He, Ar
CdTe	550-750	375-650	10 ⁻² -100	4	0,2-10	O ₂ , He, Ar
ZnTe	600-700	300-600	10 ⁻² -5	1-10	2-8	He, Ar

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 FABRICAÇÃO DOS FILMES DE ZnTe POR CSS

3.1.1 SUBSTRATO

Os substratos utilizados nesta tese foram de vidro sodalime e de vidro sodalime/SnO₂ dopado com flúor (vidro/SnO₂:F), com 1 mm de espessura, adquirido na FlexiTec Eletrônica Orgânica.

Inicialmente os substratos foram cortados com ponta de diamante no tamanho desejado (10x15 mm²). Para realizar a limpeza dos substratos de vidro, foi seguido o seguinte procedimento:

- limpeza com pano limpo, umedecido com éter de petróleo;
- aquecimento em solução com 5% de detergente neutro até a início da fervura;
- banho ultra-sônico em água a temperatura ambiente por 20 minutos;
- três enxágues em água destilada aquecida a 50°Cs;
- aquecimento em água deionizada até início da fervura;
- secagem em estufa.

3.1.2 FONTE DE ZnTe

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

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

Para a obtenção da placa fonte, 2 g de ZnTe na forma de pó foram diluídos com propilenoglicol a fim de produzir uma pasta homogênea que foi posteriormente espalhada

uniformemente no bloco de grafite da fonte. O bloco com a pasta foi colocado em estufa a 100°C por 30 minutos para evaporar o solvente.

Após a secagem, o bloco com ZnTe foi levado ao sistema de CSS do Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia.(LFF-IME), conforme mostrado na FIG. 3.1.



FIG. 3.1. Equipamento para deposição de ZnTe por CSS.

Durante a deposição foi usado ZnTe em pó (99,999% de pureza), produzido pela Aldrich, como fonte para a deposição de um filme espesso em substrato de vidro. Os parâmetros de deposição usados para produzir o filme espesso foram :

- Temperatura da Fonte: 680°C
- Temperatura do Substrato: 380°C
- Pressão do sistema: 1 Torr
- Atmosfera: argônio
- Tempo de deposição: 1 hora
- Distância fonte-substrato: 2 mm

Com estes parâmetros foi obtido um filme espesso de ZnTe com dimensões de 5,5 cm X 5,5 cm X 12,0 µm.

3.1.3 PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO

A FIG. 3.2. mostra o perfil de temperatura utilizado nas deposições, onde T_F é a temperatura da fonte, T_S é a temperatura do substrato e T_A é a temperatura ambiente. Este perfil foi escolhido por sua simplicidade e adequação ao equipamento utilizado.

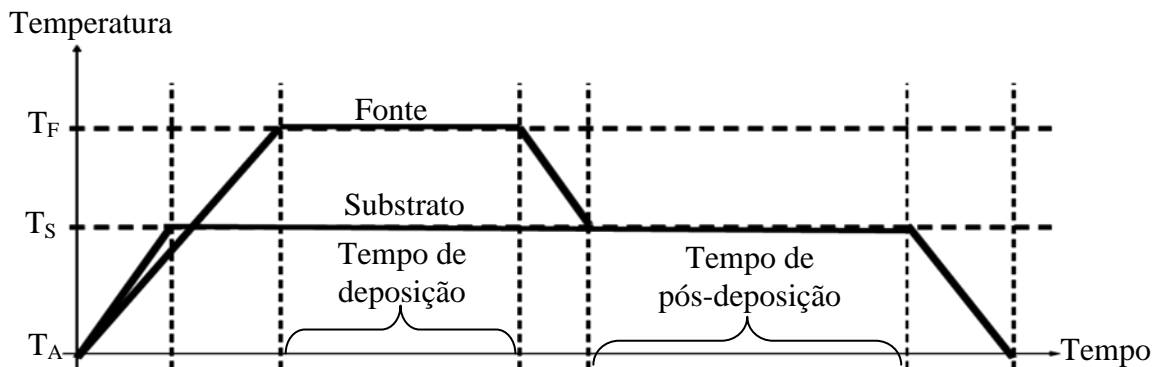


FIG. 3.2. Perfil de temperatura utilizado nas deposições

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

- Colocar a fonte de ZnTe (filme espesso) sobre o bloco de grafite da fonte;
- Colocar os espaçadores de quartzo sobre o filme espesso;
- Colocar a placa de aço com o padrão para medidas elétricas sobre os espaçadores (apenas em deposição sobre vidro);
- Colocar o substrato sobre a placa de aço (ou diretamente sobre os espaçadores de quartzo, no caso de deposição em outros filmes finos);
- Colocar o termopar do substrato no segundo bloco de grafite do substrato;
- Colocar o segundo bloco de grafite sobre o substrato;
- Colocar a campânula de pirex e selar o sistema;
- Bombear o sistema até a pressão base de 2×10^{-2} Torr;
- Introduzir argônio no sistema através da válvula agulha até a pressão de 1 Torr;
- Manter a pressão de 1 Torr por 1 minuto;
- Fechar a válvula agulha;
- Aguardar até que o sistema volte para a pressão de 2×10^{-2} Torr;

- Repetir os 4 procedimentos anteriores 3 vezes;
- Introduzir argônio no sistema através da válvula agulha;
- Aguardar que o sistema esteja na pressão de trabalho (1 Torr);
- Realizar as deposições em modo dinâmico, ou seja, o sistema é bombeado enquanto o argônio é admitido no sistema, mantendo a pressão do sistema em 1 Torr;
 - Acionar os aquecedores da fonte e do substrato através dos respectivos controladores;
 - Aguardar até que a fonte e o substrato estejam nas respectivas temperaturas de deposição (680°C e 380°C, respectivamente);
 - Aguardar o tempo desejado de deposição (3 min);
 - Aguardar o tempo desejado de pós-deposição (60 min);
 - Desligar os aquecedores através dos controladores;
 - Fechar a válvula agulha;
 - Aguardar até que o sistema esteja em temperatura ambiente;
 - Desligar a bomba e abrir a válvula de admissão de ar atmosférico;
 - Retirar os filmes depositados.

3.1.4 DOPAGEM

Com a finalidade de diminuir a resistividade da camada de ZnTe foi realizada a dopagem dos filmes com prata. O procedimento de dopagem consistiu em manter o filme imerso por alguns minutos em 250 ml de solução aquecida de água destilada contendo AgNO_3 não hidratado. Após este tempo o filme foi recolocado no equipamento de CSS para passar por tratamento térmico, a fim de obter a difusão da prata no filme.

Para estudar os efeitos dos parâmetros de dopagem na resistividade dos filmes de ZnTe foram realizadas dopagens variando a concentração da solução (C), o tempo de imersão (tI) e a temperatura de imersão (TI), mantendo o tempo de tratamento térmico (tT) e a temperatura de tratamento térmico (TT) constantes, conforme mostrado na TAB. 3.1, onde d é a espessura do filme, em nm.

TAB. 3.1. Parâmetros das dopagens realizadas

Parâmetro	Amostra	d(nm)	C(mg/l)	tI(min)	TI(°C)	tT(min)	TT(°C)
Concentração	ZC01	232	0,1	3	60	60	360
	ZC02	273	0,2	3	60	60	360
	ZC03	123	0,3	3	60	60	360
	ZC04	243	0,4	3	60	60	360
	ZC05	209	0,5	3	60	60	360
	ZC06	253	0,6	3	60	60	360
	ZC07	232	0,7	3	60	60	360
	ZC08	273	0,8	3	60	60	360
	ZC09	323	0,9	3	60	60	360
	ZC10	243	1,0	3	60	60	360
Tempo de imersão	ZI01	123	0,6	1	60	60	360
	ZI02	253	0,6	2	60	60	360
	ZI03	496	0,6	3	60	60	360
	ZI04	522	0,6	4	60	60	360
	ZI05	209	0,6	5	60	60	360
	ZI06	140	0,6	6	60	60	360
	ZI07	320	0,6	7	60	60	360
	ZI08	450	0,6	8	60	60	360
	ZI09	297	0,6	9	60	60	360
	ZI10	523	0,6	10	60	60	360
Temperatura de imersão	ZI40	240	0,6	6	40	60	360
	ZI50	320	0,6	6	50	60	360
	ZI60	348	0,6	6	60	60	360
	ZI70	236	0,6	6	70	60	360
	ZI80	283	0,6	6	80	60	360

Para realizar o tratamento térmico após a imersão, o filme foi colocado no equipamento de CSS, onde foi estabelecida a pressão de 1 Torr de argônio. Esperou-se até que a fonte e o substrato atingissem a mesma temperatura (temperatura de tratamento), sendo mantidos nesta temperatura pelo tempo de tratamento, ainda com pressão de sistema em 1 Torr de argônio.

Para estudar os efeitos do tratamento térmico na resistividade dos filmes de ZnTe foram realizados tratamentos variando o tempo de tratamento térmico (tT) e a temperatura de tratamento térmico (TT) e mantendo os parâmetros de imersão constantes. Com este procedimento foi montada a TAB. 3.2. A imersão foi realizada por 6 minutos em solução com

concentração 0,6g/L de AgNO₃ aquecida a 60°C, considerando os resultados obtidos após caracterização dos filmes produzidos na TAB. 3.1, conforme será discutido no capítulo 4.

TAB. 3.2. Parâmetros dos tratamentos térmicos realizados

Parâmetro	Amostra	d(nm)	C(mg/l)	tI(min)	TI(°C)	tT(min)	TT(°C)
Tempo de tratamento térmico	ZT20	430	0,6	6	60	20	360
	ZT40	565	0,6	6	60	40	360
	ZT60	428	0,6	6	60	60	360
	ZT80	471	0,6	6	60	80	360
	ZT100	613	0,6	6	60	100	360
	ZT120	570	0,6	6	60	120	360
Temperatura de tratamento térmico	ZT260	410	0,6	6	60	120	260
	ZT280	362	0,6	6	60	120	280
	ZT300	377	0,6	6	60	120	300
	ZT320	385	0,6	6	60	120	320
	ZT340	366	0,6	6	60	120	340
	ZT360	417	0,6	6	60	120	360
	ZT380	342	0,6	6	60	120	380

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ZnTe

3.2.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

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

Para determinação de tamanho de grão (TG), foi utilizado o método de interceptos. Este método consiste em utilizar uma grade, com espaçamento conhecido, disposta aleatoriamente sobre a micrografia em análise (MANNHEIMER, 2002). Quando da existência de vazios entre grãos, o tamanho de grão foi determinado através da EQ. 3.1 (PADILHA *et al*, 1985).

$$TG = \frac{2V_{ZnTe}}{(2N_{LZnTe/ZnTe} + N_{LZnTe/Vazio})} \quad EQ. 3.1$$

Na EQ. 3.1 V_{ZnTe} é a fração volumétrica de ZnTe no filme, determinada pelo método de pontos de grade, isto é, a razão do número de pontos dentro dos grãos do filme pelo número total de pontos da grade. Os termos do denominador da EQ. 3.1, $N_{LZnTe/ZnTe}$ e $N_{LZnTe/Vazio}$ são, respectivamente, os números de interseções de interfaces ZnTe/ZnTe e ZnTe/vazio com uma linha da grade escolhida como referência, divididos pelo comprimento da linha.

3.2.2 ANÁLISE QUÍMICA

Para realizar a análise qualitativa da composição dos filmes foi utilizada a técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) usando o acessório para este fim da marca NORAN, modelo 688A-1SSS, instalado no MEV do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME citado anteriormente.

3.2.3 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

Para analisar as propriedades ópticas dos filmes produzidos foi utilizada a técnica de espectrofotometria. As análises foram realizadas no espectrofotômetro de feixe duplo da marca Varian, modelo Cary 5000, do LFF-IME.

A partir da espessura (d), da transmitância do conjunto filme/substrato (Tr_{FS}), da transmitância do substrato sem o filme (Tr_S), da refletância do conjunto filme/substrato (Rf_{FS}) e da refletância do substrato sem o filme (Rf_S) é possível obter o coeficiente de absorção do filme (α_F) usando a EQ. 3.2 (CORTES *et al*, 2004):

$$\alpha_F = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{Tr_{FS}(1 - Rf_S)}{Tr_S(1 - Rf_{FS})} \right) \quad EQ. 3.2$$

Algumas considerações foram realizadas para obter o coeficiente de absorção do material a partir da EQ. 3.2.

Como mencionado anteriormente os substratos utilizados foram de vidro (sodalime). O vidro possui refletância muito baixa ($R_{FS} \rightarrow 0$) e transmitância muito alta ($T_{RS} \rightarrow 1$). O conjunto vidro/ZnTe também possui refletância muito baixa ($R_{FS} \rightarrow 0$). Levando em conta estas considerações a EQ. 3.2 pode ser simplificada para a EQ. 3.3.

$$\alpha_F = -\frac{1}{d} \ln(T_{r_{FS}}) \quad \text{EQ. 3.3}$$

O coeficiente de absorção de um material depende do comprimento de onda da radiação incidente e a energia ($E = h\nu$) necessária para que os elétrons realizem uma transição da banda de valência para a banda de condução também depende do comprimento de onda da luz incidente, logo é possível correlacionar α com E, segundo a EQ. 3.4, uma vez que o ZnTe é um semiconductor de transição direta, onde C é uma constante e E_g é a energia de banda proibida do material.

$$(\alpha \cdot E)^2 = C(E - E_g) \quad \text{EQ. 3.4}$$

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

3.2.4 MEDIDAS DE ESPESSURA

As espessuras dos filmes foram medidas através do perfilômetro da marca VEECO, modelo Dektak 150, de propriedade do LFF-IME, mostrado na FIG 3.3. Foi escolhida esta técnica de medida de espessura em virtude dos filmes não apresentarem franjas de interferência impossibilitando o uso da técnica de interferometria óptica.



FIG 3.3. Perfilômetro utilizado nas medidas de espessura.

3.2.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

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

As orientações preferenciais das amostras foram obtidas a partir dos coeficientes de textura (C_i), calculado pela EQ. 3.5.

$$C_i = \frac{\frac{I_i}{I_{0i}}}{\left(\frac{1}{Nr}\right) \sum \frac{I_i}{I_{0i}}} \quad \text{EQ. 3.5}$$

onde I_i = Intensidade do pico analisado presente no espectro;

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

N_r = Número de reflexões consideradas na análise.

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

Para obter o grau de orientação preferencial da amostra foi usada a EQ. 3.6.

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{\sum (C_i - 1)^2}{N_r}} \quad \text{EQ. 3.6}$$

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

3.2.6 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

A análise das propriedades elétricas dos filmes foi realizada pela técnica de efeito Hall utilizando quatro pontas para determinação de resistividade, resistividade de folha, coeficiente Hall, mobilidade, concentração superficial e concentração volumétrica dos portadores. Para esta análise foi usada uma máscara de aço inox, mostrado na FIG 3.4a, com a finalidade de produzir filmes de ZnTe depositados com o padrão, mostrado na FIG 3.4b, para serem caracterizados no sistema de medida Hall da marca BIORAD, de propriedade do LFF-IME, conforme mostrado na FIG 3.4c.

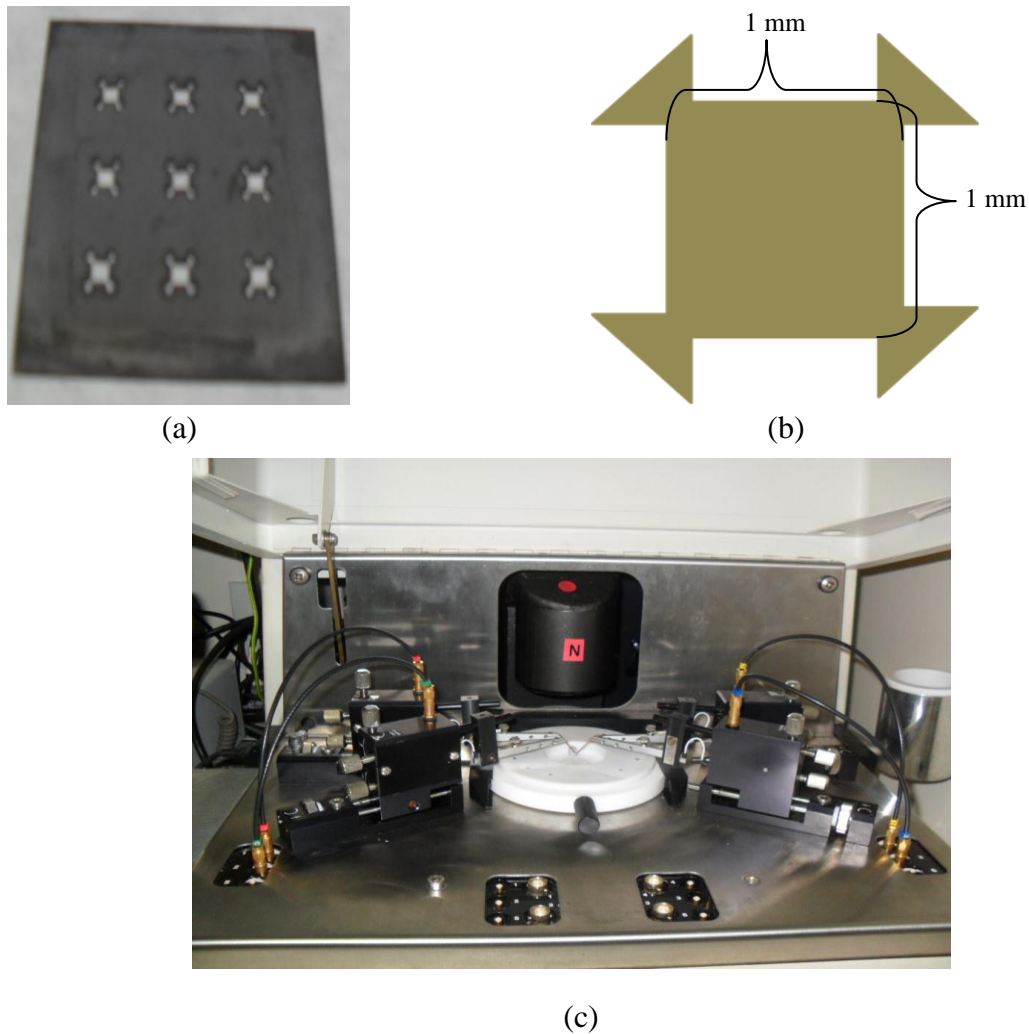


FIG 3.4. a) Máscara de aço inox; b) Padrão usado para medidas elétricas; c) Equipamento utilizado nas medidas elétricas por efeito Hall.

3.3 FABRICAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES DE CdS/CdTe/ZnTe

Após as caracterizações óptica, morfológica, estrutural e elétrica dos filmes de ZnTe:Ag foram produzidas estruturas para avaliar a influência da camada de ZnTe no contato ôhmico das células solares de CdS/CdTe. As estruturas produzidas foram:

- vidro/SnO₂:F/ZnTe /Ag
- vidro/ SnO₂:F /ZnTe:Ag /Ag
- vidro/ SnO₂:F /CdTe/ZnTe:Ag /Ag

- vidro/ SnO₂:F / ZnTe:Ag /CdTe/ZnTe:Ag /Ag
- vidro/ SnO₂:F /CdS/CdTe/Ag
- vidro/ SnO₂:F /CdS/CdTe/ZnTe:Ag/Ag

O procedimento de fabricação da célula ocorreu com a deposição da camada de CdS em substrato constituído de vidro/SnO₂:F, seguida da deposição da camada de CdTe, tratamento da camada de CdTe com CdCl₂, ataque nitrofosfórico (NP), deposição da camada de ZnTe e deposição do contato de fundo de cola prata (Ag) ou de pasta de grafite (C).

3.3.1 DEPOSIÇÃO DA CAMADA DE CdS

A deposição de CdS foi realizada em substrato de vidro sodalime/SnO₂ dopado com flúor (vidro/SnO₂:F), conforme especificados no item 3.1.1.

Foi usada a técnica de sublimação em espaço reduzido no sistema de CSS do Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia (LFF-IME), conforme mostrado na FIG 3.5.

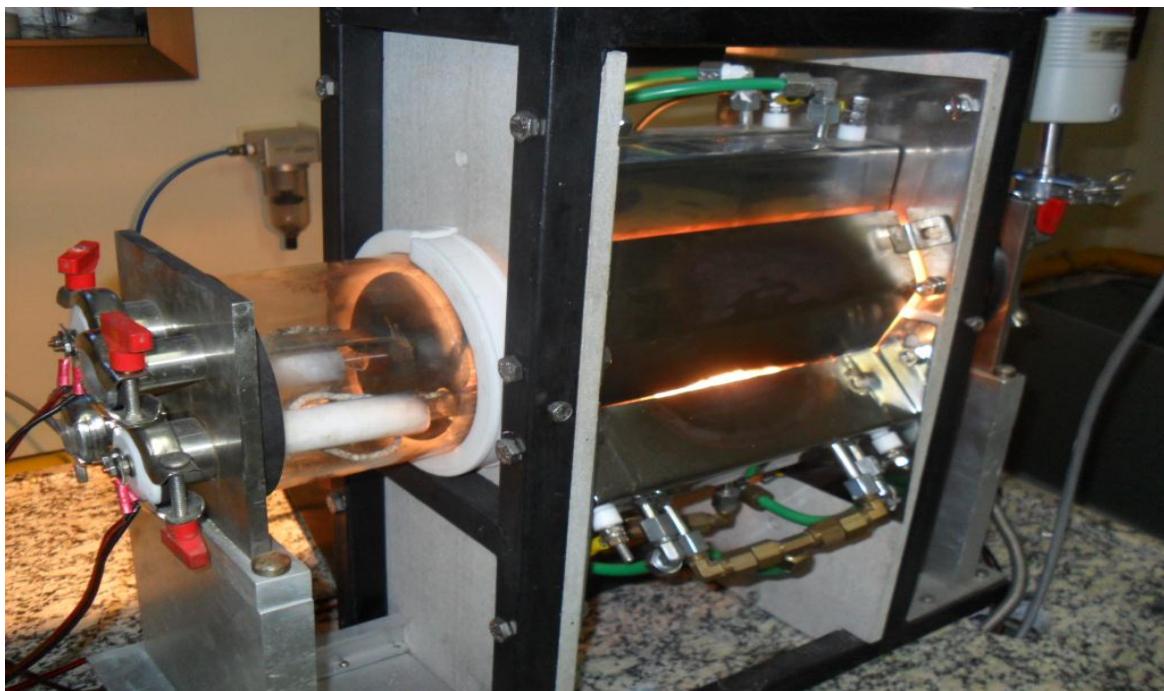


FIG 3.5. Equipamento para deposição de CdS, CdTe e tratamento com CdCl₂.

As temperaturas de fonte e de substrato usadas para a deposição de CdS foram de 660°C e 540°C, respectivamente, pressão do sistema de 1 Torr, tempo de deposição de 8 min, distância fonte-substrato de 2 mm e atmosfera de deposição constituída predominantemente de argônio. Como placa fonte foi utilizado um vidro de borossilicato recoberto por um filme de CdS de 100 µm de espessura, previamente depositado por CSS, no mesmo equipamento (CABOCLO, 2012).

3.3.2 DEPOSIÇÃO DA CAMADA DE CdTe

A deposição de CdTe foi realizada através da técnica de sublimação em espaço reduzido no mesmo equipamento citado no item 3.3.1. As temperaturas de fonte e de substrato foram de 610°C e 480°C, respectivamente, pressão do sistema de 1 Torr, tempo de deposição de 5 min, distância fonte-substrato de 2mm e atmosfera de deposição constituída predominantemente de argônio. Com estes parâmetros foram produzidos filmes de CdTe com espessura de aproximadamente 8 µm. Como placa fonte foi utilizado um vidro de borossilicato recoberto por um filme de CdTe de 300 µm de espessura, previamente depositado por CSS no mesmo equipamento (CABOCLO, 2012).

3.3.3 TRATAMENTO COM CdCl₂

Após a deposição do CdTe o conjunto vidro/SnO₂:F/CdS/CdTe foi recolocado no equipamento citado no item 3.3.1 juntamente com grãos de CdCl₂, conforme mostrado na FIG 3.6. Após tratamento térmico a 380°C, a uma pressão de aproximadamente 100 Torr de argônio, durante 30 minutos, o conjunto Vidro/SnO₂:F/CdS/CdTe foi limpo com água deionizada aquecida a 50°C (CABOCLO, 2012).



FIG 3.6. Grãos de CdCl_2 utilizados no tratamento da camada de CdTe

O tratamento com CdCl_2 é realizado em células solares de CdS/CdTe com a finalidade de promover o crescimento dos grãos e a passivação dos sítios de recombinação dos contornos de grãos.

3.3.4 ATAQUE NP

O ataque com solução aquosa de ácidos nítrico e ácido fosfórico (NP) foi realizado com o principal objetivo de remover óxidos superficiais formados durante o tratamento com CdCl_2 . Também foi verificado que este ataque afeta a topografia do filme de CdTe, conforme será discutido no item 6.7.

O conjunto vidro/ SnO_2 :F/CdS/CdTe foi colocado em solução contendo 1ml de HNO_3 (65%), 79ml de H_3PO_4 (85%) e 33ml de H_2O por 20 segundos, até que a superfície do filme de CdTe ficasse completamente coberta de bolhas. Em seguida o conjunto foi lavado com água deionizada e seco com jato de ar (CABOCLO, 2012).

