

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**VIVIENNE DENISE FALCÃO**

**FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE CdS/CdTe**

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

Orientação: Prof<sup>ª</sup>. Leila Rosa de Oliveira Cruz - D. C

Co-orientação: Prof. Carlos Luiz Ferreira - D. C.

Rio de Janeiro

2005

c2005

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha.

Rio de Janeiro – RJ      CEP: 22290-270

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

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

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

620.11846    Falcão, Vivienne Denise.  
F 178 f      Fabricação de células solares de  
CdS/CdTe / Vivienne Denise Falcão. – Rio de  
Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2005.  
120 f. : il., tab.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar  
de Engenharia – Rio de Janeiro, 2005.

1. Compostos químicos. 2. Filmes finos -  
CdS/CdTe. 3. Células Solares. I. Título. II.  
Instituto Militar de Engenharia.

CDD 620.11846

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**VIVIENNE DENISE FALCÃO**

FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE CdS/CdTe

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

Orientadora: Leila Rosa de Oliveira Cruz - D. C.

Co-orientador: Carlos Luiz Ferreira - D. C.

Aprovada em 28 de fevereiro de 2005 pela seguinte Banca Examinadora:

---

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

---

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

---

Prof. José Roberto Tavares Branco - Ph. D. do CETEC/MG

---

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

Rio de Janeiro

2005

A Deus e à minha família.

## AGRADECIMENTOS

A Deus e a meus pais, em especial minha mãe Marlene Margarida Falcão, a quem tudo devo.

À Prof<sup>a</sup>. Leila Rosa de Oliveira Cruz pela orientação, atenção e apoio imprescindíveis.

Ao Prof. Carlos Luiz Ferreira pela co-orientação e atenção.

Ao Prof. José Luiz Aarestrup Alves, da Universidade Federal de São João del Rei, responsável por minha Iniciação Científica, com quem aprendi a gostar de pesquisa, pela confiança e apoio e ao amigo Luiz Cláudio de Carvalho pelo apoio e amizade.

À equipe do Laboratório de Filmes Finos: pesquisadores Irani Guedes Mattoso, Rosângela Maia Pinto Alves e em especial ao Capitão Wagner, pela amizade, atenção e colaboração.

A todos os professores e técnicos, em especial aos funcionários Joel e Carlos Roberto, ao Capitão Veltri e Eloísa da Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais-SE/4, que contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Exército Brasileiro, através do Instituto Militar de Engenharia, que possibilitou a realização deste curso e as condições necessárias para execução deste trabalho.

Ao CENPES/PETROBRÁS e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

Ao Engenheiro Ricardo Silva Aderne, do Núcleo de Catálise (NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ), pelas caracterizações ópticas.

Ao Prof. Rodrigo Prioli, da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), pelas medidas de espessura dos filmes.

Aos pesquisadores Dr. Ramesh Dhere e Dr. Hélio Moutinho, do National Renewable Energy Laboratory, pelas sugestões durante a fabricação das células, pela caracterização elétrica das mesmas e pelas análises de microscopia de força atômica.

Ao Prof. Bernardo Ruegger Almeida Neves e à sempre amiga Elisângela Silva Pinto, ambos do Laboratório de Nanoscopia da UFMG, pelas análises de microscopia de força atômica.

Aos pesquisadores Alexandre Mello e José Thadeu P. Dantas Cavalcante do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas pela digitalização dos dados de caracterização elétrica.

A toda minha família, em especial a Manoel, pelo carinho, apoio e compreensão durante esta etapa tão importante.

À sempre amiga, de todas as horas, Cláudia, por todos os momentos compartilhados, pelo apoio e amizade incondicionais.

Aos amigos que aqui fiz: Cristiane, Fernando e Alberto pelos momentos que juntos passamos, pelo carinho e amizade. Vocês foram verdadeiros presentes!

Aos colegas de turma Valter, Rodrigo, Marcelo, Renata, Luciano, Izabella, Sheyla e Tenente Borges; aos colegas de curso Fernandinho, Fabiano, Vivian, Paulo, Alisson, Diegles, Douglas, Marcos, Capitão Souza Lima, Capitão Ricardo, Capitão Naylor e aos amigos e companheiros de moradia Elaine, Solange, Gleicy, Christian, Itamar e Tibério por tudo que juntos passamos.

“Não, não pares! É graça divina começar bem. Graça maior persistir na caminhada certa, manter o ritmo... Mas a graça das graças é não desistir, podendo ou não, embora aos pedaços chegar até o fim!”

DOM HELDER CÂMARA

## SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....	12
LISTA DE TABELAS .....	16
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	17
LISTA DE SIGLAS.....	20
<b>1      INTRODUÇÃO .....</b>	<b>23</b>
1.1    Posicionamento do Trabalho .....	23
1.2    Objetivo .....	25
<b>2      REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>26</b>
2.1    Breve Histórico da Tecnologia de Células Solares .....	26
2.2    Células Solares .....	27
2.3    Tipos de Células Solares.....	29
2.4    Parâmetros de Uma Célula Solar .....	32
2.5    A Célula CdS/CdTe .....	35
2.6    Fabricação de Células Solares de CdS/CdTe de Alta Eficiência.....	40
2.6.1    Detalhes Importantes Quanto ao Projeto do Dispositivo .....	40
2.6.2    Tecnologia de Deposição: A Técnica de Sublimação Em Espaço Reduzido .....	41



2.6.3	Procedimento de Fabricação .....	44
2.6.3.1	Preparação do Substrato .....	45
2.6.3.2	Obtenção do Contato Frontal .....	45
2.6.3.3	Deposição da Camada de CdS .....	48
2.6.3.4	Deposição da Camada de CdTe Por CSS.....	50
2.6.3.5	Tratamento Térmico Químico .....	53
2.6.3.6	Ataque Químico Pré-Contato.....	56
2.6.3.7	Formação do Contato Traseiro .....	58
2.6.3.8	Finalização do Contato Traseiro .....	60
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>61</b>
3.1	Procedimento para Fabricação da Célula Solar de CdS/CdTe.....	61
3.1.1	Preparação do Substrato .....	62
3.1.2	Deposição do Camada de ITO .....	63
3.1.3	Deposição da Camada de CdS .....	64
3.1.4	Deposição da Camada de CdTe .....	67
3.1.5	Tratamento Térmico-Químico.....	70
3.1.6	Ataque Pré-Contato .....	71
3.1.7	Deposição do Contato Traseiro .....	71
3.2	Caracterização dos Filmes Obtidos .....	73
3.2.1	Medidas de Espessura .....	74

3.2.2	Análise da Composição, Morfologia e da Microestrutura.....	74
3.2.3	Difração de Raios X.....	75
3.2.4	Caracterização Elétrica.....	75
3.2.5	Caracterização Óptica .....	78
3.2.6	Obtenção dos Parâmetros da Célula.....	79
<b>4</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>81</b>