3.3.5 DEPOSIÇÃO DA CAMADA DE ZnTe

Após o conjunto vidro/SnO₂:F/CdS/CdTe ser submetido ao ataque NP foi depositada uma camada de ZnTe, obtendo a estrutura vidro/SnO₂:F/CdS/CdTe/ZnTe. Embora a literatura estabeleça que a espessura da camada de ZnTe deva ser de aproximadamente 300 nm (AMIN *et al*, 2007), trabalhos anteriores (GONÇALVES, 2008) demonstraram que esta espessura não é suficiente para estabelecer uma cobertura contínua na camada de CdTe. Por esta razão foi realizada a medida da rugosidade aritmética da camada de CdTe e estabelecida uma espessura para a camada de ZnTe, capaz de proporcionar uma cobertura contínua.

A deposição foi realizada pela técnica de CSS, em equipamento mencionado no item 3.1.2. Para esta etapa foi usada temperatura de fonte de 680°C, temperatura de substrato de 380°C, pressão de 1 Torr de argônio, tempo de deposição de 10 minutos e distância fonte-substrato de 2 mm.

3.3.6 TRATAMENTO COM AgNO₃

Com a finalidade de diminuir a resistividade da camada de ZnTe na estrutura vidro/SnO₂:F/CdS/CdTe/ZnTe foi realizada a mesma dopagem com Ag através de imersão em solução de nitrato de prata (AgNO₃) seguida de tratamento térmico, usada em filmes finos de ZnTe, mencionada no item 3.1.4.

3.3.7 DEPOSIÇÃO DO CONTATO DE FUNDO

A última etapa da produção da célula solar consistiu na aplicação do contato de fundo sobre a última camada. Como contato de fundo foi aplicada cola prata, conforme mostrado no item 3.3. A obtenção do contato de fundo consistiu no uso de fita kaptom para limitar a área desejada para contato e aplicação do contato com pincel, seguida de procedimento de cura do contato.

O procedimento de cura do contato consistiu de 30 min em placa quente a 100°C para a cola prata e 30 min em placa quente a 100°C para a pasta de grafite.

3.4 MEDIDAS DE EFICIÊNCIA DAS CÉLULAS SOLARES

As medidas de eficiência quântica foram realizadas no LFF-IME em um sistema da marca PV Measurements, modelo QEx7.

Uma célula padrão de silício (com características conhecidas) foi exposta à iluminação de uma lâmpada halógena de 300 W com regulagem de potência através de uma fonte variável de tensão. Quando a corrente de curto circuito (I_{sc}) alcançava o valor de 127,3 mA (valor fornecido pelo fabricante) assumia-se que a intensidade da radiação era de 1 kW/m², que consiste no valor padrão para a densidade de potência da radiação solar.

As curvas I x V das células solares produzidas nesse trabalho foram obtidas conectando-se as células ao equipamento mostrado na FIG. 3.7.

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



FIG 3.7. Equipamento usado para medidas $J \times V$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 FILMES DE ZnTe

4.1.1 FILMES OBTIDOS

As deposição de ZnTe foram realizadas por CSS com temperatura de fonte de 680°C, temperatura de substrato de 380°C, tempo de deposição de 3 minutos e pressão de 1 Torr em atmosfera de argônio, obtendo-se filmes com espessura variando entre 123nm e 613nm. Estes parâmetros foram escolhidos por terem sido os melhores resultados obtidos em trabalhos realizados anteriormente (GONÇALVES, 2008). O padrão geométrico usado na deposição foi escolhido para realizar as medidas de efeito Hall, conforme mencionado no item 3.2.6.

4.1.2 ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE PORTADORES DOS FILMES FINOS DE ZnTe DOPADOS COM PRATA.

Para a análise da concentração de portadores livres no filme em função da concentração da solução AgNO_3 foram utilizadas amostras de uma mesma deposição de ZnTe para as concentrações na faixa de 0,1 a 0,9 g/L, pois como mostrado na FIG. 3.4, a máscara possibilita acondicionar apenas 9 (nove) substratos. O filme imerso na solução com concentração de 1g/L foi depositado em outra batelada, mas nas mesmas condições experimentais que a anterior.

Todos os filmes foram imersos por 3 minutos em solução de AgNO_3 aquecida a 60°C, seguido de tratamento térmico a 360°C por 1 hora. A FIG. 4.1 mostra a variação da concentração volumétrica de portadores majoritários nos filmes de ZnTe em função da concentração de AgNO_3 na solução. As linhas usadas nas curvas mostradas na FIG. 4.1

servem apenas para guiar a análise, não caracterizando nenhum tipo de ajuste matemático, exceto quando for especificado que a linha se trata de um ajuste matemático.

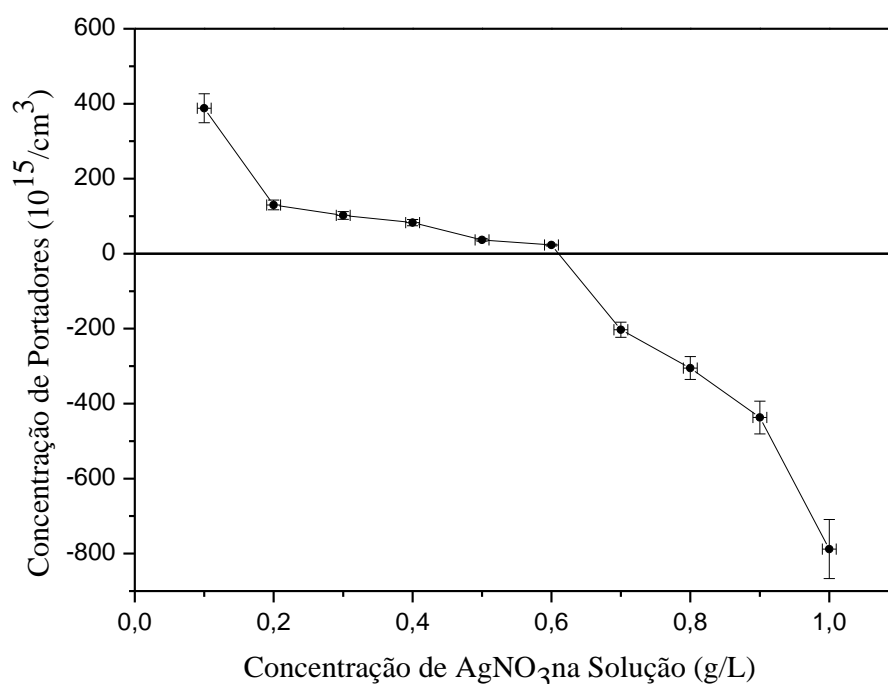


FIG. 4.1. Concentração volumétrica de portadores dos filmes de ZnTe em função da concentração de AgNO_3

É possível observar na FIG. 4.1 que a concentração de portadores majoritários (buracos) nos filmes de ZnTe diminui com o aumento da concentração da solução de AgNO_3 , alcançando um valor de $23 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ para a concentração de 0,6g/L, limiar da concentração da solução de AgNO_3 onde a concentração de portadores majoritários no filme de ZnTe muda de buracos para elétrons.

Este resultado se deve ao fato de que ao introduzir a prata, que é um metal do Grupo I da tabela periódica, no filme de ZnTe, que como depositado é um semiconductor tipo-P (com excesso de lacunas geradas a partir da ausência de átomos de zinco na rede do ZnTe (defeitos de Schottky), os átomos de prata ocupam os sítios onde deveriam haver átomos de zinco, diminuindo a concentração de portadores majoritários do filme. Entretanto, essa compensação não é total, pois o zinco tem dois elétrons de valência enquanto a prata tem um elétron de valência. Portanto, cada átomo de prata introduzido no ZnTe contribui com a diminuição de uma carga elétrica na concentração dos portadores majoritários (buracos). Esta situação perdura até a compensação de todas as lacunas de zinco.

A partir da FIG. 4.1 observa-se que para concentrações superiores a 0,6g/L de AgNO₃ a quantidade de prata introduzida no filme se torna tal que o número de elétrons inserido pela prata supera a quantidade de buracos e o filme se torna tipo-N, o que não é desejável para uso em células solares, onde se deseja movimentação de buracos entre o CdTe e o contato de fundo, (movimentação de elétrons para banda de valência) conforme comentado no item 2.3.5. Desta forma, apenas resultados obtidos com concentrações de AgNO₃ inferiores a 0,6 g/L foram considerados na discussão do trabalho.

Neste trabalho foram utilizadas soluções contendo AgNO₃ diluído em 250 mL de água deionizada. Uma vez que a massa molar da prata, do nitrogênio e do oxigênio valem 107,868 g/mol, 14,007 g/mol e 15,999 g/mol, respectivamente, a massa molar do AgNO₃ é de 169,873 g/mol. Como em um mol de quaisquer substâncias possui $6,02 \cdot 10^{23}$ átomos, foi possível determinar a quantidade de átomos de prata na solução. Por exemplo, para a solução com concentração de 0,1g/L foi usado 0,025g de AgNO₃, o que consiste em 0,016g de prata e, conseqüentemente, $8,859 \cdot 10^{19}$ átomos de prata na solução. Com este procedimento foi possível determinar a quantidade de prata contida na solução para todas as concentrações usadas neste trabalho, conforme mostrado na TAB. 4.1.

TAB. 4.1. Quantidade dos átomos de Ag

AgNO ₃ (g/L)	AgNO ₃ (g/250mL)	Ag (g)	Átomos de Ag
0,1	0,025	0,016	8,860E+19
0,2	0,050	0,032	1,772E+20
0,3	0,075	0,048	2,658E+20
0,4	0,100	0,064	3,544E+20
0,5	0,125	0,079	4,430E+20
0,6	0,150	0,095	5,316E+20
0,7	0,175	0,111	6,202E+20
0,8	0,200	0,127	7,088E+20
0,9	0,225	0,143	7,974E+20
1	0,250	0,159	8,860E+20

Através da FIG. 4.1 observa-se que a concentração de portadores majoritários presentes no filme de ZnTe é da ordem de $10^{15}/\text{cm}^3$. Como os filmes têm área de 1mm^2 e espessuras da ordem de 10^2 nm, o que consiste em um volume da ordem de 10^{-7}cm^3 , pôde-se determinar que os filmes possuem inicialmente uma quantidade concentração de portadores majoritários da ordem de 10^8 . Comparando essa ordem de grandeza (10^8) com a ordem de grandeza da

quantidade de átomos de prata presente na solução de AgNO_3 , mostrada pela TAB. 4.1 (10^{20} e 10^{21}), é possível concluir que na faixa de concentração de solução de AgNO_3 utilizada, há átomos de prata em quantidade suficiente para compensar todas as lacunas de zinco e ainda continuar fornecendo prata para o filme.

Para avaliar a influência do tempo de imersão na solução de AgNO_3 na concentração de portadores, foram imersos filmes de uma mesma deposição na solução com concentração de 0,6g/L de AgNO_3 aquecida a 60°C , seguido de tratamento térmico a 360°C por 1 hora.

A FIG. 4.2 mostra a variação da concentração de portadores dos filmes de ZnTe em função do tempo de imersão na solução de AgNO_3 .

Apenas os resultados para tempo de imersão até 6 minutos foram apresentados, pois todas as tentativas de manter os filmes em tempos de imersão superiores a 6 minutos resultaram em filmes danificados, apresentando grande descontinuidade. A descontinuidade observada pôde ter sido ocasionada por corrosão química ou descolamento dos filmes.

Analisando a FIG 4.2 observa-se que a concentração de portadores dos filmes de ZnTe diminui com o aumento do tempo de imersão na solução de AgNO_3 obtendo um valor mínimo de $1,46 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$, para um tempo de imersão de 6 minutos.

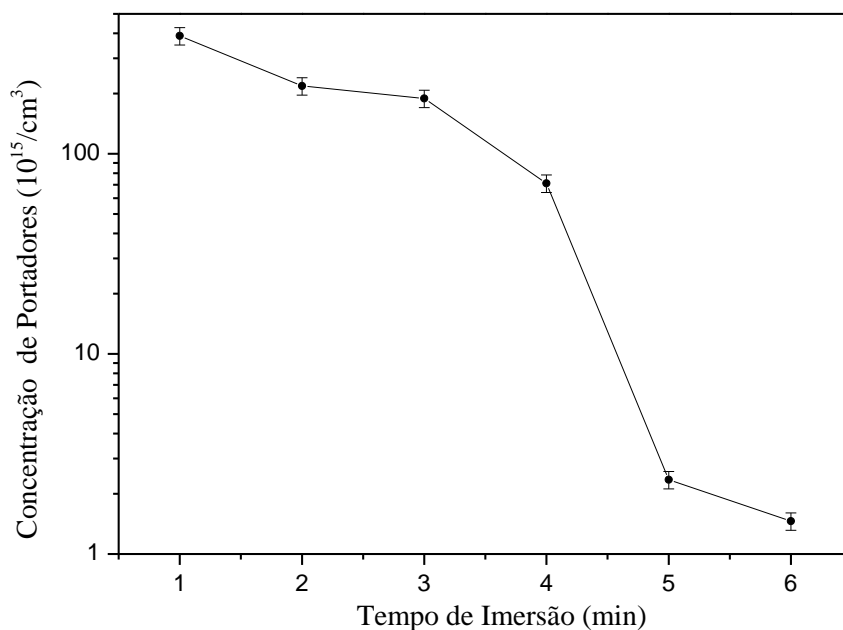


FIG. 4.2. Concentração de portadores dos filmes de ZnTe com o tempo de imersão na solução de AgNO_3

Este resultado se deve ao fato de que quanto maior o tempo de imersão, maior é a quantidade de prata fornecida ao filme e maior a quantidade de ligações de telúrio compensadas, que inicialmente contribuía para a concentração de buracos.

Para avaliar a influência da temperatura da solução de AgNO_3 na concentração de portadores, foram imersos filmes de uma mesma deposição na solução com concentração de 0,6g/L de AgNO_3 , por 6 minutos, seguido de tratamento térmico a 360°C por 1 hora.

A FIG. 4.3 mostra como a concentração de portadores dos filmes de ZnTe em função da temperatura da solução de AgNO_3 .

Para estas análises foram feitas variações de temperatura da solução de AgNO_3 de 30°C a 80°C , com variação de 10°C entre as medidas. Os filmes imersos em solução a 30°C não puderam ser medidos no equipamento utilizado. Por esta razão apenas resultados para temperatura de solução a partir de 40°C serão mostrados.

A confiabilidade da medida das propriedades elétricas do filme imerso em solução a 80°C pode ter sido comprometida, uma vez que esta temperatura (80°C) é próxima à temperatura de evaporação da água. Desta forma, parte da água da solução pode ter evaporado aumentando a concentração do nitrato de prata da mesma durante o tempo de imersão do filme.

É possível observar pela FIG. 4.3 que a concentração de portadores majoritário dos filmes de ZnTe diminui com o aumento da temperatura da solução de AgNO_3 tendo um valor de $2,12 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$ para a temperatura da solução de 60°C . Para a temperatura de solução de 70°C os portadores majoritários são elétrons e sua concentração é $1,23 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$.

Este resultado se deve ao fato de que quanto maior a temperatura da solução, maior a energia cinética dos átomos de prata, permitindo que estes alcancem camadas mais internas do filme.

Observa-se também na FIG 4.3 que entre 60°C e 70°C , a quantidade de prata no filme de ZnTe para torná-lo tipo N, assim como observado para concentrações de solução de AgNO_3 maiores do que 0,6g/L. Como mencionado anteriormente, apenas os valores para ZnTe tipo P.

Para avaliar a influência do tempo de tratamento térmico na concentração de portadores, foram imersos filmes de uma mesma deposição na solução com concentração de 0,6g/L de AgNO_3 , a 60°C , por 6 minutos, seguido de tratamento térmico a 360°C .

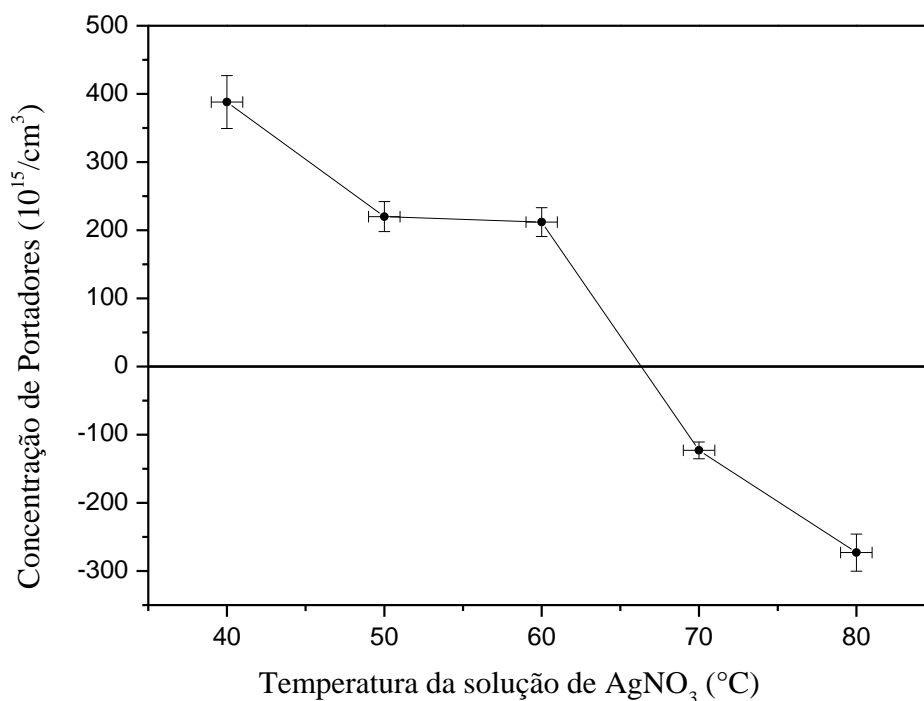


FIG. 4.3. Variação da concentração de portadores dos filmes de ZnTe em função da temperatura da solução de AgNO₃

A FIG. 4.4 mostra a variação da concentração de portadores nos filmes de ZnTe em função do tempo de tratamento térmico após a imersão em solução de AgNO₃.

É possível observar pela FIG.4.4 que a concentração de portadores nos filmes de ZnTe diminui com o aumento do tempo de tratamento térmico, obtendo um valor de $1,82 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$, para um tratamento térmico de 120 min.

Esta variação se deve ao fato de que quanto maior o tempo de tratamento térmico, maior a profundidade de penetração dos átomos de prata no filme, permitindo que mais vacâncias de zinco sejam compensadas pelos átomos da prata, diminuindo a concentração de buracos no filme de ZnTe.

Analisando a FIG. 4.4 se observa que a concentração de portadores tende a ficar constante para tempos de tratamentos térmicos superiores a 120 min. Este comportamento era esperado uma vez que nesse processo difusional utilizou uma fonte finita de material.

Para estimar o valor de concentração de portadores para grandes tempos de tratamentos térmicos, foi realizado um ajuste de decaimento exponencial de primeira ordem no gráfico da FIG 4.4, conforme mostrado na FIG 4.5.

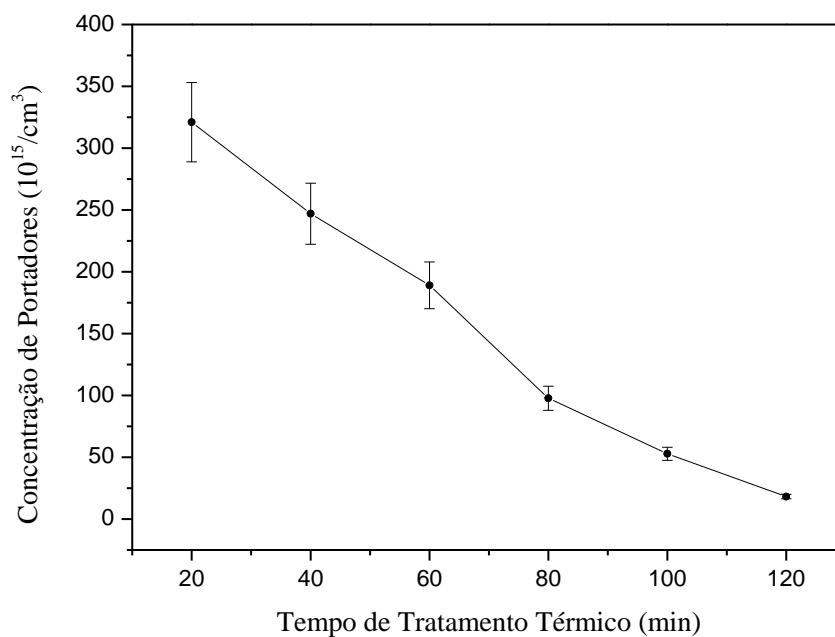


FIG. 4.4. Variação da concentração de portadores dos filmes de ZnTe em função do tempo de tratamento térmico

É possível observar pelo ajuste da curva na FIG.4.5 que a concentração de portadores dos filmes de ZnTe se manterá em $3,2 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ para tempos muito longos de tratamento térmico, confirmando que para um processo de difusão de fonte finita, ou seja, sem o fornecimento adicional de prata, o filme se manterá tipo P mesmo em grandes tempos de tratamento térmico.

Para avaliar a influência da temperatura de tratamento térmico na concentração de portadores, foram imersos filmes de uma mesma deposição por 6 minutos em solução com concentração de 0,6g/L de AgNO_3 , aquecida a 60°C , seguido de tratamento térmico por 120 minutos.

FIG. 4.6 mostra a variação da concentração de portadores dos filmes de ZnTe em função da temperatura de tratamento térmico após a imersão em solução de AgNO_3 .

Os filmes tratados em temperaturas inferiores a 240°C não apresentaram variação significativa dos valores da concentração de portadores majoritários em relação aos valores sem tratamento térmico, sendo desconsiderados, uma vez que sem o tratamento térmico os átomos de prata se encontram muito próximos à superfície.

Os filmes não foram tratados em temperaturas superiores a 380°C , pois esse trabalho tem como objetivo maior estudar a influência do ZnTe em células solares de CdS/CdTe.

Verificou-se em trabalhos anteriores (GONÇALVES, 2008), que a camada de CdTe sofre descolamento do substrato ao ser tratada em temperaturas próximas ou superiores a 400°C.

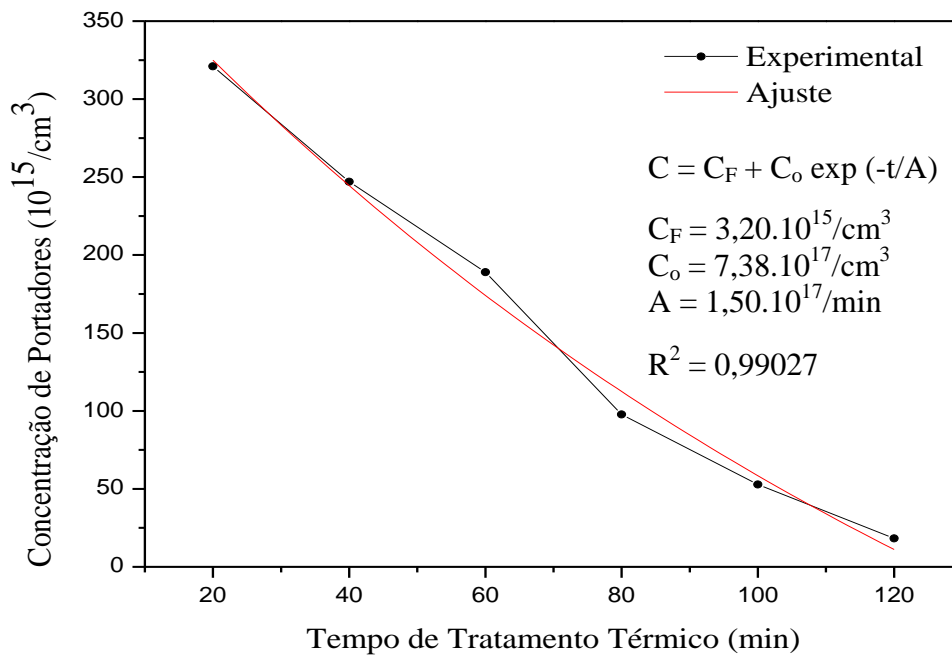


FIG. 4.5. Ajuste da variação da concentração de portadores dos filmes de ZnTe em função do tempo de tratamento térmico

É possível observar pela FIG.4.6 que a concentração de portadores dos filmes de ZnTe diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico, chegando a um valor de $189.10^{15}/\text{cm}^3$ para um tratamento térmico a 380°C.

Este resultado se deve ao fato de que quanto maior a temperatura de tratamento térmico maior a profundidade de penetração dos átomos de prata no filme, permitindo que mais lacunas de zinco sejam compensadas, diminuindo a concentração de buracos no filme.

Como nesse processo difusional a quantidade de prata no filme é finita, a concentração de portadores tenderá a um valor constante para grandes temperaturas de tratamento térmico.

Para estimar o valor de concentração para grandes temperaturas de tratamento térmico, foi realizado um ajuste de decaimento exponencial de primeira ordem no gráfico (curva em vermelho), conforme mostrado na FIG 4.6.

É possível observar pelo ajuste da curva na FIG.4.6 que a concentração de portadores dos filmes de ZnTe se manterá em $1,07.10^{17}/\text{cm}^3$ para temperaturas muito grandes de tratamento térmico.

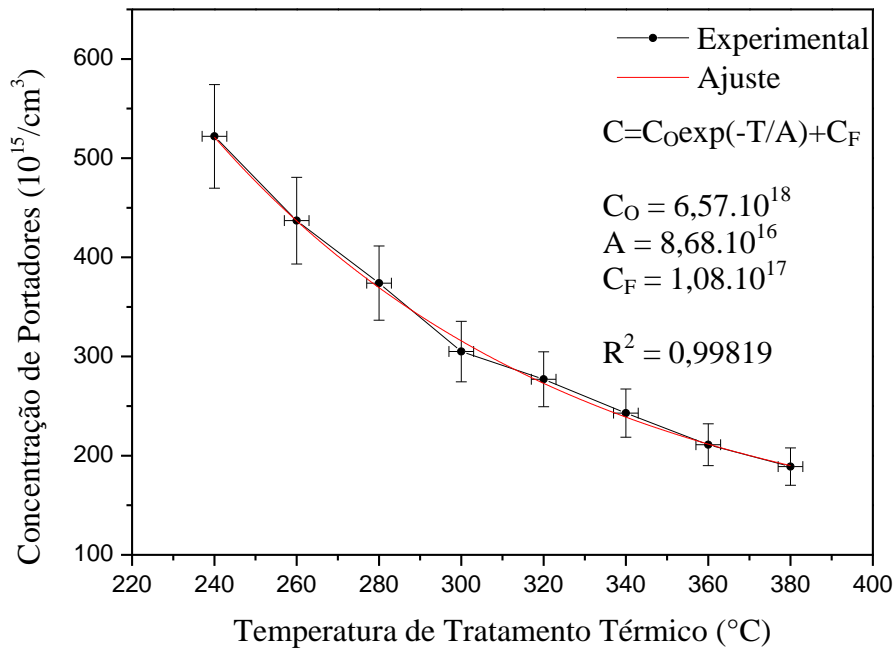


FIG. 4.6. Variação da concentração de portadores dos filmes de ZnTe em função da temperatura de tratamento térmico

4.1.3 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS FILMES DE ZnTe DOPADOS COM PRATA.

Sabe-se que as propriedades elétricas dos materiais estão correlacionadas através da seguinte equação:

$$\mu = \frac{1}{q N \rho}$$

onde μ é a mobilidade, q a carga e N a concentração do portador de carga e ρ é a resistividade do material.

Portanto, pode-se dizer que a variação da mobilidade dos portadores de carga será influenciada tanto pela concentração dos portadores como a resistividade do filme fino.

4.1.3.1 ANÁLISE DA MOBILIDADE DOS PORTADORES

A FIG. 4.7 mostra a influência da concentração da solução de AgNO_3 na mobilidade dos portadores dos filmes de ZnTe.

É possível observar pela FIG. 4.7 que a mobilidade dos portadores dos filmes de ZnTe aumenta com o aumento da concentração da solução de AgNO_3 obtendo um valor de $13,39 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ para a concentração de $0,6\text{g/L}$.

Este resultado se deve ao fato de que, ao diminuir a concentração de portadores positivos (buracos) do filme, o aumento da mobilidade dos mesmos na banda de valência é uma consequência esperada.

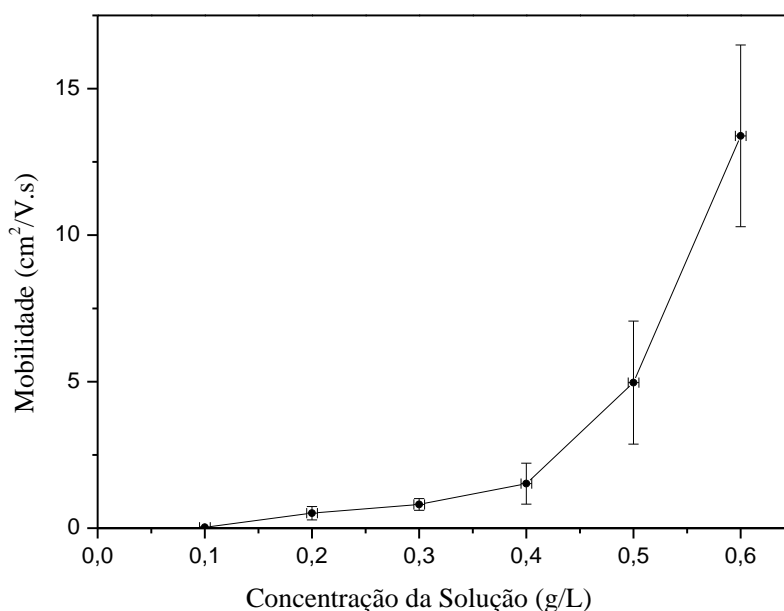


FIG. 4.7. Variação da mobilidade de portadores dos filmes de ZnTe com a concentração de AgNO_3

A FIG. 4.8 mostra a influência do tempo de imersão na mobilidade dos portadores majoritários dos filmes de ZnTe.

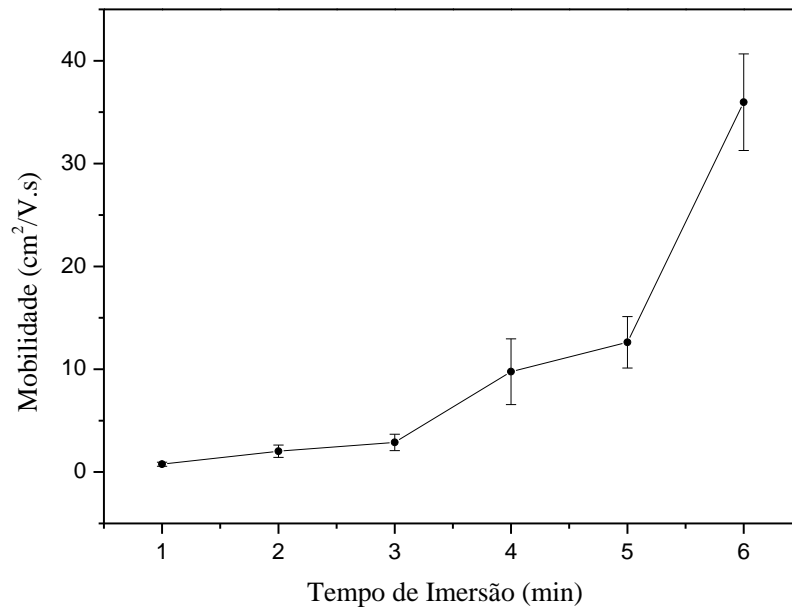


FIG. 4.8. Variação da mobilidade de portadores dos filmes de ZnTe com o tempo de imersão.

É possível observar pela FIG 4.8 que a mobilidade dos portadores dos filmes de ZnTe aumenta com o aumento do tempo de imersão na solução de AgNO_3 obtendo um valor de $35,97 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ para 6 minutos de imersão. Mais uma vez, ao diminuir a concentração de buracos há o aumento da mobilidade no filme.

A FIG. 4.9 mostra como a mobilidade dos portadores dos filmes de ZnTe é influenciada pela temperatura da solução de AgNO_3 .

É possível observar pela FIG.4.9 que a mobilidade dos portadores dos filmes de ZnTe aumenta com o aumento da temperatura da solução de AgNO_3 obtendo um valor de $12,7 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ para solução a 60°C .

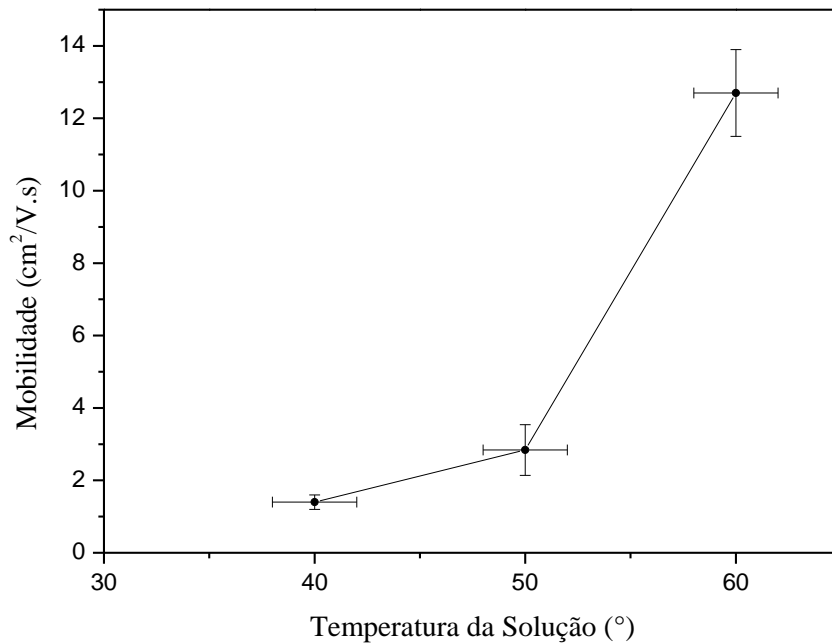


FIG. 4.9. Variação da mobilidade de portadores dos filmes de ZnTe com a temperatura da solução.

A FIG. 4.10 mostra como a mobilidade dos portadores dos filmes de ZnTe é influenciada pelo tempo de tratamento térmico após a imersão em solução de AgNO₃.

É possível observar pela FIG.4.10 que, uma vez que a concentração de portadores diminui, a mobilidade dos portadores dos filmes de ZnTe aumenta com o aumento do tempo de tratamento térmico, obtendo um valor máximo de 110,42 cm²/V.s, para um tratamento térmico de 120 min.

Embora o gráfico da FIG 4.10 tenha uma tendência a um crescimento exponencial, o tempo de tratamento térmico também pode promover o aumento da mobilidade dos portadores devido à aniquilação de outros defeitos no filme, e não apenas pela compensação das vacâncias de zinco. Isso porque, uma vez que a quantidade de prata no filme é constante e a concentração de portadores tende a um valor constante, a compensação de vacâncias de zinco deixa de ser o único processo a influenciar no aumento da mobilidade dos portadores no filme de forma significativa.

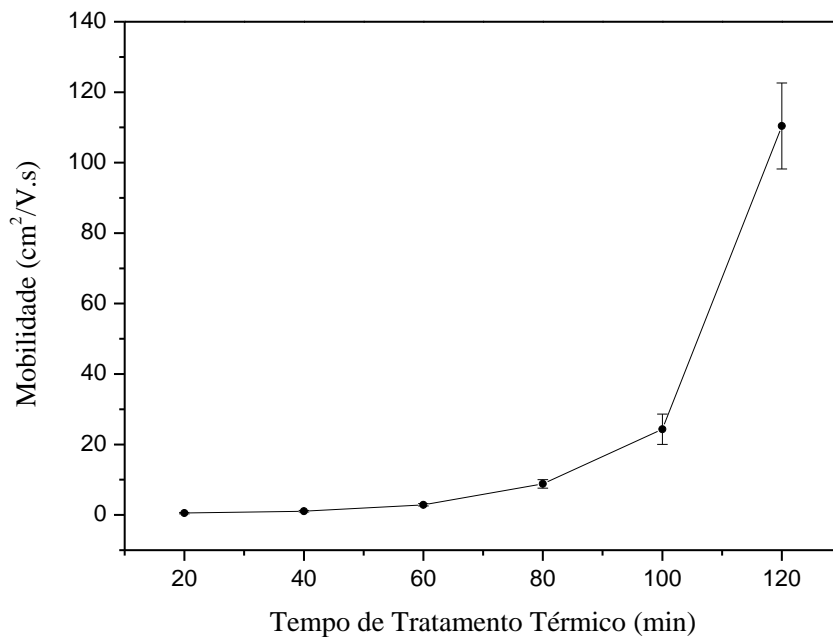


FIG. 4.10. Variação da mobilidade dos portadores dos filmes de ZnTe com o tempo de tratamento térmico.

A FIG. 4.11 mostra como a mobilidade dos portadores dos filmes de ZnTe é influenciada pela temperatura de tratamento térmico após a imersão em solução de AgNO_3 .

É possível observar pela FIG.4.11 que, uma vez que a concentração de portadores diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico, a mobilidade dos portadores dos filmes de ZnTe aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico, obtendo um valor máximo de $2,88 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, para um tratamento térmico a 380°C .

Embora o gráfico da FIG 4.11 tenha uma tendência a um crescimento exponencial, para temperaturas muito altas de tratamento térmico, a mobilidade dos portadores não é mais influenciada de forma significativa apenas pela compensação das vacâncias de zinco, mas sim por outros processos de diminuição de defeitos do filme, que são termicamente ativados.

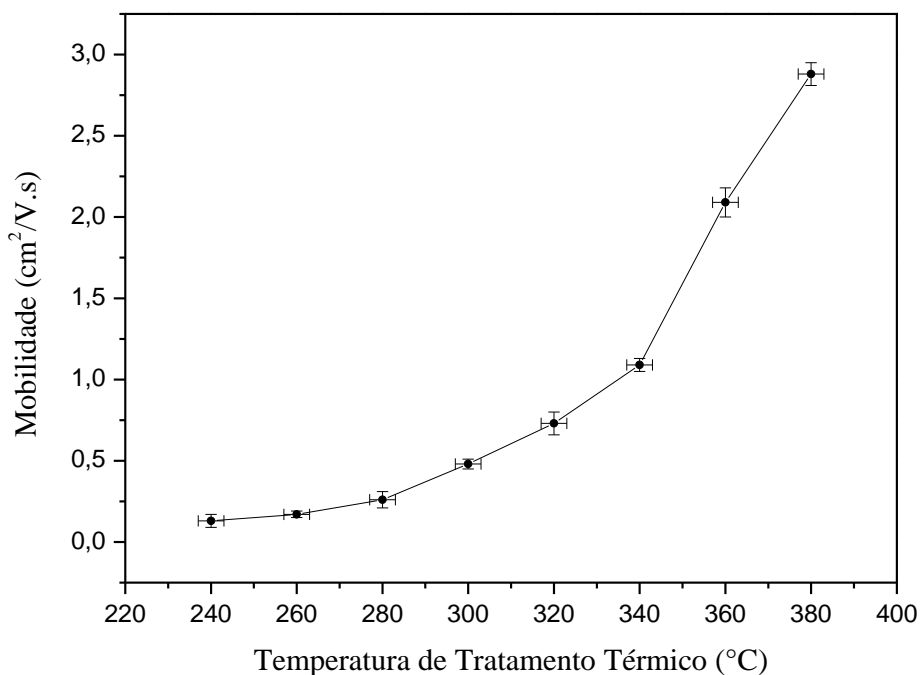


FIG. 4.11. Variação da mobilidade dos portadores dos filmes de ZnTe com a temperatura de tratamento térmico.

4.1.3.2 ANÁLISE DA RESISTIVIDADE E RESISTÊNCIA DE FOLHA

A FIG. 4.12 mostra a variação da resistividade dos filmes de ZnTe em função da concentração da solução de AgNO₃.

É possível observar pela FIG. 4.12 que a resistividade dos filmes de ZnTe diminui com o aumento da concentração da solução de AgNO₃ obtendo um valor de 20,3 Ω.cm para concentração de 0,6g/L.

Este resultado se deve ao fato de que a resistividade de um material é fruto da densidade de defeitos do mesmo. Portanto, a introdução da prata nos filmes de ZnTe diminui o número de lacunas de zinco (defeito Schottky), diminuindo a resistividade do filme. Portanto, todos os eventos que causarem a compensação de lacunas de zinco propiciarão a diminuição da resistividade do filme. A diminuição da resistividade deverá ser acentuada quando houver um processo térmico envolvido devido à aniquilação ou migração de outros defeitos para a superfície do filme.

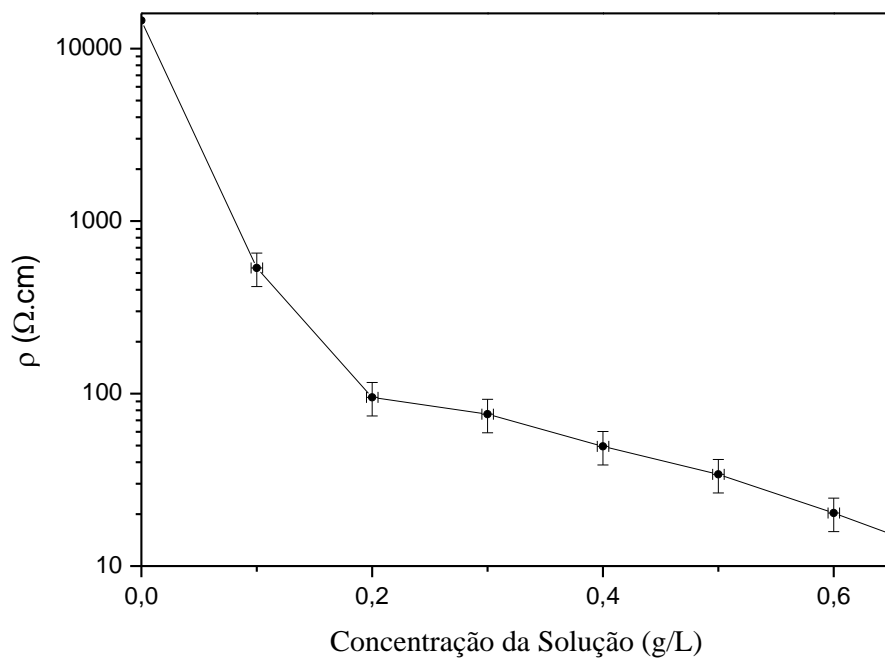


FIG. 4.12. Resistividade dos filmes de ZnTe com a concentração de AgNO₃

A FIG. 4.13 mostra a influência da concentração da solução de AgNO₃ na resistência de folha dos filmes de ZnTe.

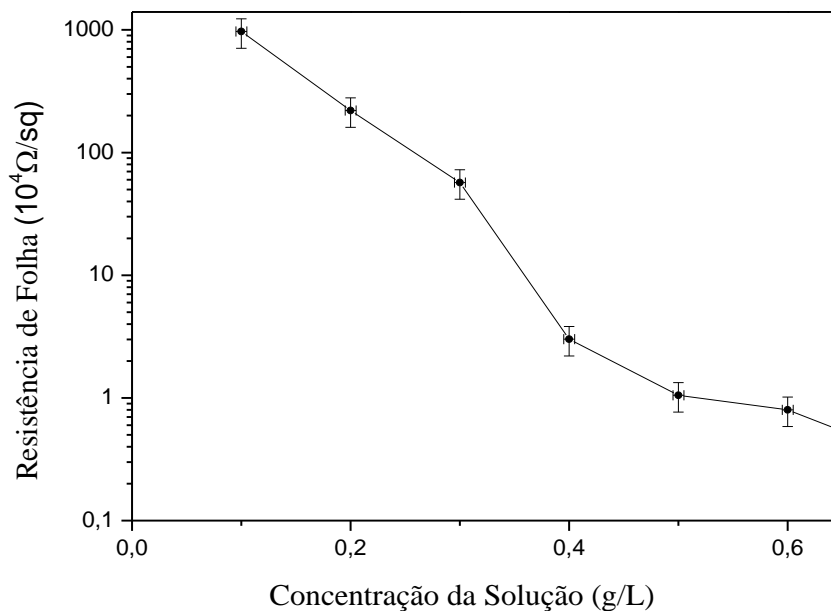


FIG. 4.13. Resistência de folha dos filmes de ZnTe com a concentração de AgNO₃

É possível observar pela FIG. 4.13 que a resistência de folha dos filmes de ZnTe diminui com o aumento da concentração da solução de AgNO_3 , obtendo um valor de $0,8 \cdot 10^4 \Omega/\text{sq}$ para concentração de 0,6g/L. Este resultado era esperado, uma vez que a resistência de folha é a resistividade do filme dividido pela sua espessura. Portanto, espera-se que em todas as análises o comportamento obtido para a resistência de folha seja igual ao da resistividade.

A FIG. 4.14 mostra a influência do tempo de imersão na solução de AgNO_3 na resistividade dos filmes de ZnTe.

É possível observar pela FIG 4.14 que a resistividade dos filmes de ZnTe diminui com o aumento do tempo de imersão na solução de AgNO_3 chegando a um valor de $1,19 \Omega.\text{cm}$ para uma imersão de 6 minutos. Este resultado era esperado, uma vez que o aumento do tempo de imersão fornece mais prata aos filmes, compensando as lacunas de zinco e diminuindo a concentração de portadores. Convém lembrar que tempos superiores há 6 minutos causam o descolamento ou ataque químico no filme.

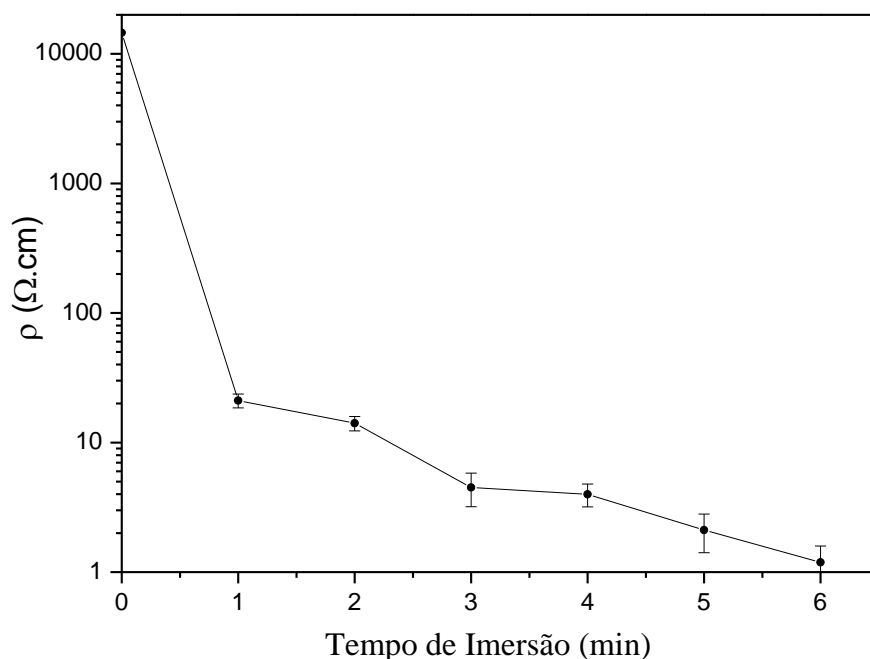


FIG. 4.14. Resistividade dos filmes de ZnTe com o tempo de imersão na solução de AgNO_3 .

A FIG. 4.15 mostra a influência do tempo de imersão na solução de AgNO_3 na resistência de folha dos filmes de ZnTe.

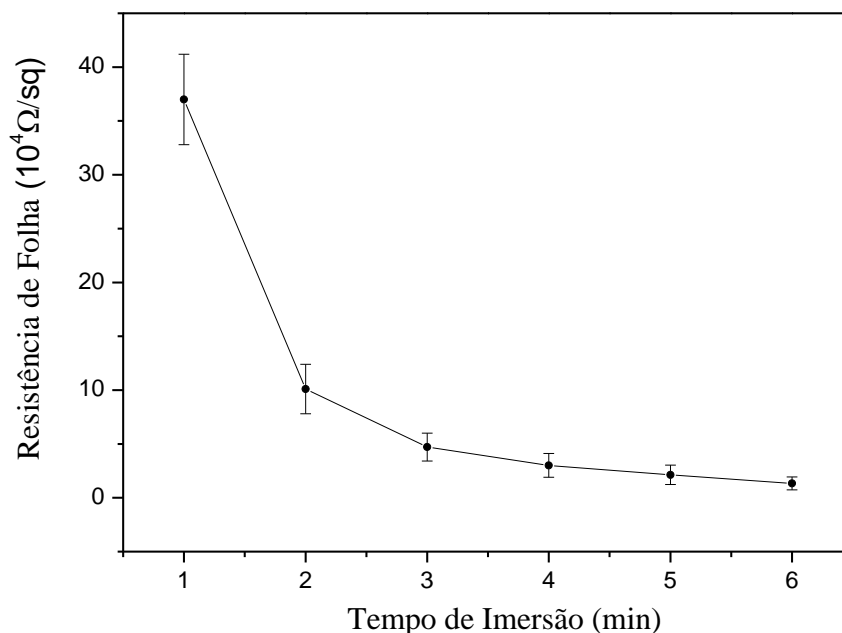


FIG. 4.15. Resistência de folha dos filmes de ZnTe com o tempo de imersão na solução de AgNO_3

A diminuição da resistência de folha com o aumento do tempo de imersão na solução de AgNO_3 era esperado, uma vez que esses valores são definidos como sendo os valores das resistividades divididos pelas respectivas espessuras.

A FIG. 4.16 mostra a influência da temperatura da solução de AgNO_3 na resistividade dos filmes de ZnTe.

É importante lembrar que apenas amostras imersas em soluções com temperaturas até 60°C foram consideradas pois continuaram sendo tipo P, enquanto amostras imersas em soluções com temperaturas de 70°C e 80°C se tornaram tipo N.

É possível observar pela FIG.4.16 que a resistividade dos filmes de ZnTe diminui com o aumento da temperatura da solução de AgNO_3 chegando a um valor de $2,3 \Omega\cdot\text{cm}$ para uma solução a 60°C .

A diminuição da resistividade dos filmes com o aumento da temperatura da solução de AgNO_3 foi consequência da diminuição da densidade de defeitos devida à ocupação das vacâncias de zinco por átomos de prata.

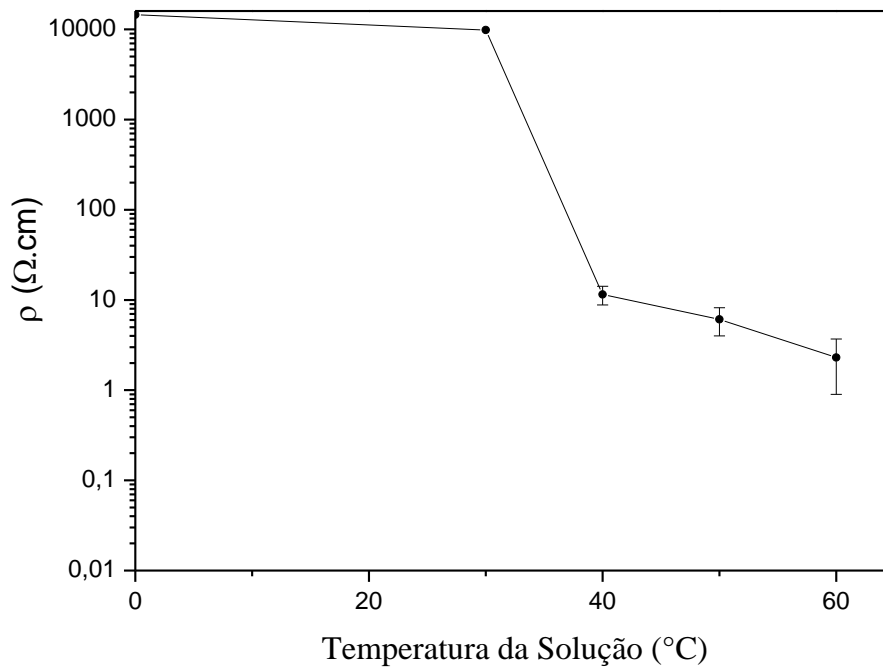


FIG. 4.16. Resistividade dos filmes de ZnTe com a temperatura da solução.

A FIG. 4.17 mostra a influência da temperatura da solução de AgNO_3 na resistência de folha dos filmes de ZnTe.

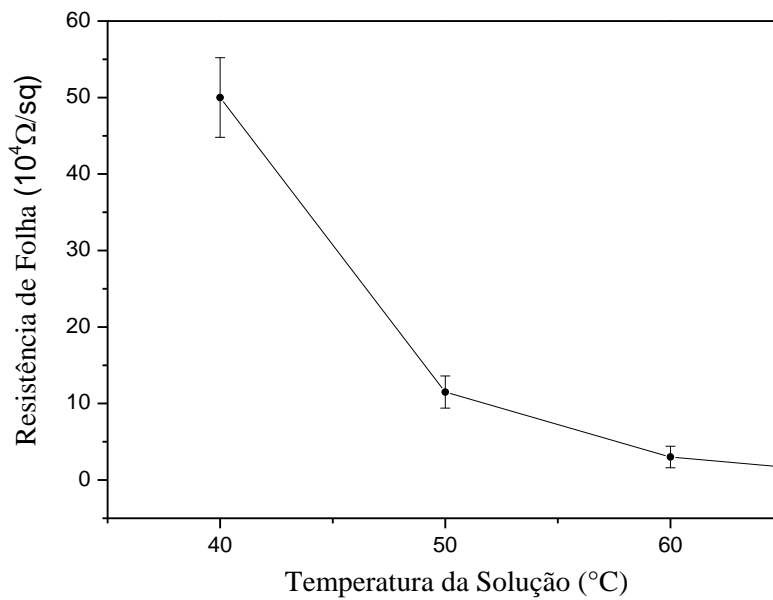


FIG. 4.17. Resistência de folha dos filmes de ZnTe com a temperatura da solução.

É possível observar pela FIG.4.17 que a resistência de folha dos filmes de ZnTe diminui com o aumento da temperatura da solução de AgNO_3 chegando a um valor mínimo de $3,01 \cdot 10^4 \Omega/\text{sq}$ para uma solução a 60°C .

A FIG. 4.18 mostra como a resistividade dos filmes de ZnTe é influenciada pelo tempo de tratamento térmico após a imersão em solução de AgNO_3 a 60°C , com concentração de $0,6\text{g/L}$.

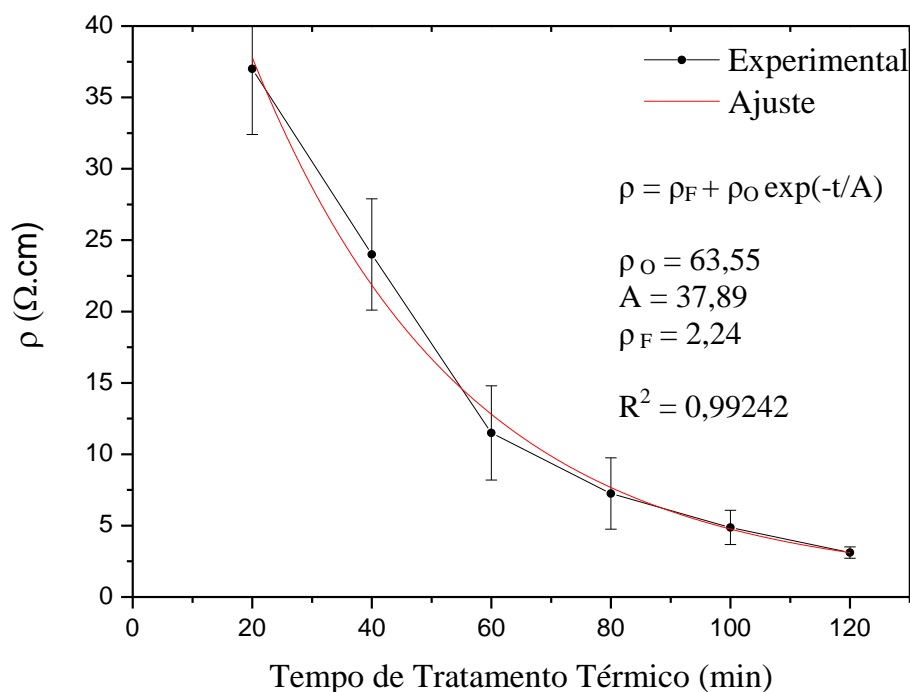


FIG. 4.18. Resistividade dos portadores dos filmes de ZnTe com o tempo de tratamento térmico.

É possível observar pela FIG.4.18 que, uma vez que a concentração de portadores diminui, a resistividade diminui com o aumento do tempo de tratamento térmico, obtendo um valor de $3,11 \Omega.\text{cm}$, para um tratamento térmico de 120 min.

Uma vez que o comportamento da resistividade em função do tempo de tratamento térmico visivelmente se aproxima a um decaimento exponencial, tendendo a um valor constante para um grande tempo de tratamento térmico, foi feito um ajuste de decaimento exponencial de primeira ordem (curva em vermelho) para obter este valor de resistividade, conforme também pode ser visto na FIG 4.18.

É possível observar pelo ajuste da curva na FIG.4.18 que a resistividade do filme de ZnTe se manterá em $2,24\Omega.\text{cm}$ para longos tempos de tratamento térmico. A partir dessa

observação pode-se depreender que em 120 minutos houve uma homogeneização da distribuição da prata disponível no filme.

A FIG. 4.19 mostra como a resistência de folha dos filmes de ZnTe é influenciada pelo tempo de tratamento térmico após a imersão em solução de AgNO_3 .

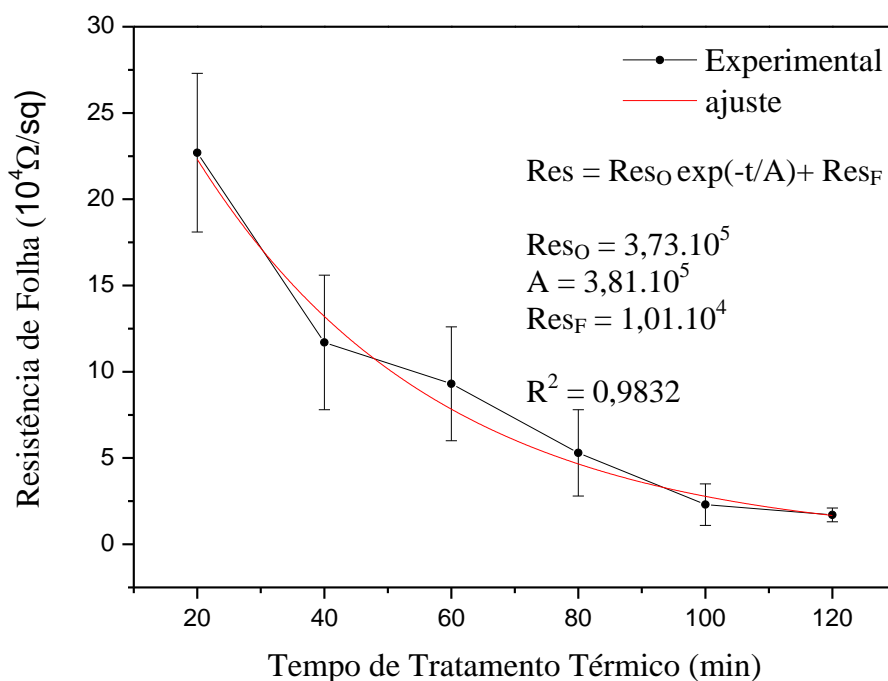


FIG. 4.19. Resistência de folha dos filmes de ZnTe com o tempo de tratamento térmico

Uma vez que o comportamento da resistência de folha em função do tempo de tratamento térmico se aproxima de um decaimento exponencial, tendendo a um valor constante para um grande tempo de tratamento térmico, foi feito um ajuste de decaimento exponencial de primeira ordem para obter este valor de resistência de folha, conforme também pode ser visto na FIG 4.19.

É possível observar pela FIG.4.19 que, uma vez que a concentração de portadores diminui, a resistividade do filme diminui, a resistência de folha também diminui com o aumento do tempo de tratamento térmico, obtendo um valor de $1,7 \cdot 10^4 \Omega/\text{sq}$, para um tratamento térmico de 120 min.

É possível observar pelo ajuste da curva na FIG.4.19 que a resistência de folha do filme de ZnTe se manterá em $1,01 \cdot 10^4 \Omega/\text{sq}$ para tempos muito grandes de tratamento térmico.

A FIG. 4.20 mostra a variação da resistividade dos filmes em função da temperatura de tratamento térmico realizado após a imersão do ZnTe na solução de AgNO_3 com concentração de 0,6 g/L, temperatura de 60°C por 6 minutos.

É possível observar pela FIG.4.20 que, uma vez que a concentração de portadores diminui, a resistividade dos filmes diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico, obtendo um valor mínimo de 11,5 $\Omega\cdot\text{cm}$, para um tratamento térmico a 380°C.

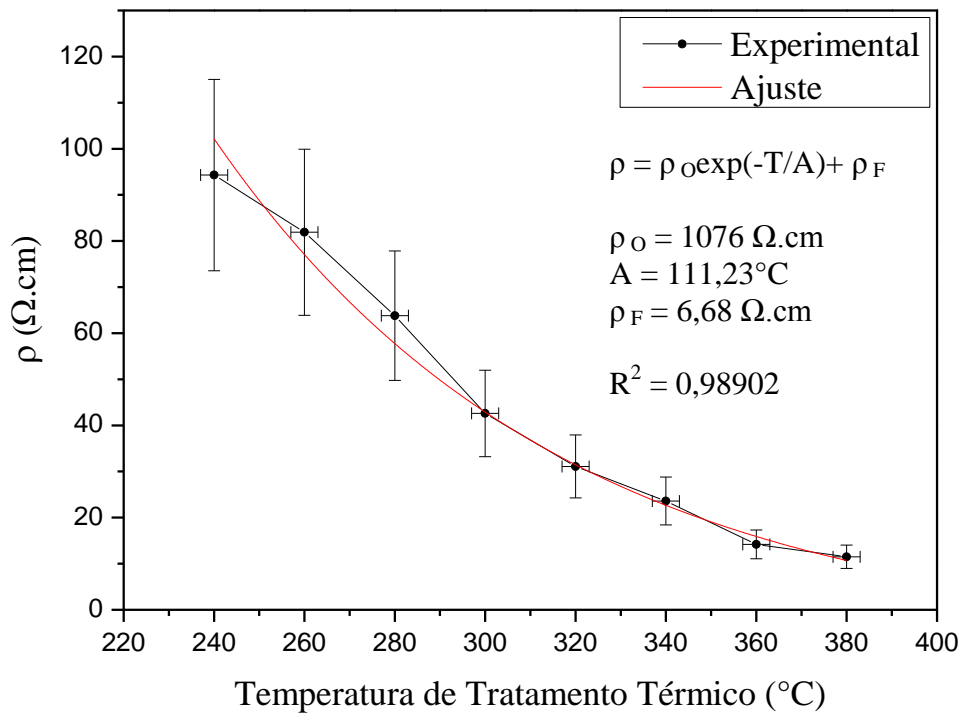


FIG. 4.20. Resistividade dos filmes de ZnTe com a temperatura de tratamento térmico

Uma vez que o comportamento da resistividade em função da temperatura de tratamento térmico se aproxima de um decaimento exponencial, tendendo a um valor constante para grandes valores de temperatura de tratamento térmico, foi feito um ajuste de decaimento exponencial de primeira ordem para obter este valor de resistividade, conforme também pode ser visto na FIG 4.20.

É possível observar pelo ajuste da curva na FIG.4.20 que a resistividade do filme de ZnTe se manterá em 6,68 $\Omega\cdot\text{cm}$ para temperaturas muito grandes de tratamento térmico.

Motivado pelos resultados da FIG. 4.20 onde foi verificado que a variação da resistividade é termicamente ativada, construiu-se a FIG. 4.21 onde é mostrada a variação do logaritmo da condutividade ($\sigma = 1/\rho$) em função do inverso da temperatura de tratamento térmico.

Sabe-se que a condutividade de um material pode ser definida como $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A/KT)$, onde K é a constante de Boltzmann ($K = 8,617 \cdot 10^{-5}$ eV/K), a T é a temperatura (em Kelvin), $\sigma_0 = \sigma(1/T=0)$ e E_A é a energia mínima necessária para eliminar os defeitos que contribuem para a diminuição da condutividade do filme.

A partir de um ajuste linear do gráfico mostrado na FIG 4.21, foi possível obter a energia de ativação relativa à condutividade, como sendo de $E_A = 0,46$ eV, um valor menor se comparado com 0,74 eV reportado na literatura, para um filme não dopado (AQILI *et al*,2002).

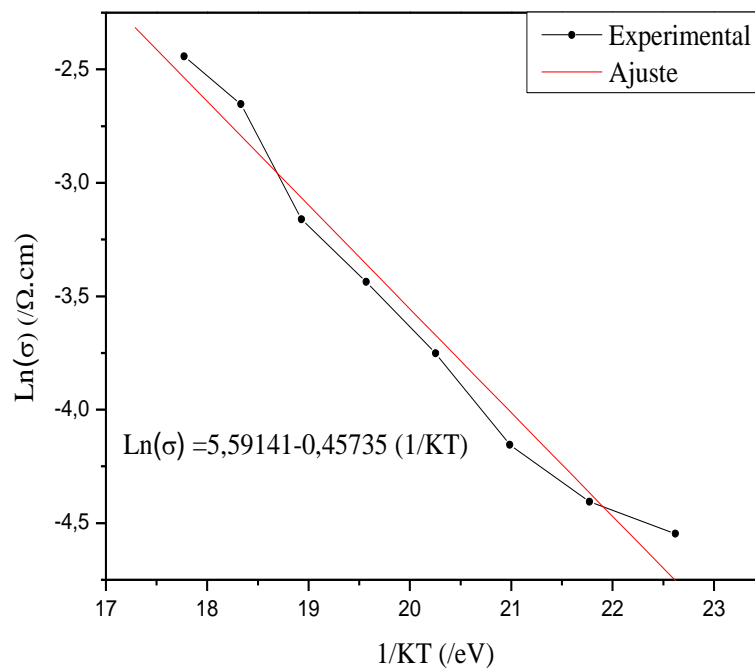


FIG. 4.21. Ajuste da variação do logaritmo neperiano da condutância dos filmes de ZnTe em função do inverso da temperatura de tratamento térmico.

A FIG. 4.22 mostra como a resistência de folha dos filmes de ZnTe é influenciada pela temperatura de tratamento térmico após a imersão em solução de $AgNO_3$.

É possível observar pela FIG.4.22 que, uma vez que a resistividade dos filmes diminui, a resistência de folha tem um comportamento semelhante, diminuindo com o aumento da temperatura de tratamento térmico, obtendo um valor de $3,1 \cdot 10^4 \Omega/sq$, para um tratamento térmico a $380^\circ C$.

Uma vez que o comportamento da resistência de folha em função da temperatura de tratamento térmico se aproxima de um decaimento exponencial, tendendo a um valor constante para grandes valores de temperatura de tratamento térmico, foi feito um ajuste de

decaimento exponencial de primeira ordem para obter este valor de resistência de folha, conforme também pode ser visto na FIG 4.22.

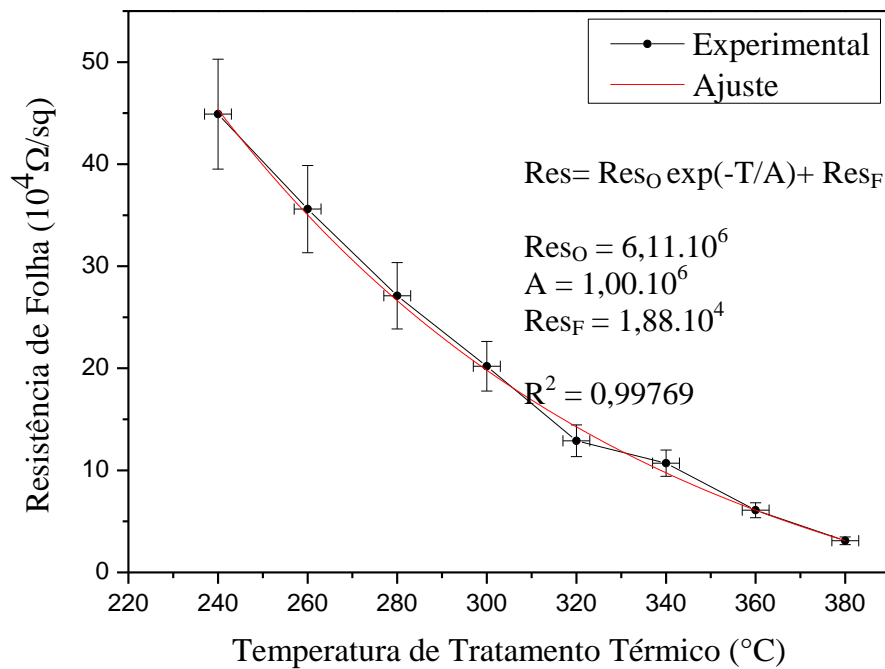


FIG. 4.22. Resistência de folha dos filmes de ZnTe com a temperatura de tratamento térmico.

É possível observar pelo ajuste da curva na FIG.4.22 que a resistividade do filme de ZnTe se manterá em $1,88.10^4 \Omega/\text{sq}$ para temperaturas muito grandes de tratamento térmico.

4.1.4 ANÁLISE ÓPTICA.

Como mencionado no ítem 3.2.3, as refletâncias do substrato de vidro (R_{f_S}) e do conjunto vidro/ZnTe ($R_{f_{FS}}$) são muito baixas ($R_{f_S} \approx R_{f_{FS}} \rightarrow 0$), e a transmitância do substrato de vidro é muito alta para os comprimentos de onda considerados ($Tr_S \rightarrow 1$). A partir destas considerações, das espessuras dos filmes e das curvas mostradas na FIG 4.23 foi possível obter a variação do quadrado do coeficiente de absorção óptica (α^2) dos filmes de ZnTe em função da energia (E) e, a partir de um ajuste linear na região de sua variação abrupta, obter a energia de banda proibida (E_G) dos filmes, conforme mostrado na FIG 4.24.

A FIG. 4.23 mostra o espectro de transmitância de um filme de ZnTe como depositado, chamado (ND), e após a dopagem (D) com a solução de AgNO_3 com concentração de 0,1g/L. Está sendo apresentado inicialmente o resultados de uma única dopagem para facilitar a explicação, pois a mesma valerá para as demais dopagens.

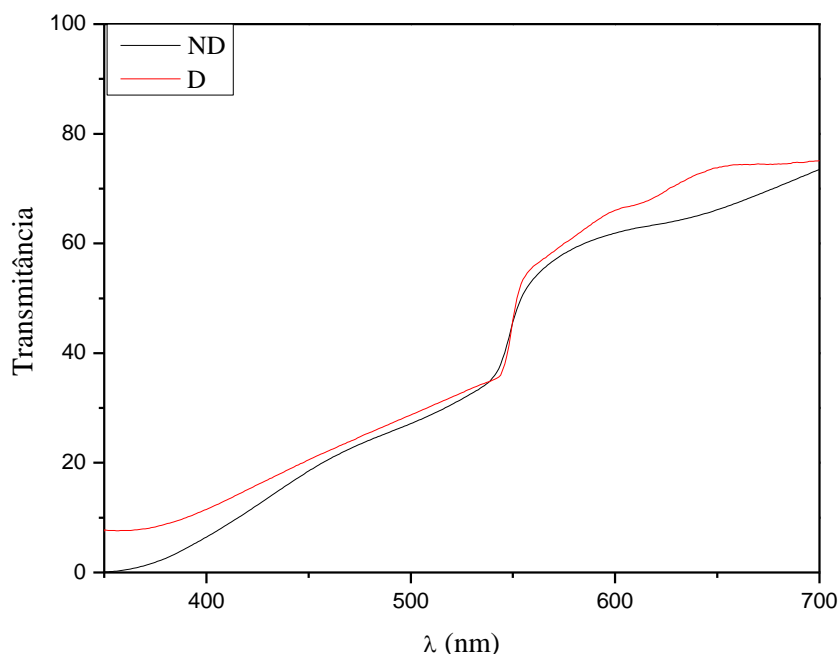


FIG. 4.23. Transmitância de filmes de ZnTe como depositado e para dopagem em solução de 0,1g/L AgNO_3

A FIG 4.24, mostra o valor de 2,185 eV para a banda proibida do filme como depositado e de 2,136 eV do filme após a imersão em solução de 0,1g/L AgNO_3 . O valor de 2,185 eV para a banda proibida do filme como depositado está abaixo do valor registrado na literatura de 2,24eV (AMIN *et al*, 2007), provavelmente pela qualidade dos filmes produzidos neste trabalho devido ao processo de deposição utilizado. No trabalho realizado pela equipe de Amin o ZnTe foi depositado por sputtering, resultando em filmes com características estruturas diferentes dos filmes produzidos por CSS.

A diminuição do valor da banda proibida do filme de 2,185 eV para 2,136 eV, pode ter sido causada pela presença da prata que ao ocupar as lacunas de zinco, alterou a densidade eletrônica do filme. Essa alteração da densidade eletrônica do filme provavelmente inseriu níveis de energia próximos da banda de valência do material, diminuindo a energia necessária para que os elétrons saltassem para a banda de condução. Esta explicação também foi proposta por JOHN *et al* em seu trabalho (JOHN *et al*, 2005).

Também é possível observar na FIG 4.24 que a região de transição óptica do filme como depositado, caracterizada pela região linear da curva do quadrado do coeficiente de absorção, possui uma inclinação de $46,69^\circ$, enquanto o filme tratado em solução de $0,1\text{g/L AgNO}_3$, possui inclinação de $56,57^\circ$.

O aumento da inclinação da região linear observada no gráfico do coeficiente de absorção, após tratamento em solução de AgNO_3 , pode ser explicado pela diminuição da quantidade de defeitos dentro da banda proibida (transição mais abrupta entre bandas), causadas pela presença de prata no filme. Este resultado está em concordância com a diminuição da resistividade e o aumento da mobilidade observado nesses filmes.

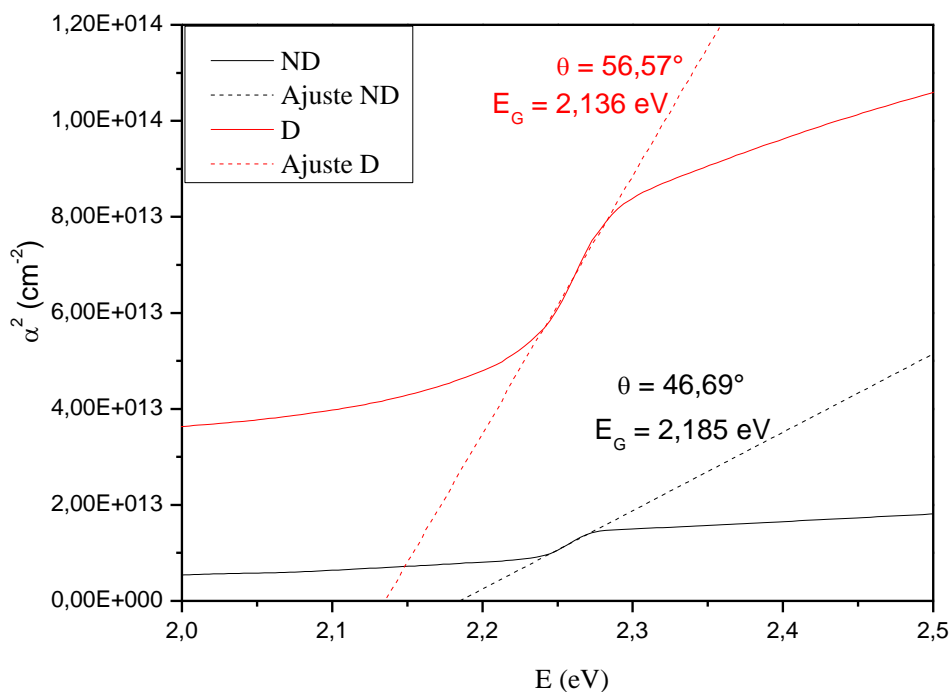


FIG 4.24. Coeficiente de absorção óptica dos filmes de ZnTe como depositado e para imersão em solução de $0,1\text{g/L AgNO}_3$

Torna-se importante ressaltar que os níveis de energia próximos da banda de valência inseridos pela presença de prata, não caracterizam defeitos dentro da banda proibida, por serem localizados muito próximos da banda de valência (níveis rasos), tendo apenas o efeito de causar uma “aparente” diminuição da banda proibida.

A FIG. 4.25 mostra o espectro de transmitância dos filmes de ZnTe após a imersão em solução de AgNO_3 com concentrações variando de $0,1\text{g/L}$ a $0,6\text{g/L}$.

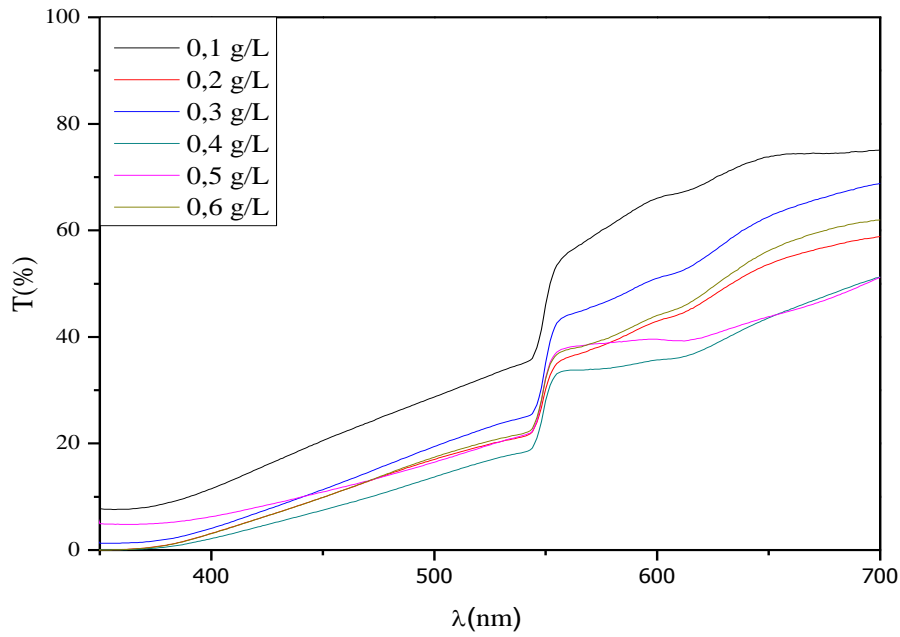


FIG 4.25. Transmitância dos filmes de ZnTe para imersão em soluções com diferentes concentrações de AgNO₃

A partir das curvas da FIG 4.25, foi possível traçar as curvas do quadrado do coeficiente de absorção óptica em função da energia para cada concentração, conforme mostrado na FIG 4.26.

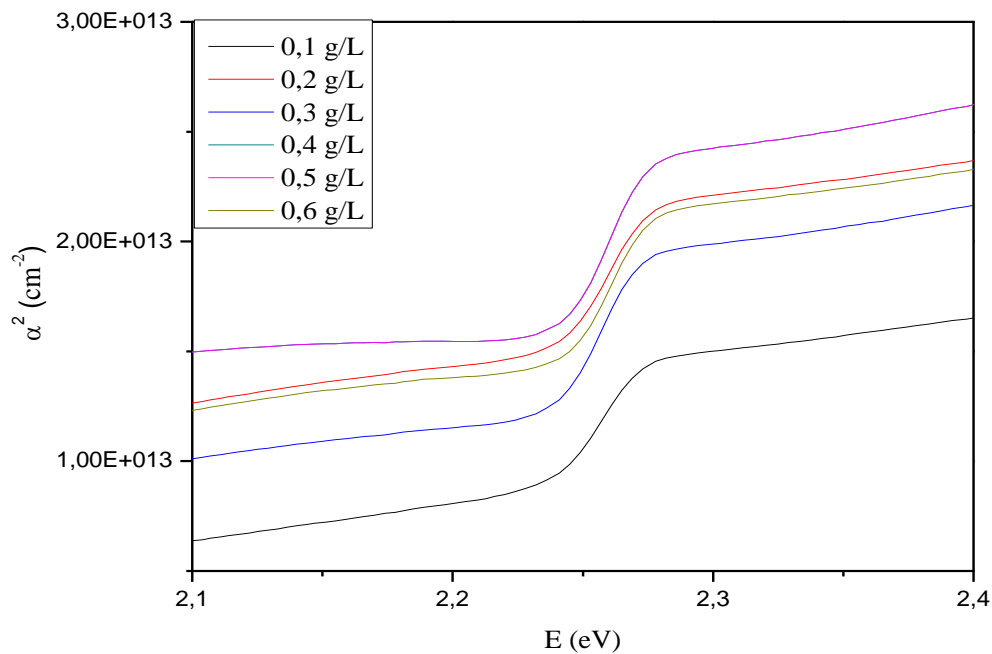


FIG 4.26. Coeficiente de absorção óptica dos filmes de ZnTe para imersão em soluções com diversas concentrações de AgNO₃.

Para analisar a influência da concentração de AgNO_3 da solução na densidade de defeitos dentro da banda proibida foi feito o gráfico dos valores das inclinações das regiões lineares das curvas do quadrado dos coeficientes de absorção óptica dos filmes em função das concentrações de AgNO_3 das soluções, conforme mostrado na FIG 4.27.

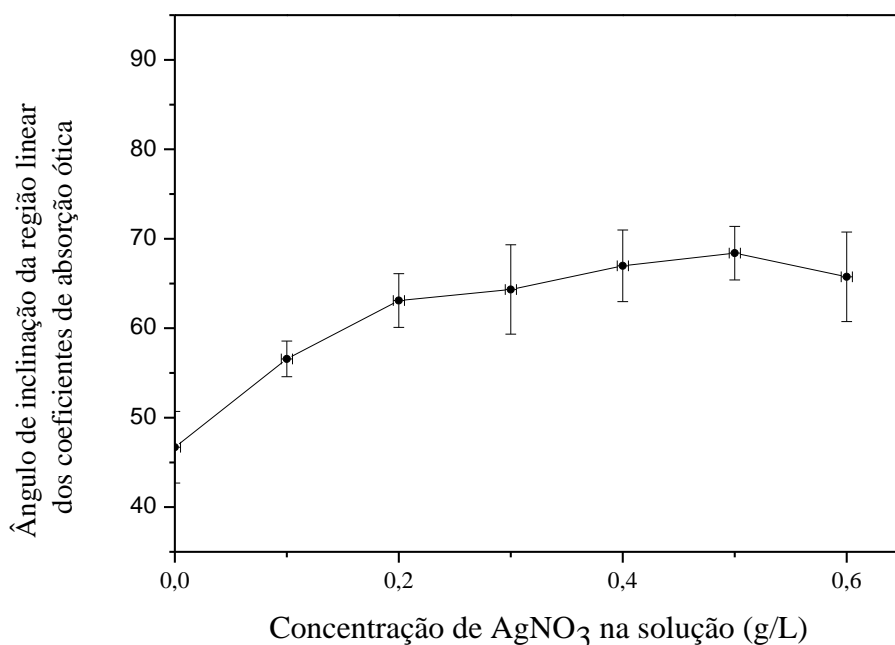


FIG 4.27. Ângulo de inclinação das regiões lineares das curvas dos coeficientes de absorção óptica dos filmes de ZnTe em função das concentrações de AgNO_3 .

Os ângulos de inclinações obtidos da FIG 4.27 aumentam com o aumento da concentração de AgNO_3 na solução. Este comportamento também reforça a proposta de que os átomos de prata são incorporados em posições não ocupadas por átomos de zinco, diminuindo a densidade de defeitos originados pelas lacunas de zinco.

Para analisar a influência da concentração de AgNO_3 na energia da banda proibida, foi construído o gráfico mostrado nas FIG 4.28.

O gráfico na FIG 4.28 mostra uma leve tendência de diminuição da energia da banda proibida do filme com o aumento da concentração de AgNO_3 na solução. Este comportamento reforça a proposta de que os átomos de prata alteram a densidade eletrônica do filme, causando a “aparente” diminuição da banda proibida devido à presença de níveis rasos próximos da banda de valência. (JOHN *et al*, 2005). Uma vez que maiores concentrações de AgNO_3 na solução fornecem maiores quantidades de átomos de prata, maior será a densidade de níveis rasos próximos da banda de valência, e o “aparente” menor valor da energia da

banda proibida dos filmes em relação ao valor do filme como depositado (concentração de $\text{AgNO}_3 = 0$).

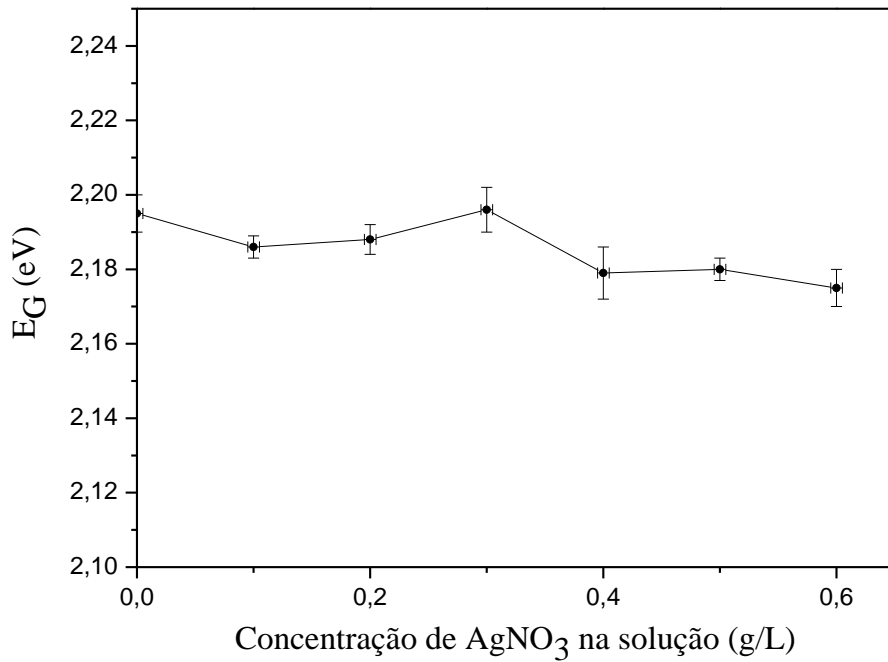


FIG 4.28. Energia da banda proibida filmes de ZnTe para imersão em soluções com diversas concentrações de AgNO_3 .

A FIG. 4.29 mostra o espectro de transmitância dos filmes de ZnTe em função do tempo de imersão na solução de AgNO_3 com concentração de x g/L.

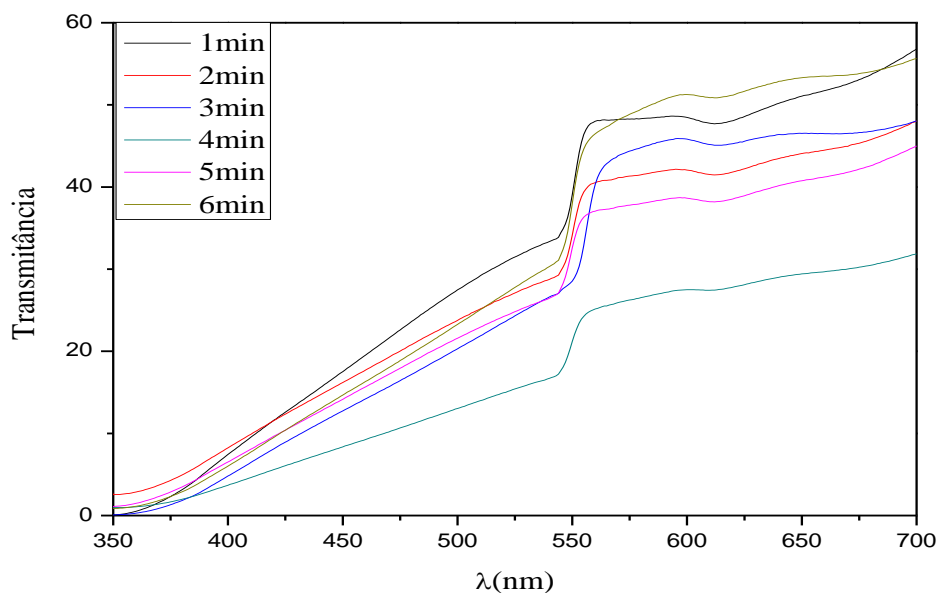


FIG 4.29. Transmitância dos filmes de ZnTe submetidos a diferentes tempos de imersão em solução de AgNO_3

A partir das curvas do gráfico da FIG 4.29, foi possível determinar as curvas dos coeficientes de absorção óptica em função da energia para cada tempo de imersão na solução de AgNO_3 , conforme mostrado na FIG 4.30.

Para analisar a influência do tempo de imersão na solução de AgNO_3 na densidade de defeitos dentro da banda proibida foi feito o gráfico dos valores das inclinações das regiões lineares das curvas dos coeficientes de absorção óptica dos filmes em função dos tempos de imersão nas soluções de AgNO_3 , conforme mostrado nas FIG 4.31.

A FIG 4.31 mostra grandes valores para os ângulos de inclinação das regiões lineares das curvas dos coeficientes de absorção óptica dos filmes de ZnTe com o aumento do tempo de imersão na solução de AgNO_3 . Este comportamento também reforça a teoria de que os átomos de prata são posicionados nos locais geradores dos defeitos dentro da banda proibida, neutralizando-os e diminuindo sua densidade.

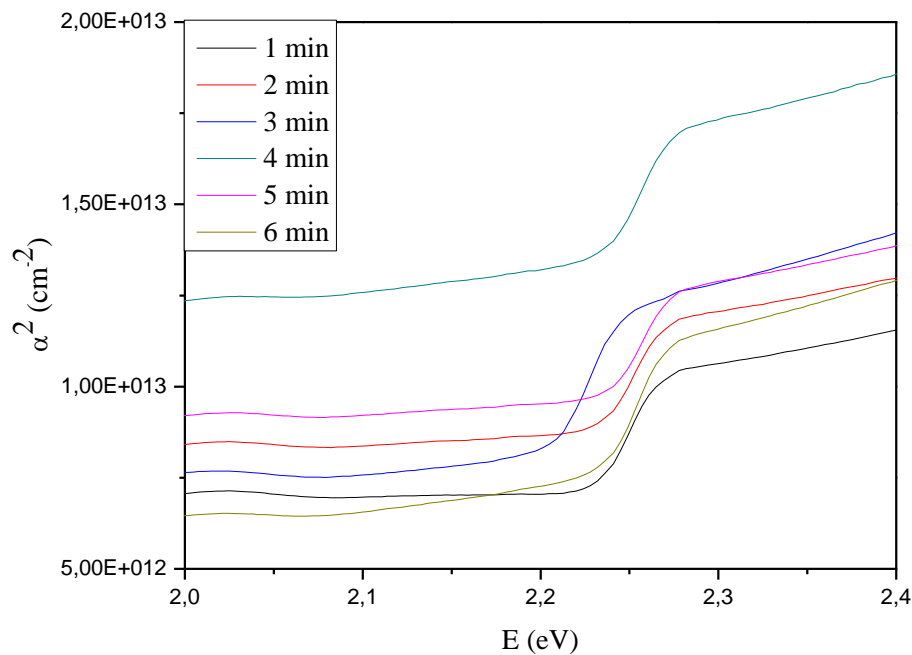


FIG 4.30. Quadrado do coeficiente de absorção óptica dos filmes de ZnTe para diversos tempos de imersão em soluções de AgNO_3 .

Entretanto, o aumento do tempo de imersão não causou alterações significativas nas inclinações das curvas, indicando que a quantidade extra de prata disponível no filme oriunda do aumento do tempo de imersão, não aumentou de forma significativa a densidade de defeitos dentro da banda proibida neutralizadas inicialmente com a quantidade de prata inserida após imersão de 1 minuto.

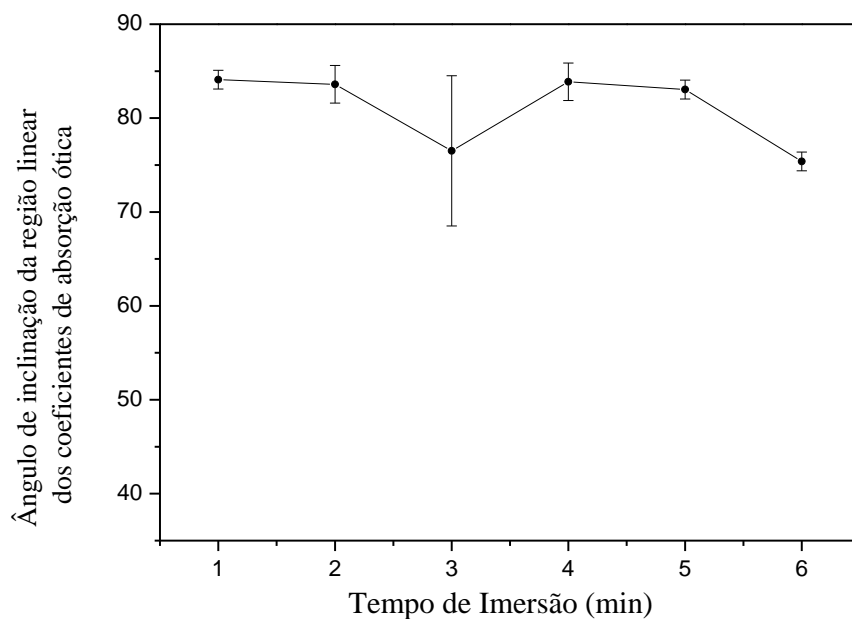


FIG 4.31. Ângulo de inclinação das regiões lineares das curvas dos coeficientes de absorção óptica dos filmes de ZnTe para imersão em solução por diversos tempos.

A partir dos dados da FIG 4.30, foi montado o gráfico com os valores da energia da banda proibida dos filmes em função dos tempos de imersão na solução de AgNO_3 , conforme mostrado nas FIG 4.32.

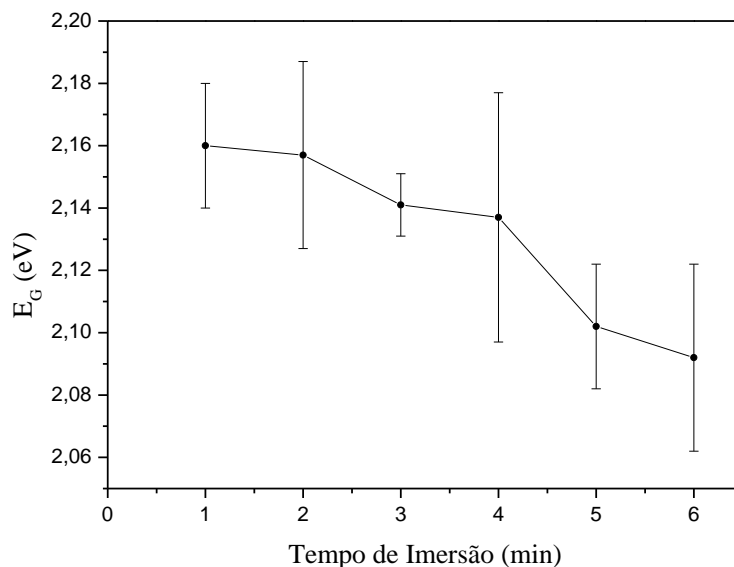


FIG 4.32. Energia de banda proibida dos filmes de ZnTe para imersão em solução por diversos tempos.

O gráfico apresentado na FIG 4.32 mostra uma tendência de diminuição do valor da banda proibida do filme de ZnTe, a medida que o tempo de imersão na solução de AgNO_3 aumenta até atingir o valor de 2,092 eV para um tempo de imersão de 6 minutos.

O comportamento mostrado na FIG 4.32 pode ser explicado pela maior quantidade de átomos de prata inserida no filme, devido ao maior tempo de imersão na solução, alterando a concentração de cargas e a energia de banda proibida do filme.

A FIG. 4.33 mostra o espectro de transmitância dos filmes de ZnTe após a imersão na solução de AgNO_3 com concentração de x g/L para temperaturas variando de 40°C a 60°C .

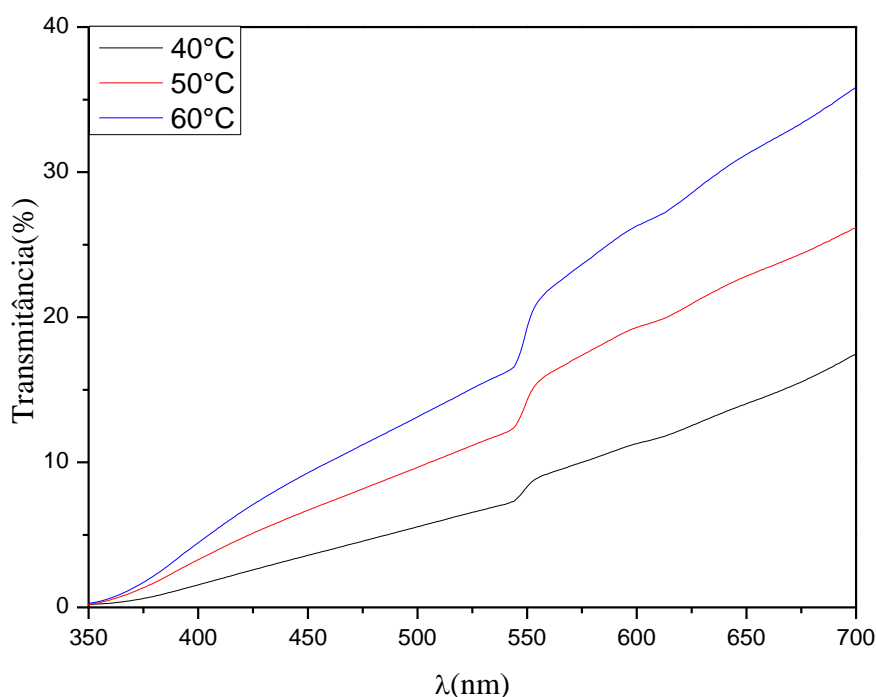


FIG 4.33. Gráfico da transmitância dos filmes de ZnTe submetidos a diferentes temperaturas da solução de AgNO_3

A partir das curvas do gráfico da FIG 4.33, foi possível traçar as curvas dos quadrados dos coeficientes de absorção óptica em função da energia para cada temperatura da solução de AgNO_3 , conforme mostrado na FIG 4.34.

Para analisar a influência da temperatura da solução de AgNO_3 na densidade de defeitos dentro da banda proibida foi feito o gráfico dos valores das inclinações das regiões lineares das curvas dos coeficientes de absorção óptica dos filmes em função das temperaturas das soluções de AgNO_3 , conforme mostrado nas FIG 4.35.

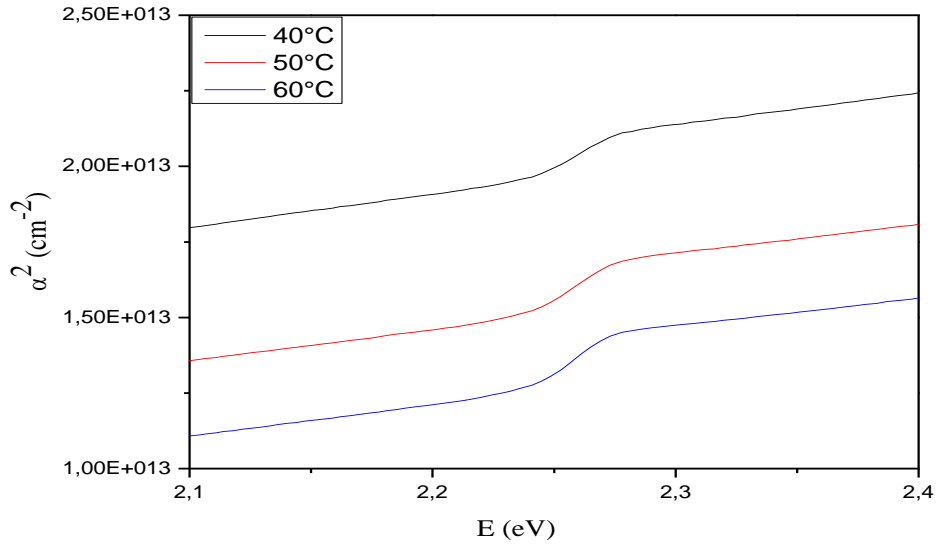


FIG 4.34. Coeficiente de absorção óptica dos filmes de ZnTe para imersão em soluções de AgNO_3 com diversas temperaturas.

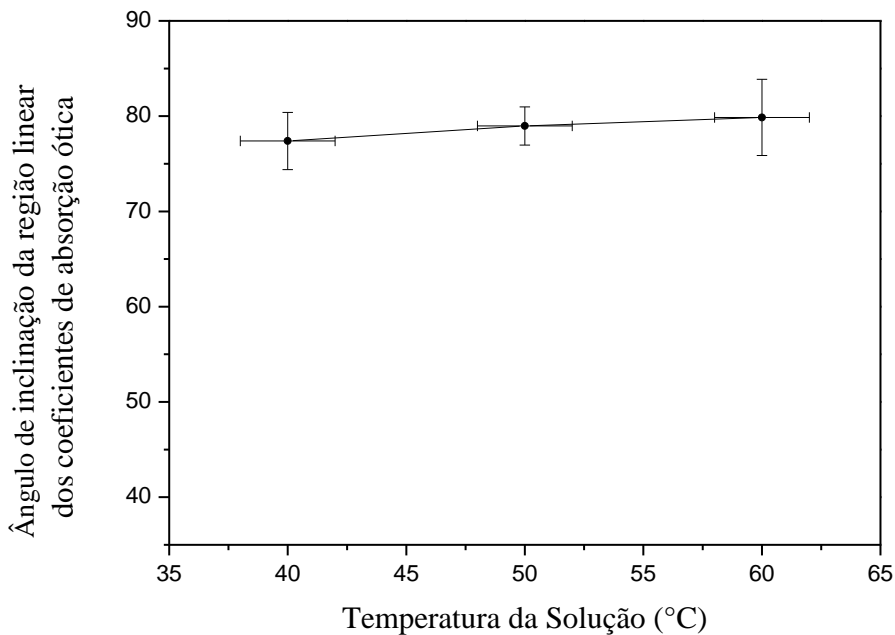


FIG 4.35. Ângulo de inclinação das regiões lineares das curvas dos coeficientes de absorção óptica dos filmes de ZnTe após tratamentos em diversas temperaturas de solução.

O gráfico da FIG 4.35 mostra grandes ângulos de inclinações das regiões lineares das curvas dos coeficientes de absorção óptica dos filmes de ZnTe com o aumento da temperatura da solução de AgNO_3 .

A partir do gráfico da FIG 4.34 foi feito o gráfico dos valores de energia da banda proibida dos filmes em função das temperaturas da solução de AgNO_3 , conforme mostrado nas FIG 4.36.

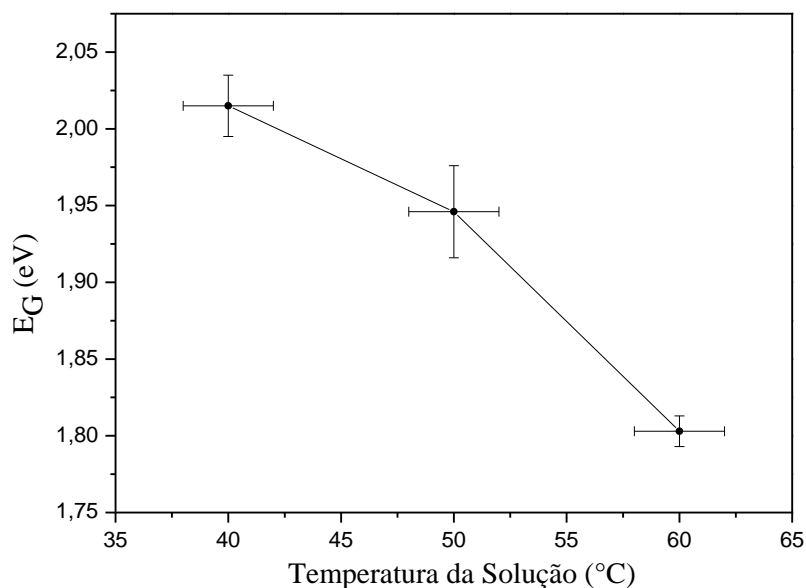


FIG 4.36. Energia da banda proibida dos filmes de ZnTe após imersão em soluções com diversas temperaturas.

O gráfico mostrado na FIG 4.36 mostra que à medida que a temperatura da solução de AgNO_3 aumenta o valor da energia da banda proibida do filme de ZnTe diminui até atingir o valor de 1,80 eV para uma temperatura de solução de 60°C. Isso ocorreu porque a maior energia cinética dos átomos de prata, resultante de maiores temperaturas da solução, aumenta a quantidade de átomos de prata inserida no filme, alterando a concentração de cargas, conseqüentemente alterando a energia de banda proibida do filme.

Os valores obtidos para energia da banda proibida a partir da FIG 4.36 diminuem à medida que a temperatura da solução de AgNO_3 diminui, até atingir o valor de 1,80 eV para a temperatura da solução de 60°C. Presume-se que o aumento da energia dos átomos de prata devida a temperatura da solução foi suficiente para que mais dopantes fossem incorporados ao filme, alterando a densidade de níveis de energia introduzidos na banda proibida e nas proximidades da banda de valência.

A FIG. 4.37 mostra o espectro de transmitância dos filmes de ZnTe submetidos a tempos de tratamento térmico variando de 20 a 120 minutos.

A partir das curvas do gráfico da FIG 4.37, foi possível obter as curvas do quadrado dos coeficientes de absorção óptica em função da energia para cada tempo de tratamento térmico, conforme mostrado na FIG 4.38.

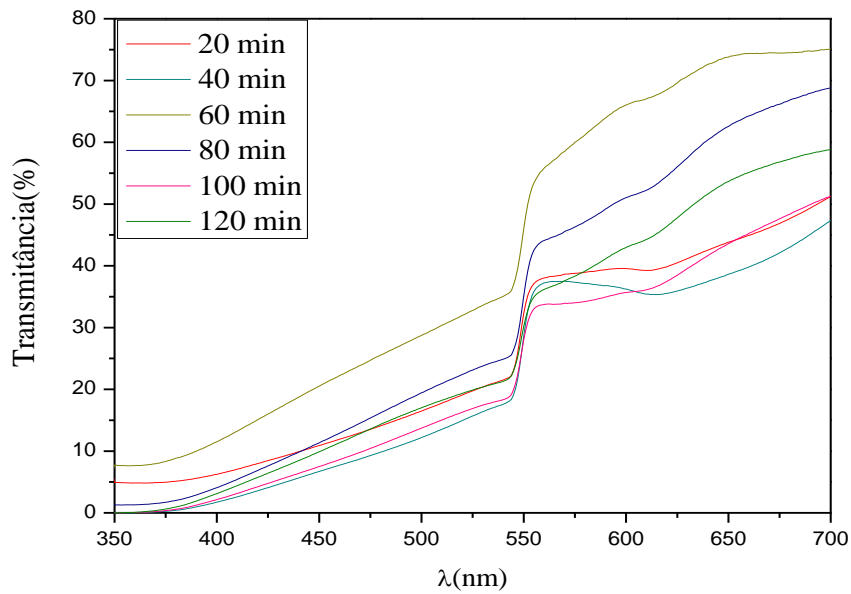


FIG 4.37. Gráfico da transmitância dos filmes de ZnTe submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico

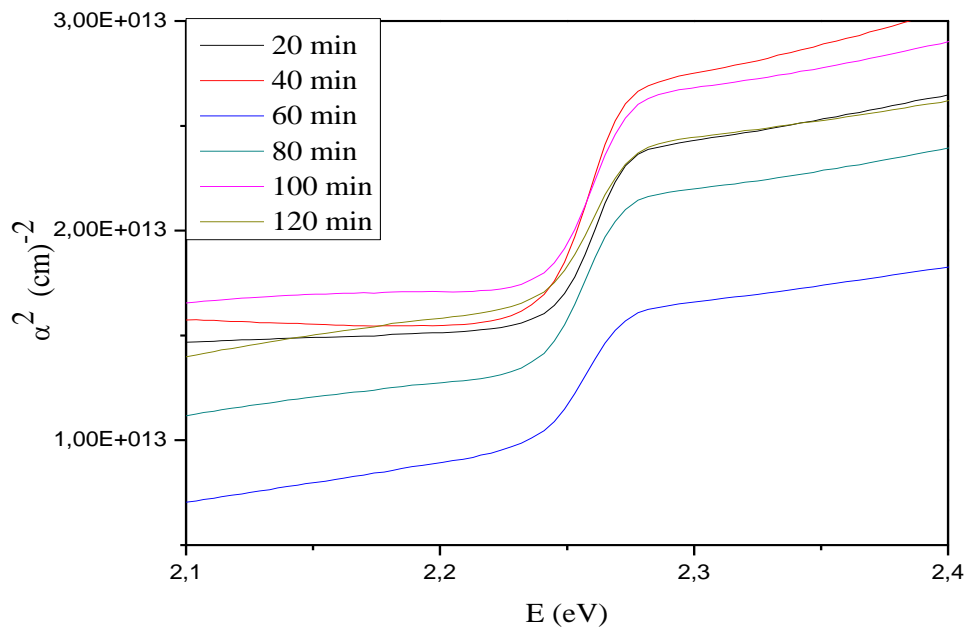


FIG 4.38. Quadrado do coeficiente de absorção óptica dos filmes de ZnTe para diferentes tempos de tratamento térmico.

Para analisar a influência do tempo de tratamento térmico na densidade de defeitos dentro da banda proibida foi feito o gráfico dos valores das inclinações das regiões lineares das curvas do quadrado dos coeficientes de absorção óptica dos filmes em função dos tempos de tratamento térmico, conforme mostrado nas FIG 4.39.

O gráfico mostrado na FIG 4.39 mostra grandes ângulos de inclinação das regiões lineares das curvas do quadrado dos coeficientes de absorção óptica dos filmes de ZnTe, com o aumento do tempo de tratamento térmico. Este comportamento mostra mais uma vez que a inserção de prata altera a densidade de defeitos dentro da banda proibida do ZnTe.

O gráfico da FIG 4.39 mostra que a variação do ângulo de inclinação das regiões lineares das curvas dos coeficientes de absorção óptica dos filmes de ZnTe com o aumento do tempo de tratamento térmico foi insignificante. Este resultado mostra que o filme produzido é de alta qualidade e que os átomos de prata neutralizam regiões geradoras de defeitos dentro da banda proibida do filme no início do tratamento térmico (≤ 20 minutos).

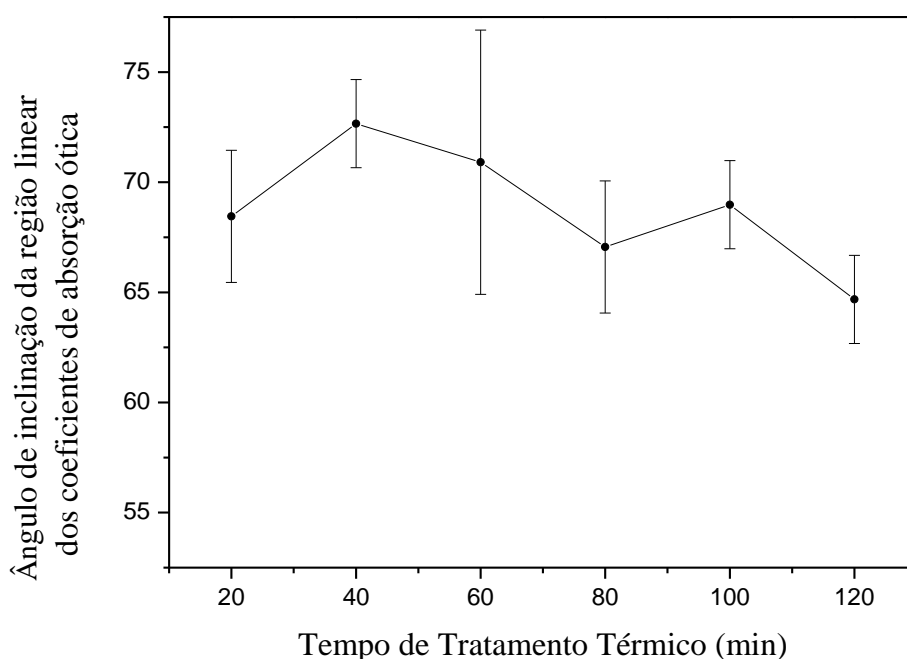


FIG 4.39. Ângulo de inclinação das regiões lineares das curvas dos coeficientes de absorção óptica dos filmes de ZnTe para diversos tempos de tratamento térmico.

A partir do gráfico da FIG 4.38, foi feito o gráfico dos valores de energia da banda proibida dos filmes em função dos tempos de tratamento térmico, conforme mostrado nas FIG 4.40.

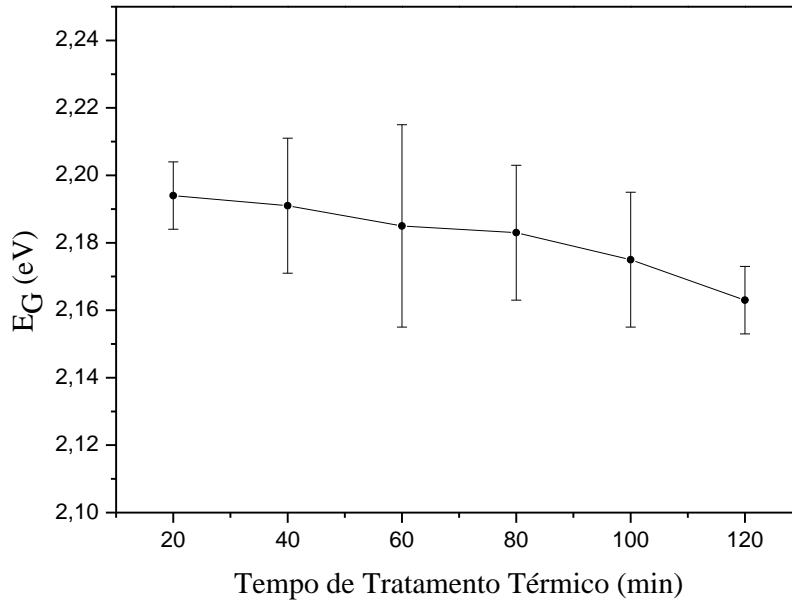


FIG 4.40. Energia da banda proibida dos filmes de ZnTe após diversos tempos de tratamento térmico.

O gráfico mostrado na FIG 4.40 mostra que à medida que o tempo de tratamento térmico aumenta, há uma tendência do valor da energia da banda proibida do filme de ZnTe diminuir até atingir o valor mínimo de 2,163 eV para um tratamento térmico por 2 horas. Isso ocorreu porque com maiores tempos de tratamento térmico, maior a quantidade de átomos de prata que se deslocam para o interior do filme, alterando a concentração de portadores no filme, criando níveis de energia próximos da banda de valência do ZnTe.

A FIG. 4.41 mostra o espectro de transmitância dos filmes de ZnTe submetidos a diferentes temperaturas de tratamentos térmicos.

A partir das curvas do gráfico da FIG 4.41, foi possível determinar as curvas dos quadrados dos coeficientes de absorção óptica em função da energia para cada temperatura de tratamento térmico, conforme mostrado na FIG 4.42.

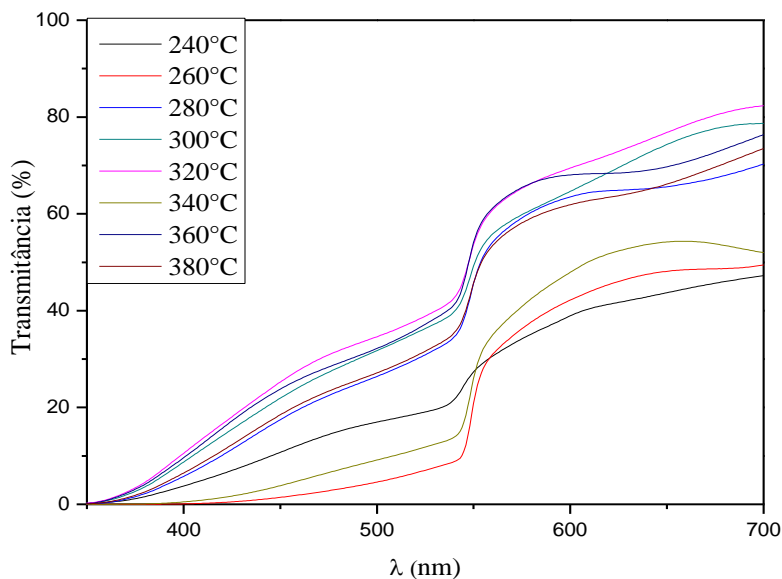


FIG 4.41. Gráfico da transmitância dos filmes de ZnTe submetidos a diferentes temperaturas de tratamento térmico

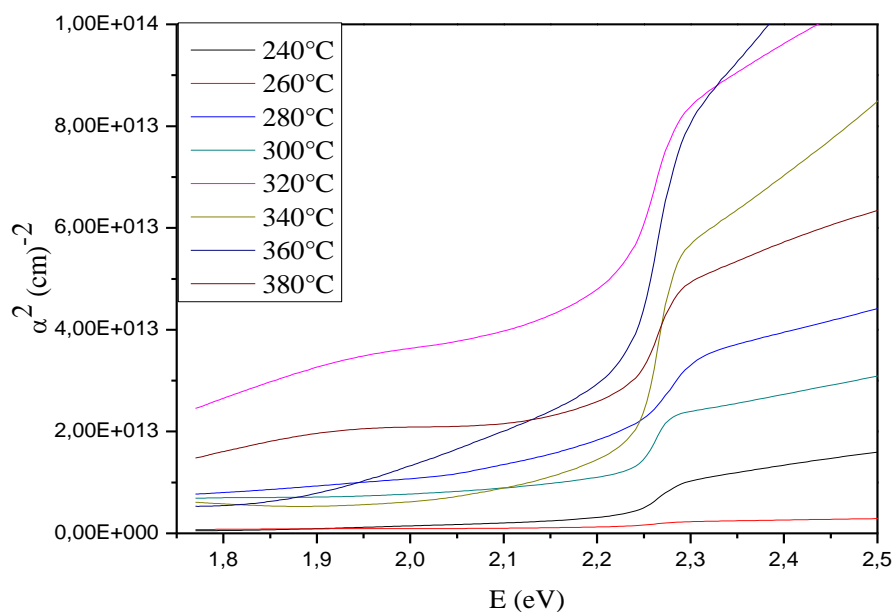


FIG 4.42. Quadrados dos Coeficientes de absorção óptica dos filmes de ZnTe após diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Para analisar a influência do tempo de tratamento térmico na densidade de defeitos dentro da banda proibida foi feito o gráfico dos valores das inclinações das regiões lineares das curvas dos coeficientes de absorção óptica dos filmes em função das temperaturas de tratamento térmico, conforme mostrado nas FIG 4.43.

O gráfico da FIG 4.43 mostra o aumento dos ângulos de inclinação das regiões lineares das curvas dos quadrados dos coeficientes de absorção óptica dos filmes de ZnTe, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, tendendo a um valor constante. Este comportamento mostra que, juntamente com a inserção de prata, o tratamento térmico minimiza a densidade de outros defeitos dentro da banda proibida do ZnTe.

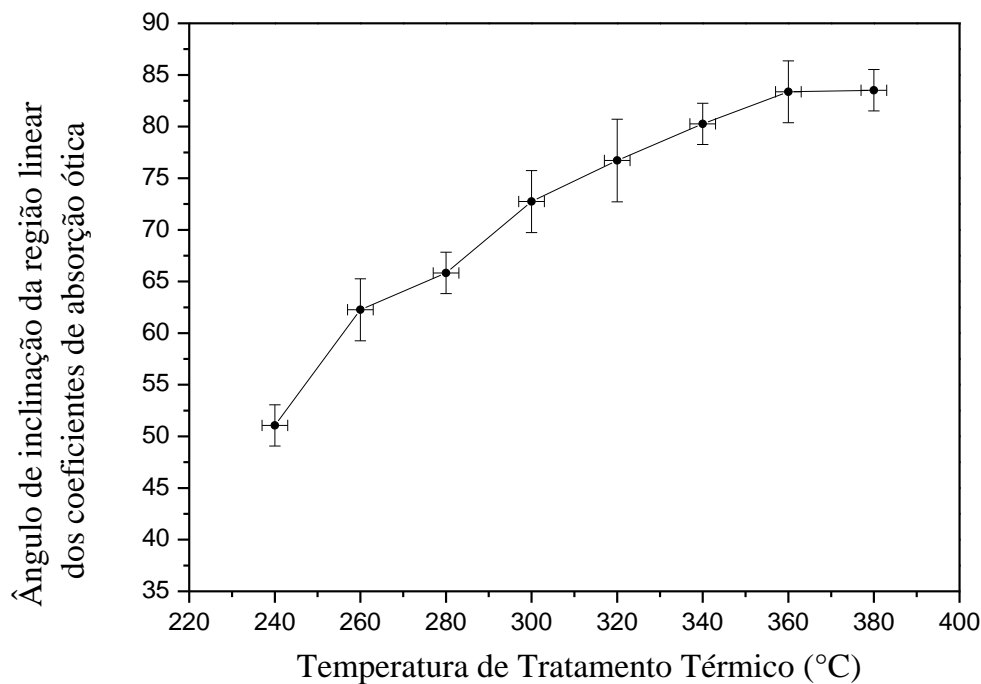


FIG 4.43. Ângulo de inclinação das regiões lineares das curvas dos quadrados dos coeficientes de absorção óptica dos filmes de ZnTe para diversas temperaturas de tratamento térmico.

A partir do gráfico da FIG 4.42, foi feito o gráfico dos valores de energia da banda proibida dos filmes em função das temperaturas de tratamento térmico, conforme mostrado nas FIG 4.44.

O gráfico mostrado na FIG 4.44 mostra que à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, valor da energia da banda proibida do filme de ZnTe diminui até atingir o valor de 2,145 eV para um tratamento térmico a 380°C. Isso ocorreu porque com maiores temperaturas de tratamento térmico, maior a quantidade de átomos de prata que se deslocam para o interior do filme, alterando a concentração de portadores no filme, alterando a energia da banda proibida.

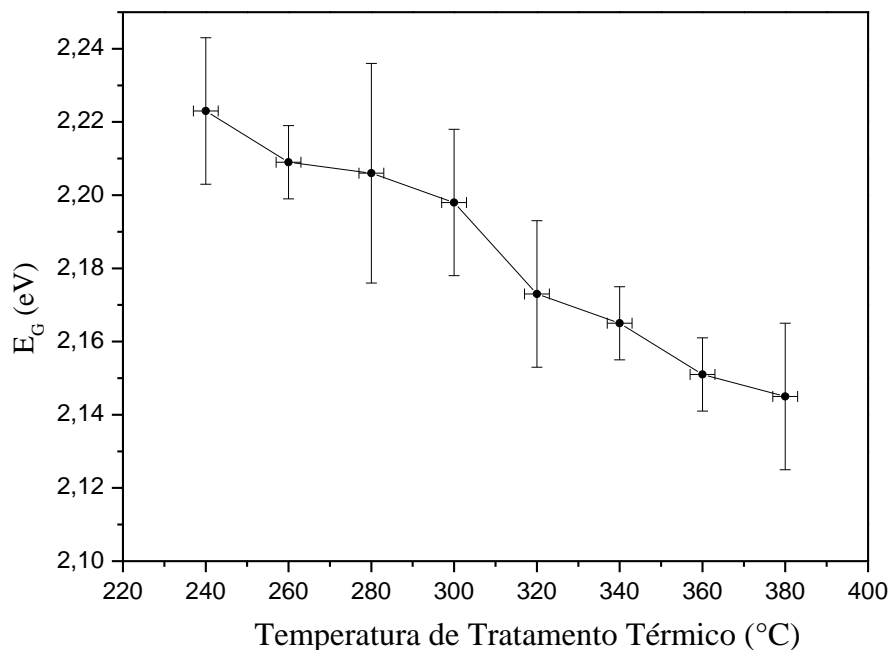


FIG 4.44. Energia da banda proibida dos filmes de ZnTe para diversas temperaturas de tratamento térmico.

4.1.5 ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA.

A FIG.4.45 mostra difratogramas de quatro filmes finos de ZnTe produzidos nesse trabalho. A espessura (d), concentração de AgNO₃ na solução (C), tempo de imersão na solução (tI), temperatura de imersão (TI), tempo de tratamento térmico (tT) e temperatura de tratamento térmico (TT) dos filmes analisados estão mostrados na TAB. 4.2.

Os difratogramas dos filmes finos de ZnTe produzidos nesse trabalho apresentaram uma grande parcela amorfa, impossibilitando a análise. Essa não é uma característica da técnica de deposição por sublimação em espaço reduzido que produz filmes cristalinos e com grãos grandes. Isso ocorreu, provavelmente, devido a um erro na escolha das amostras para essas análises, pois a área muito reduzida (0,5 cm²) dos filmes fez com que o feixe de raios X incidisse parcialmente no filme. Portanto, o sinal de raios X detectado era, em grande parte, oriundo do substrato de vidro. Apesar da impropriedade experimental (disso) foi possível concluir, por comparação com o difratograma de um filme de grande área, rotulado como referência, que os filmes produzidos são de ZnTe e cristalinos.

TAB. 4.2. Parâmetros dos filmes

Amostra	d(nm)	C(mg/l)	tI(min)	TI(°C)	tT(min)	TT(°C)
ZC01	232	0,1	3	60	60	360
ZI01	123	0,6	1	60	60	360
ZT260	410	0,6	6	60	120	260
Referência	367	-	-	-	-	-

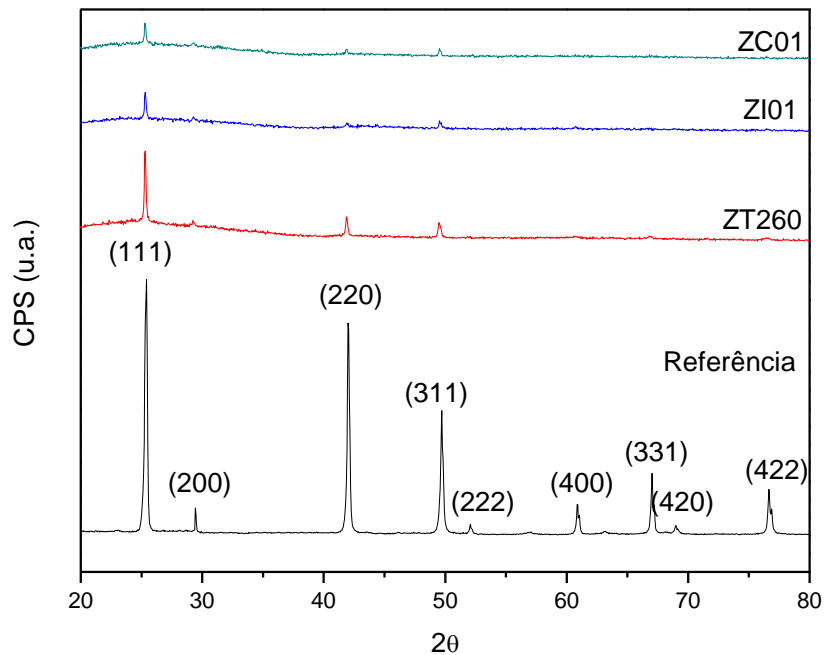


FIG. 4.45 Difractogramas de filmes finos de ZnTe.

4.2 INFLUÊNCIA DO ZnTe EM CÉLULAS SOLARES DE CdS/CdTe

4.2.1 PARÂMETROS PARA ZnTe DEPOSITADO SOBRE CdTe.

O principal objetivo deste trabalho consiste em depositar o ZnTe de baixa resistividade entre a camada de CdTe e o contato de fundo das células solares de CdS/CdTe, a fim de obter um comportamento ôhmico na região de contato de fundo da célula, melhorando sua eficiência. Entretanto, um dos problemas detectados em trabalhos anteriores (GONÇALVES, 2008) consistia no fato de que camadas de ZnTe com espessuras variando entre 200 nm e 600 nm

(espessuras recomendadas para uso em células solares, (AMIN *et al*, 2000)), não são capazes de fazer uma cobertura contínua na camada de CdTe, devido a sua rugosidade. Com o objetivo de resolver esse problema, foi realizada, por perfilometria, a medição da rugosidade média aritmética da camada de CdTe de 8127 nm de espessura, obtendo o valor de 825 nm.

Uma vez estabelecida a rugosidade média aritmética do CdTe em 825 nm, foi realizada uma única deposição de ZnTe sobre vidro com os mesmos parâmetros já mencionados no item 3.1.3, ou seja, temperaturas de fonte e de substrato de 680°C e 380°C, respectivamente, atmosfera com 1 Torr de argônio, tempo de pós-deposição de 1 hora. Entretanto, com tempos de 3 minutos de deposição foram produzidos filmes de aproximadamente 300 nm de espessura. Uma vez que era desejado produzir filmes de aproximadamente 1 µm de espessura, o tempo de deposição foi aumentado para 10 minutos.

Foi usada a máscara mencionada anteriormente, possibilitando a produção simultânea de 6 filmes de ZnTe com o padrão geométrico para as medidas de efeito Hall.

As dopagens do ZnTe foram realizadas através da imersão dos filmes em solução com 0,6 g/L de AgNO₃, aquecida a 60°C, seguida de tratamento térmico a 380°C por 2 horas. Esses valores foram escolhidos com base nos parâmetros que obtiveram menores resistividades nas análises anteriores. Uma vez que a espessura (t) dos filmes utilizados nas células solares eram maiores do que os filmes dopados até esse ponto do trabalho, o tempo de imersão foi aumentado de 6 minutos para 10 minutos para assegurar que haverá prata suficiente nos filmes para obter baixos valores de resistividade. Uma vez que para tempo de imersão de 10 minutos, foi possível obter valores de resistividade entre 14,1 Ω.cm e 21,9 Ω.cm, não houve necessidade de realizar imersões com tempos maiores. As propriedades obtidas dos filmes estão apresentadas na TAB 4.3.

TAB 4.3. Propriedades elétricas dos filmes de ZnTe

Amostra	d (nm)	ρ (Ω.cm)	ρx10⁷ (Ω/sq)	Mob.(cm²/V.s)	Conc.Vol.x10¹⁷ (cm⁻³)
ZCel01	1025	21,1	2,1	0,76	3,9
ZCel02	1073	14,1	1,3	1,06	4,2
ZCel03	954	17,5	1,8	1,33	2,7
ZCel04	1123	18,9	1,7	0,70	4,7
ZCel05	1237	14,1	1,1	1,09	4,1
ZCel06	842	21,9	2,5	1,55	1,9
ZCel07	1108	-	-	-	-

A Amostra ZCel07 foi produzida com área maior do que as demais amostras, com o objetivo de realizar a análise de difração de raios X. Essa amostra não foi produzida com o padrão geométrico usado nas medidas de efeito Hall, por esse motivo não foram avaliadas suas propriedades elétricas.

A FIG. 4.46 mostra o difratograma da amostra ZCel07 com os planos cristalinos correspondentes ao ZnTe. Este difratograma mostra que o filme possui boa cristalinidade com estrutura cúbica (tipo blenda de zinco), com crescimento preferencial na direção $\langle 220 \rangle$.

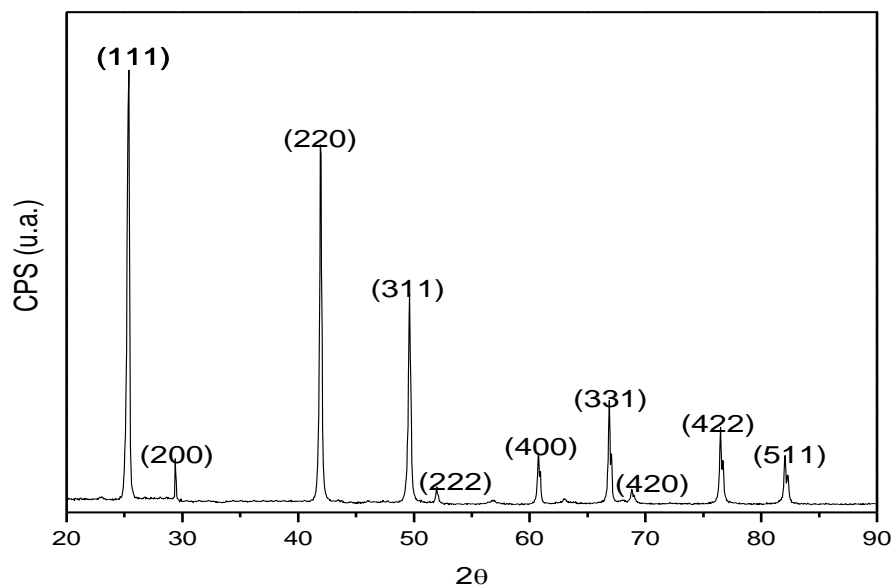


FIG. 4.46 Difratograma da amostra ZCel07 de ZnTe.

A FIG. 4.47 mostra uma micrografia de um filme fino de CdTe depositado nas seguintes condições: $T_F = 610^\circ\text{C}$, $T_S = 480^\circ\text{C}$, $P = 1$ Torr, $t = 5$ minutos e $d = 2$ mm. Esses parâmetros propiciaram a produção de filmes com rugosidade de 825 nm e foram usados baseados em trabalhos anteriores (CABOCLO, 2012) que produziram células solares com boas eficiências.

Como a espessura da camada de ZnTe é da ordem de centenas de nm, o filme torna-se descontínuo cobrindo apenas alguns grãos de CdTe e criando regiões sem contato, conforme pode ser observado na FIG. 4.47, onde medidas de EDS foram usadas para determinar onde havia CdTe e onde havia ZnTe.

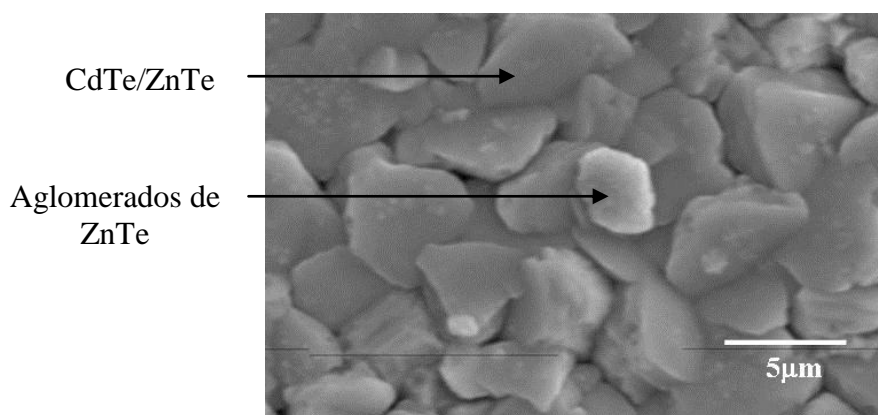


FIG. 4.47. Micrografia MEV (10000X) da superfície de filme descontínuo de ZnTe depositado sobre a camada de CdTe.

A FIG. 4.48 mostra uma micrografia de um filme fino de ZnTe de espessura igual a 1182 nm, depositado sobre a camada de CdTe, nas mesmas condições citadas anteriormente, ou seja, $T_F = 680^\circ\text{C}$, $T_S = 380^\circ\text{C}$, $P = 1$ Torr, $t = 10$ minutos e $d = 2$ mm.

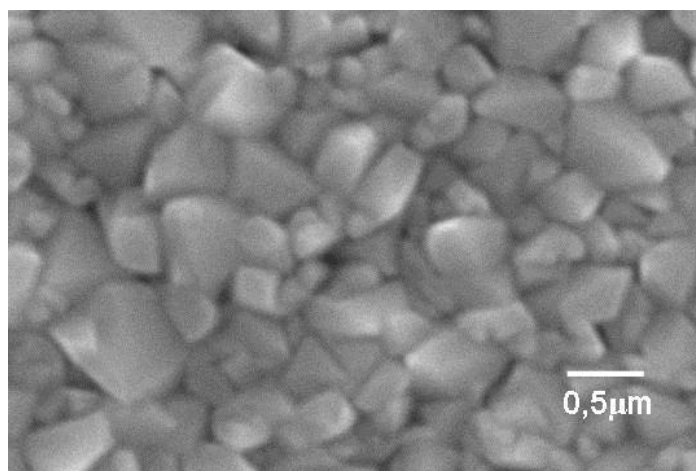


FIG. 4.48. Micrografia MEV (10000X) da superfície de filme contínuo de ZnTe depositado sobre a camada de CdTe.

Toda análise de EDS realizada em vários pontos da superfície do filme mostrado na FIG 4.48, detectou a presença de ZnTe. Assim, o filme fino de ZnTe foi capaz de cobrir de forma contínua toda a superfície do filme de CdTe. Isso foi possível porque a espessura 1182 nm do filme fino de ZnTe era maior do que a rugosidade média aritmética do filme de CdTe (825

nm), permitindo que o ZnTe preenchesse os vales do CdTe. Uma análise da FIG 4.48 também permitiu estimar pelo método de interceptos o tamanho médio de grãos de ZnTe em aproximadamente 317 nm.

4.2.2 ZnTe COMO CAMADA PRÉ-CONTATO DE FUNDO.

Para determinar a influência da camada de ZnTe no contato de fundo da célula solar, um filme fino de ZnTe, com espessura de 1113 nm, foi depositado (sem dopagem) sobre vidro/SnO₂:F, seguido de aplicação de um contato de cola prata, produzindo a estrutura vidro/SnO₂:F/ZnTe/Ag. Em seguida foi levantada a curva densidade de corrente x voltagem (JxV), no escuro, da estrutura, conforme mostrada na FIG 4.49.

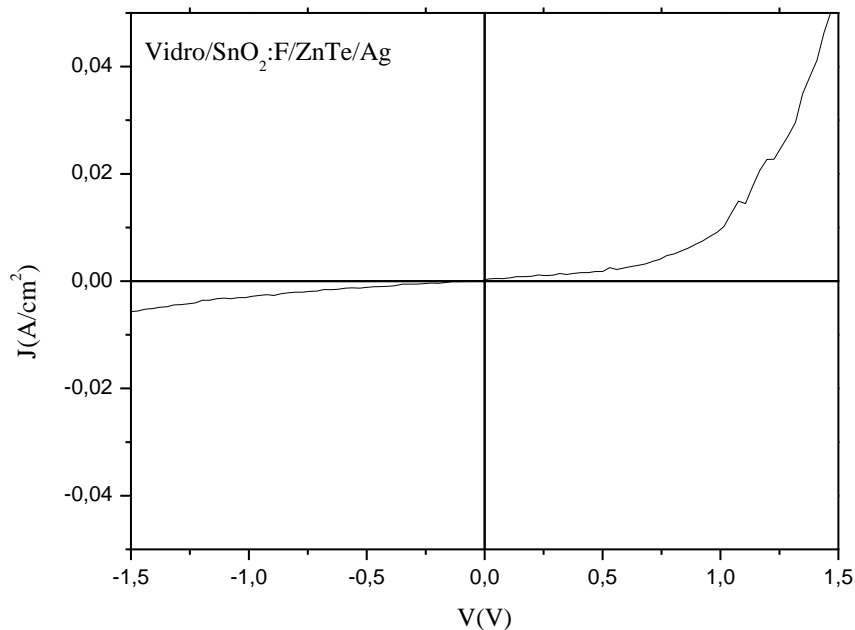


FIG. 4.49. Curva JxV da amostra vidro/SnO₂:F/ZnTe/Ag

A forma da curva da FIG. 4.49 deixa clara a retificação da estrutura SnO₂:F/ZnTe/Ag, na interface ZnTe/Ag e/ou na interface SnO₂:F/ZnTe.

A seguir foi realizada outra deposição de filme fino de ZnTe, com espessura de 977 nm, sobre vidro/SnO₂:F, mas dessa vez o ZnTe foi dopado com prata por imersão em solução com

0,6 g/L de AgNO_3 , aquecida a 60°C , seguida de tratamento térmico de 2 horas a 380°C , antes da aplicação do contato de cola prata, produzindo a estrutura vidro/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ / ZnTe:Ag /Ag. Em seguida foi levantada a curva JxV da estrutura, conforme mostrada na FIG 4.50.

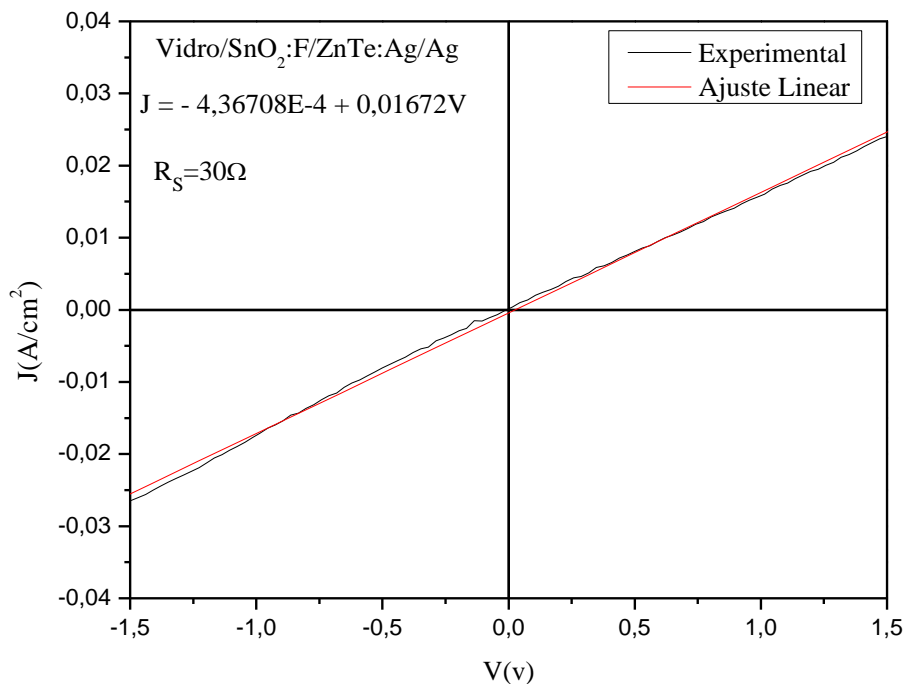


FIG. 4.50 Curva JxV da amostra vidro/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ / ZnTe:Ag /Ag

A forma da curva da FIG. 4.50 mostra um comportamento ôhmico da estrutura $\text{SnO}_2\text{:F}$ / ZnTe:Ag /Ag, deixando claro que o efeito da dopagem do ZnTe com prata e a conseqüente diminuição de sua resistência, favorece o transporte de portadores no contato de fundo. Uma vez que a área de contato era conhecida ($A=2,107 \text{ cm}^2$), foi possível determinar a resistência do sistema como sendo de 30Ω .

Para estudar a interação entre ZnTe e CdTe, foi realizada, sobre vidro/ $\text{SnO}_2\text{:F}$, uma deposição de CdTe, com espessura de 7629 nm, seguida de deposição de filme fino de ZnTe, com espessura de 1047 nm, dopado com prata, utilizando os mesmos parâmetros de imersão na solução de AgNO_3 , antes da aplicação do contato de cola prata, produzindo a estrutura vidro/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ /CdTe/ ZnTe:Ag /Ag. Em seguida foi levantada a curva JxV, no escuro, da estrutura, conforme mostrada na FIG 4.51.

A forma da curva da FIG 4.51 mostra a presença de retificação na estrutura vidro/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ /CdTe/ ZnTe:Ag /Ag, além de alta resistividade. Ficou estabelecido pela análise da curva da FIG 4.50 que a interface ZnTe:Ag/Ag não gera efeito retificador, mas, como o $\text{SnO}_2\text{:F}$ é um semiconductor tipo N, e o CdTe um semiconductor tipo P, certamente a retificação

ocorreu na interface SnO₂:F/CdTe, não sendo possível determinar se também ocorreu alguma perda no transporte de portadores de carga na interface CdTe/ZnTe.

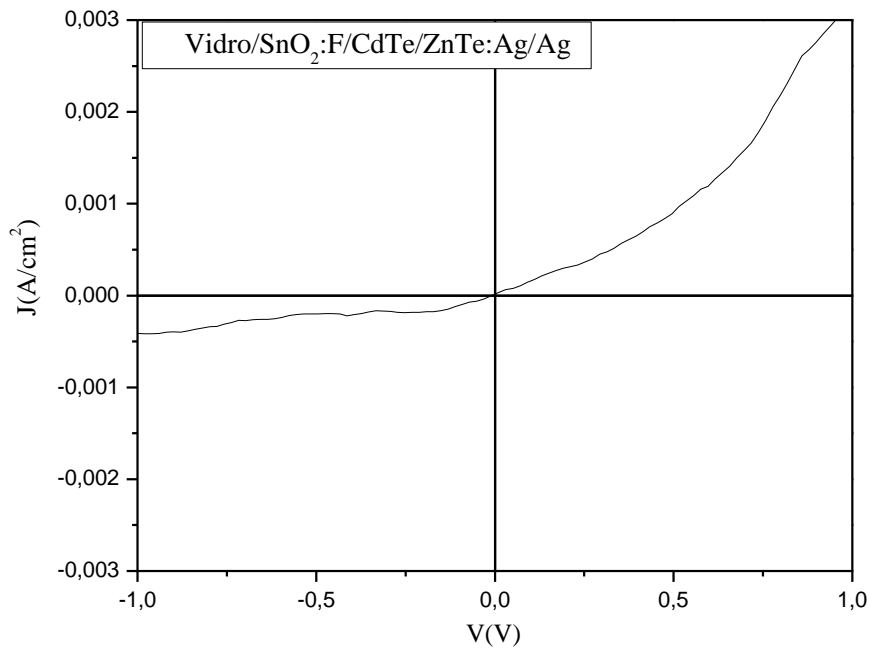


FIG. 4.51 Curva JxV da amostra vidro/SnO₂:F/CdTe/ZnTe:Ag/Ag

A alta resistência elétrica presente na curva JxV da FIG 4.51 pode ser consequência direta do efeito de retificação da interface SnO₂:F/CdTe.

A curva da FIG 4.50 mostrou que não ocorre retificação na interface SnO₂:F/ZnTe:Ag, nem na interface ZnTe:Ag/Ag. Assim sendo, para determinar se ocorre retificação na interface CdTe/ZnTe, foi produzida a estrutura vidro/SnO₂:F/ZnTe:Ag/CdTe/ZnTe:Ag/Ag, com primeira camada de ZnTe:Ag, com espessura de 912 nm, camada de CdTe de 6944 nm e segunda camada de ZnTe:Ag, com espessura de 1142 nm, e levantada a curva JxV mostrada na FIG 4.52.

A forma da curva da FIG. 4.52 mostra a ausência de retificação na estrutura vidro/SnO₂:F/ZnTe:Ag/CdTe/ZnTe:Ag/Ag, além de uma resistência de 173Ω. Esse resultado mostra que a camada de ZnTe:Ag estabelece um comportamento ôhmico tanto na interface com o SnO₂:F, bem como com o CdTe e com a cola prata. Sem efeitos retificadores e com a baixa resistência elétrica do ZnTe:Ag, a resistência elétrica da estrutura também diminuiu.

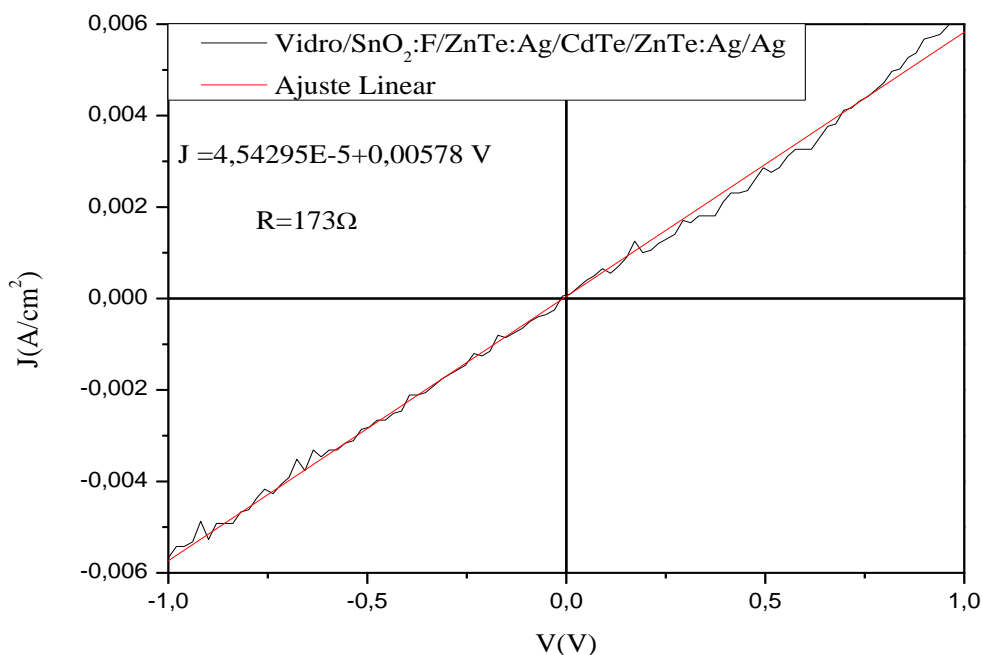


FIG. 4.52 Curva JxV da amostra vidro/SnO₂:F/ZnTe:Ag/CdTe/ZnTe:Ag/Ag

Para verificar o efeito da dopagem do ZnTe na interação com o CdTe, foi produzida outra estrutura vidro/SnO₂:F/ZnTe:Ag/CdTe/ZnTe:Ag/Ag, com primeira camada de ZnTe:Ag, com espessura de 1091 nm, camada de CdTe de 8424 nm e segunda camada de ZnTe:Ag, com espessura de 1007 nm. Mas, nesta etapa, as duas camadas de ZnTe:Ag foram submetidas a dopagem por imersão em solução de AgNO₃ por 20 minutos.

A curva JxV desta estrutura esta mostrada na FIG 4.53.

A forma da curva da FIG. 4.53 mostra, mais uma vez, a ausência de retificação na estrutura vidro/SnO₂:F/ZnTe:Ag/CdTe/ZnTe:Ag/Ag. O aumento do tempo de imersão das camadas de ZnTe diminuiu as resistividades das mesmas, diminuindo a resistência da estrutura de 173 Ω para 149 Ω .

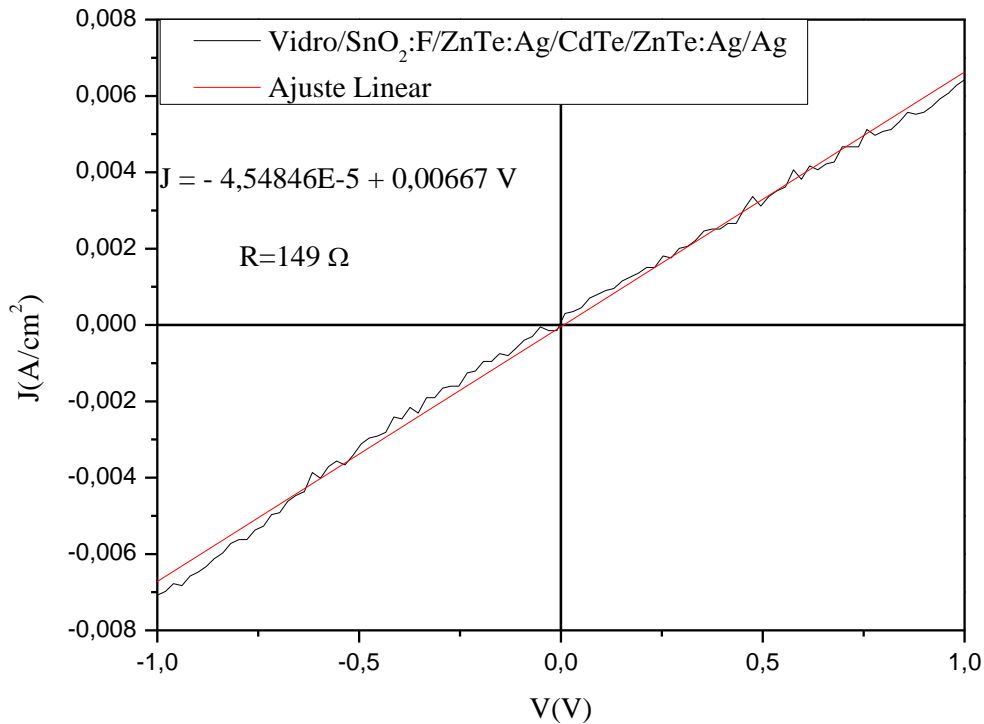


FIG. 4.53 Curva $J \times V$ da amostra vidro/SnO₂:F/ZnTe:Ag/CdTe/ZnTe:Ag/Ag

Para verificar a influência da camada de ZnTe:Ag na célula solar de CdS/CdTe, foi produzida a estrutura vidro/SnO₂:F/CdS/CdTe/Ag. A camada de CdS foi depositada com espessura de 122 nm e a camada de CdTe com espessura de 6217 nm, seguida de tratamento com CdCl₂, e por ataque NP. Esta célula solar foi cortada ao meio antes da aplicação da cola prata como contato de fundo em uma das metades.

A curva $J \times V$ desta estrutura quando iluminada com 1 kW/m², considerando massa de ar de AM1.5 e temperatura de 25°C (KAZMERSKI, 1997), esta mostrada na FIG 4.54.

A curva da FIG. 4.54 mostra uma baixa eficiência de conversão fotovoltaica, além de uma pequena tendência a desenvolver “roll-over” no final da curva, que é uma característica de retificação na interface CdTe/Ag.

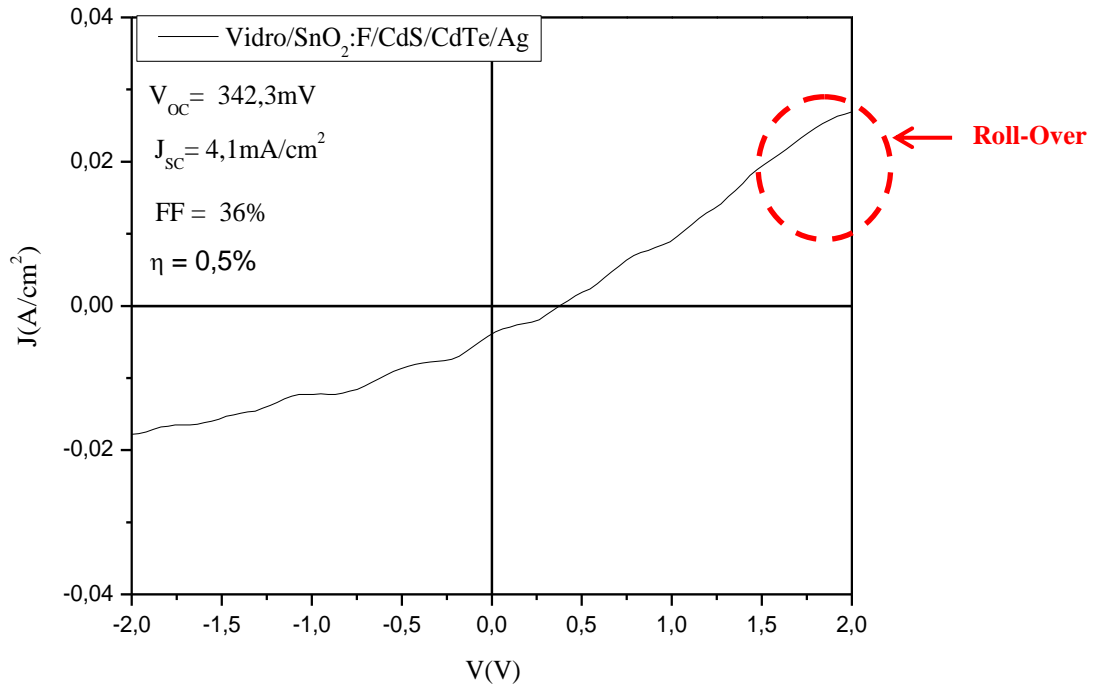


FIG. 4.54 Curva $J \times V$ da amostra vidro/ SnO_2 :F/ CdS / CdTe /Ag

Em seguida foi depositada a camada de ZnTe com espessura de 912 nm seguida de tratamento em solução de AgNO_3 e tratamento térmico, na segunda metade da célula solar produzida anteriormente, antes da aplicação da cola prata como contato de fundo, criando a estrutura vidro/ SnO_2 :F/ CdS / CdTe / ZnTe :Ag/Ag

A curva $J \times V$ desta estrutura quando iluminada esta mostrada na FIG 4.55.

A curva da FIG. 4.55 também mostra uma baixa eficiência de conversão fotovoltaica, entretanto, é um valor maior do que o obtido sem a presença da camada de ZnTe :Ag. Além disso, não há mais tendência a gerar “roll-over” presente anteriormente, indicando que o comportamento das interfaces de contato de fundo não geram mais retificação, se comportando de forma ôhmica. A FIG 4.55 também mostra que embora a densidade de corrente de curto circuito tenha sido baixa ($J_{SC} = 10,2\text{mA}/\text{cm}^2$), a tensão de circuito aberto foi satisfatória $V_{OC} = 566,6\text{mV}$.

A baixa eficiência e valor de J_{SC} podem ser explicados pelo fato da deposição de CdTe não ter sido feita em presença de oxigênio, o que diminui a eficiência da célula. Outro fator que contribui para a baixa eficiência da célula foi o fato de ter sido depositada sobre vidro sodalime/ SnO_2 :F e não sobre borossilicato/ITO.

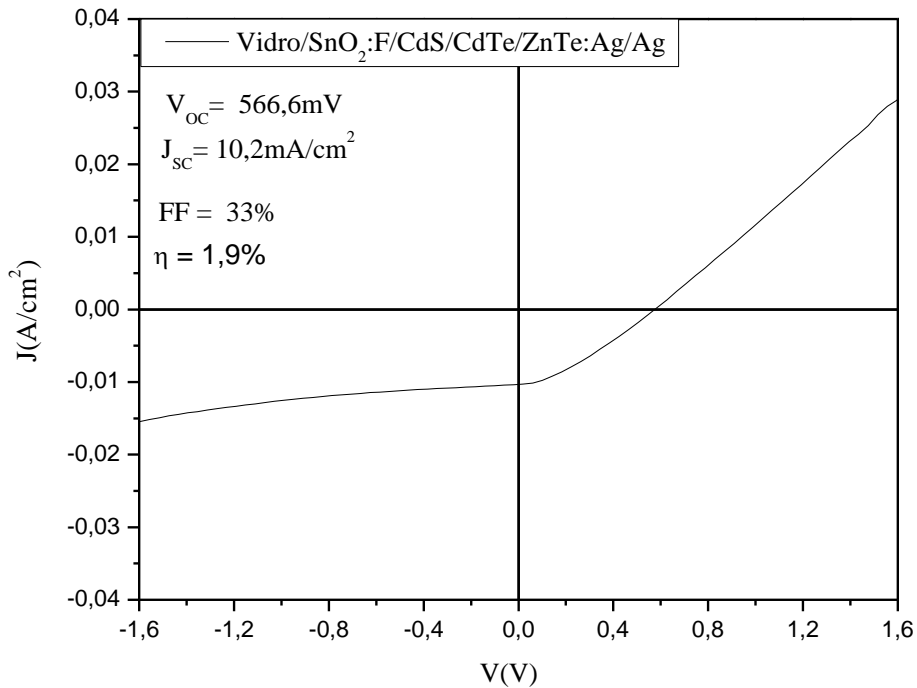


FIG. 4.55 Curva JxV da amostra vidro/SnO₂:F/CdS/CdTe/ZnTe:Ag/Ag

A FIG 4.56 mostra as duas curvas JxV anteriores para comparação.

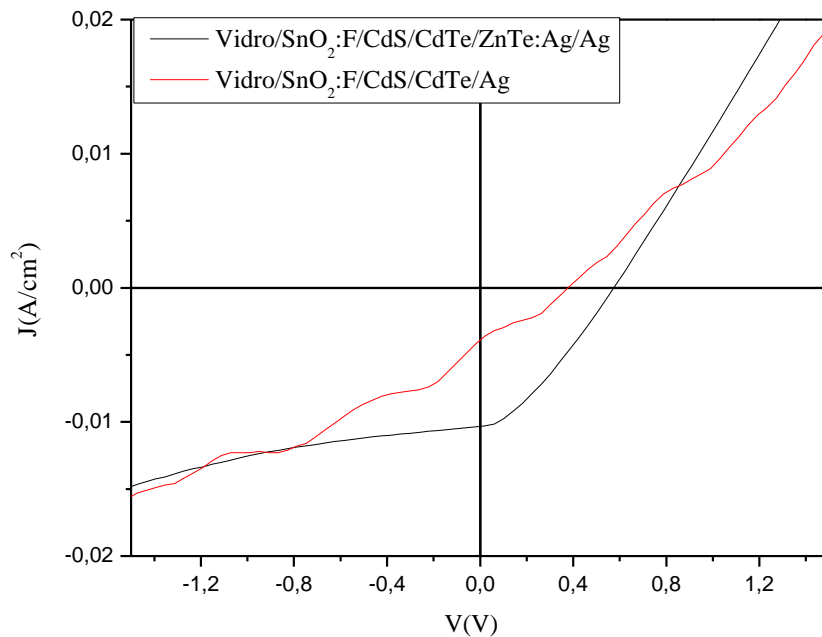


FIG. 4.56 Curva JxV das células solares de CdS/CdTe com e sem ZnTe:Ag

Comparando as duas curvas JxV mostradas na FIG 4.56, pode-se notar que a presença da camada de ZnTe:Ag, aumentou o valor de V_{OC} , o valor de J_{SC} (em módulo), o valor do fator de preenchimento (fill factor) e a eficiência da conversão fotovoltaica da célula. Também é

possível notar pelas formas das curvas mostradas na FIG. 4.56, que a resistência em série da célula diminuiu após a inserção da camada de ZnTe:Ag.

5 CONCLUSÕES

A produção de filmes finos de ZnTe de baixa resistividade foi realizada com sucesso, pois filmes com resistividade na faixa de 1,19 Ω .cm foram obtidos.

A inserção de filme fino de ZnTe:Ag entre a camada de CdTe e o metal de contato de fundo (neste caso cola prata) resultou no desaparecimento do efeito retificador causado pela barreira Schottky associada à interação CdTe/metall, fazendo com que a estrutura CdTe/ZnTe:Ag/Ag tivesse um comportamento ôhmico, melhorando a eficiência da célula solar.

Durante o desenvolvimento do trabalho foi observado que a estrutura SnO₂:F/ZnTe:Ag também possui um comportamento ôhmico.

Após o desenvolvimento deste trabalho, as seguintes conclusões podem ser listadas:

- A dopagem com prata obtida através da imersão por 10 minutos em solução com concentração de 0,6g/L de AgNO₃, aquecida a 60°C, seguida por tratamento térmico a 380°C por 2 horas diminui a resistividade do filme de ZnTe de forma significativa;
- Concentrações de AgNO₃ acima de 0,6g/L na solução, com tempo de imersão de 3 minutos a 60°C, alteraram o tipo de condutividade do ZnTe de tipo P para tipo N;
- Filmes finos de ZnTe com espessuras menores do que 900 nm que foram imersos na solução aquecida a 60°C, com concentração de 0,6g/L de AgNO₃, por tempos maiores do que 6 minutos foram danificados, apresentando descontinuidade;
- Filmes finos de ZnTe com espessuras maiores do que 900 nm que foram imersos na solução aquecida a 60°C, com concentração de 0,6g/L de AgNO₃, por tempos maiores do que 6 minutos não foram danificados, apresentando boa continuidade, mesmo em tempo de imersão de 20 minutos;
- A presença da prata em filmes finos de ZnTe diminui a resistividade do filme, diminui a concentração de portadores, aumenta a mobilidade dos portadores, diminui a densidade de defeitos na banda proibida e diminui a energia da banda proibida do material.

6 TRABALHOS FUTUROS

Determinar o perfil de difusão da prata no filme de ZnTe, com a finalidade de avaliar como a profundidade de difusão da prata afeta as propriedades elétricas do ZnTe.

Determinar a concentração de AgNO_3 e temperatura da solução, assim como o tempo de imersão necessários para que haja a dopagem do ZnTe ao longo de toda a espessura do filme.

Produzir e estudar filmes finos de ZnTe com baixa resistividade, dopados com outros elementos, com a finalidade de avaliar quais materiais seriam mais adequados para a produção do ZnTe de baixa resistividade a serem aplicados em células de CdS/CdTe de baixo custo e alto desempenho.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ali, Z. **Fabrication of II-VI semiconductor thin films and a study of structural, optical and electrical properties.** Tese (Doutorado em Física), Universidade Quaid-i-Azam, Paquistão, 2005.
- AMIN. N., SOPIANB. K., KONAGAIC. M. **Numerical modeling of CdS/CdTe and CdS/CdTe/ZnTe solar cells as a function of CdTe thickness.** Solar Energy Materials & Solar Cells, 2007.
- ANTHONY.T.C., FAHRENBRUCH.A.L., BUBE.R.H.**Growth of CdTe films by closed-spaced vapor transport.** J.Vac.Sci.Technol.A.Vol.2,No.3,july-sept.1984
- AQILI A. K. S., MAQSSOD A., ALI, Z. **Properties of Ag doped ZnTe thin films by an ion exchange process.** Applied Surface Science, 191, (2002), 280-285.
- AQILI A., AKRAM K.S., AHMAD J. S., ZULFIQAR A. B, AL-OMARI S. **Ag doped ZnTe films prepared by closed space sublimation and an ion exchange process.** Journal of Alloys and Compounds 520 (2012) 83– 88
- ARAMOTO, T., KUMAZAWA, S., HIGUCHI, H., ARITA, T., SHIBUTANI, S., NISHIO, T., NAKAJIMA, J., TSUJI, M., HANAFUSA, A., HIBINO, T., OMURA, K., OHYAMA, H., MUROZONO, M. **16% Efficient thin-film CdS/CdTe solar cells.** Japanese Journal of Applied Physics 36, Parte 1, No. 10, 1997. 6304-6305.
- BALUA, A.R., C, V.S. NAGARETHINAMA,C, A. THAYUMANAVANA,C, K.R. MURALIB,C, C. SANJEEVIRAJAB,C, M. JAYACHANDRANB. **Effect of thickness on the microstructural, optoelectronic and morphological properties of electron beam evaporated ZnTe films.** Journal of Alloys and Compounds 502 (2010) 434–438
- BARATI. A., A. KLEIN, W. JAEGERMANN. **Deposition and characterization of highly p-type antimony doped ZnTe thin films.** Thin Solid Films 517 (2009) 2149–2152
- BONNET. D., **Manufacturing of CSS CdTe solar cells,** Thin Solid Films, 2000.
- BOSE. D. N., BHUNIA. S. **High resistivity In-doped ZnTe: electrical and optical properties.** Bull. Mater. Sci., Vol. 28, No. 7, pp. 647–650, 2005.
- BUBE. R. H., FAHRENBRUCH, M. B. **Fundamentals of Solar Cells.** New York. Academic Press. 1983.
- Caboclo, G. D., **Efeitos do tratamento térmico com CdCl₂ sobre filmes finos de CdS.** Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, 2012.

- CHOPRA, K.L., PAULSON, P.D., DUTTA, V. **Thin-film Solar cells: an overview**. Progress In Photovoltaics: Research And Applications 12, 2004; 69–92.
- CORTES, A., GOMEZ, H., MAROTTI, R.E., RIVEROS, G., DALCHIELE, E.A. **Grain size dependence of the bandgap in chemical bath deposited CdS thin films**. Solar Energy Materials & Solar Cells 82, 2004, 21–34.
- DE MELO, O., LARRAMENDI, E. M., DUART M., VÉLEZ M. H., STANGL J., SITTER H. **Structure and growth rate of ZnTe films grown by isothermal closed space sublimation**. Journal of Crystal Growth. doi:10.1016/j.jcrysgro.2007.06.030
- DEMTSU, S. H., SITES. J. **Impact of Back–Contact Materials on Performance and Stability of CdS/CdTe Solar Cells**. Tese (Doutorado em Física), Universidade do Estado do Colorado, Fort Collins, EUA, 2006.
- DOBSON. K. D., FISHER. I. V., HODES. G., CAHEN. D. **Stability of CdS/CdTe thin-film solar cells**. Solar. Energy. Materials. & Solar. Cells 62. 295-325. 2000.
- DZHAFAROV, T. D., F. ONGUL. **Modification of CdTe thin films by Zn reactive diffusion**. J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) 3764–3767 doi:10.1088/0022-3727/38/20/002
- EL-WAKIL, M. **Powerplant Technology**. McGraw-Hill, Edição Internacional, 1984.
- FIRST SOLAR. Internet. <http://www.firstsolar.com/Innovation/CdTe-Technology>, acessado em: 17/08/2012.
- FENG. L., WU. L., LEI. Z., LI. W., CAI. Y., CAI. W., ZHANG. J., LUO. Q., LI. B., ZHENG. J. **Studies of key technologies for large area CdTe thin film solar cell**. Thin Solid Films 515. 5792–5797. 2007.
- FENG. X., KARTIKAY S., SUSHMA B., VASILIOS P., DON L. M., CHRIS F. **Preparation and characterization of ZnTe as an interlayer for CdS/CdTe substrate thin film solar cells on flexible substrates**. Thin Solid Films xxx (2013) xxx–xxx
- GESSERT. T. A., ASHER. S., JOHNSTON. S., YOUNG. M., DIPPO. P., CORWINE. C. **Analysis of CdS/CdTe devices incorporating a ZnTe:Cu/Ti Contact**. Thin Solid Films 515. 6103–6106. 2007.
- GESSERT , T. A., W.K. METZGER, P. DIPPO, S.E. ASHER, R.G. DHERE, M.R. YOUNG. **Dependence of carrier lifetime on Cu-contacting temperature and ZnTe:Cu thickness in CdS/CdTe thin film solar cells**. Thin Solid Films 517 (2009) 2370–2373
- GHOSH . B., D. GHOSH, S. HUSSAIN, R. BHAR, A.K. PAL. **Growth of ZnTe films by pulsed laser deposition technique**. Journal of Alloys and Compounds 541 (2012) 104–110

- Gonçalves, A. R. S., **Produção de filmes finos de ZnTe pela técnica de Sublimação em espaço reduzido**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, 2008.
- GUPTA. A., PARIKH. V., COMPAAN. A. D. **High efficiency ultra-thin sputtered CdTe solar cells**. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90. 2263–2271. 2006.
- HOSSAIN, M.S., R. ISLAM, K.A. KHAN. **Temperature effect on the electrical properties of undoped and vanadium-doped ZnTe thin films**. *Renewable Energy* 33 (2008) 642–647
- HUANG. J., L. J. WANG, K. TANG, RUN XU, J. J. ZHANG, Y. B. XIA AND X. G. LU. **Growth of high quality CdZnTe films by close-spaced sublimation method**. *Physics Procedia* 32 (2012) 161 – 164;
- ISHIZAKI T., OHTOMO T., FUWA A. **Structural, optical and electrical properties of ZnTe thin films electrochemically deposited from a citric acid aqueous solution**. *Journal Of Physics D: Applied Physics* 37 (2004) 255–260.
- JÄGER-WALDAU, A. **3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, 2606, 2003.
- JARKOV. A., S. BEREZNEV, O. VOLOBUJEVA, R. TRAKSMAA, A. TVERJANOVICH, A. O' PIK, E. MELLIKOV. **Photo-assisted electrodeposition of polypyrrole back contact to CdS/CdTe solar cell structures**. *Solid Films* (2013),
- JOHN. V. S., A.C., T. MAHALINGAM A, JINN P. CHU. **Synthesis and characterization of copper doped zinc telluride thin films**. *Solid-State Electronics* 49 (2005) 3–7
- JOST, W. **Diffusion in solids, liquids and gases**. New York: Academic. 1960.
- KAZMERSKI, L. L. **Photovoltaics: a review of cell and module technologies**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 1, n.1/2, 71-170, 1997.
- KIM. S. H. A., JIN HYUNG AHN A, HYUNG SEOK KIM A, HEON MIN LEE A, DONG HWAN KIM. **The formation of ZnTe:Cu and CuxTe double layer back contacts for CdTe solar cells**. *Current Applied Physics* 10 (2010) S484–S487,
- KRYSHTABA. T.,J.A. ANDRACAA, L.V. BORKOVSKAB, N.O. KORSUNSKAB, YE.F. VENGERB, YU.G. SADOFYEV. **Effect of CdTe monolayer insertion on CdZnTe/ZnTe quantum well characteristics**. *Microelectronics Journal* 39 (2008) 418–422
- KURBATOV. D.I., V.V. KOSYAK , M.M. KOLESNYK , A.S. OPANASYUK, S.N. DANILCHENKO, YU. P. GNATENKO. **Structural and electrical properties of ZnS/CdTe and ZnTe/CdTe heterostructures**. *Materials Chemistry and Physics* xxx (2013) 1e6

- LUSCHITZ, J., LAKUS-WOLLNY, K., KLEIN, A., JAEGERMANN, W. **Growth regimes of CdTe deposited by close-spaced sublimation for application in thin film solar cells.** *Thin Solid Films* 515, 5814–5818, 2007.
- MAJOR, J.D., K.DUROSE. **Early stage growth mechanisms of CdTe thin films deposited by close space sublimation for solar cells.** *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 3165–3170
- MANNHEIMER, W.A. **Microscopia dos Materiais.** Edição da Sociedade Brasileira de Materiais. São Paulo. 2002.
- MAQSOOD, A., SHAFIQUE, M. **Properties of Cu-doped ZnTe thin films prepared by closed space sublimation (CSS) techniques.** *Journal of Materials Science* 39.1101 – 1103. 2004.
- MARLETTA A., JÚNIOR E. M. **Cálculo do Coeficiente de Transmissão de uma Junção Metal-Semicondutor Usando a Aproximação WKB.** *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 19, no.1, março, 1996.
- MATHEW, X., ENRIQUE, J. P. **Temperature dependence of the optical transitions in CdTe thin film-investigation with photoresponse spectra.** *Solar Energy Materials & Solar Cells* 63, 2000, 347-354.
- Menezes, C. A. B., **Estudo da influência do teor de elementos de terras raras leves nas cerâmicas de zircônia-céria-ítria.** Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). USP, 2001.
- MOUTINHO, H. R., ALBIN, D., YAN, Y., DHERE, R.G., LI, X., PERKINS, C., JIANG, C.-S., TO, B., AL-JASSIM, M.M. **Deposition and properties of CBD and CSS CdS thin films for solar cell application.** *Thin Solid Films* 436, 2003, 175–180.
- NOUFI, R. **High Efficiency CdTe and CIGS Thin Film Solar Cells: Highlights of the Technologies Challenges.** National Renewable Energy Laboratory, Presented at the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-4), held May 7-12, 2006 in Waikoloa, Hawaii
- OLIVA, A. I., CASTRO-RODRIGUEZ, SOLIS-CANTO, O., VÍTOR SOSA, QUINTANA, P., PEÑA, J.L., **Comparison of properties of CdS thin films grown by two techniques.** *Applied Surface Science* 205, 2003, 56-64.
- PADILHA, A. F. e AMBROZIO, F. **Técnicas de análise microestrutural.** São Paulo: Hemus. 1985.
- RAMALINGAM, M. R. **Cadmium Zinc Telluride Solar Cells by Close Spaced Sublimation.** Tese (Mestrado em engenharia elétrica). University of South Florida, 2004.
- REYNOSO V. C. S. **Controle do Crescimento de Nanoestruturas Semicondutoras do Tipo CdTe e CdTeS em Matriz Vítreá Borossilicato,** Tese (Doutorado em Física). Unicamp. 2007.

- RIOUX. D., NILES. D.W.e HÖCHST. H. **ZnTe: A potential interlayer to form low resistance back contacts in CdS/CdTe solar cells** J. Appl. Phys., v. 73, n. 12, Junho, 1993.
- ROSE, D. H., HASOON, F. S., ALBIN, D. S., RIBELIN, R. M., LI, X. S., MAHATHONGDY, Y., GESSERT, T. A., SHELDON, P. **Fabrications procedures an process sensitivities for CdS/CdTe solar cells.** Progress in Photovoltaics Research and Applications 7, 331-340, 1999.
- SALEM, A. M., DAHY, T. M., EL-GENDY, Y.A. **Thickness dependence of optical parameters for ZnTe thin films deposited by electron beam gun evaporation technique** Physica B 403 (2008) 3027–3033
- SENA C.L. O., OLIVEIRA G. C. A., JÚNIOR P. A. **Uma demonstração simples sobre a analogia clássica do efeito de tunelamento quântico.** XVI Simpósio Nacional de Ensino de Física. 2005.
- SINGH. P., ABHIJIT M. **Effect of donor (I) or acceptor (N) co-dopigon Cr doped (ZnTe).** clusters Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323 (2011) 167–175
- SITES. J., PAN. J. **Strategies to increase CdTe solar-cell voltage.** Thin Solid Films 515, 2007, 6099–6102.
- SIVARAMAN. G. **Characterization Of Cadmium Zinc Telluride Solar Cells.** Dissertação (Mestrado em Física). Universidade do Sul da Flórida. 2003.
- SPÄTH. B., FRITSCHÉ. J., SÄUBERLICH. F., KLEIN. A., JAEGERMANN. W. **Studies of sputtered ZnTe films as interlayer for the CdTe thin film solar cell.** Thin Solid Films 480–481. 204–207. 2005
- SZE, S. M. **Physics of Semiconductor Devices**, New York: John Wiley & Sons, 1981. 403 p.
- SU. C.H., SHA.Y.G. **Growth of wide band gap II-VI compound semiconductors by physical vapor transport.** CurrentTopics in Crystal Growth Res.2.1995
- SWART. J. W. **Microfabricação: Projeto e Construção de CI's MOS.** Centro de Componentes Semicondutores. Unicamp. 2006.
- TAYLOR. A., SINCLAIR H. **Precise lattice constants determination of cubic crystals from x-ray powder diffractometric measurements.** Proc. Phys. Soc., 57-126, 1945, Volume 37, Number 3, 1985.
- TOWNSEND, S.W., **Electrical and optical properties of bias stressed cadmium telluride solar cells.** Tese (Doutorado em Física). Universidade Golden, Colorado, 2001.
- WANG, W., XIA, G., ZHENG, J., FENG, L., HAO, R. **Study of polycrystalline ZnTe (ZnTe:Cu) thin films for photovoltaic cells.** J. Mater Sci: Mater Electron 18, 2007, 427–431.

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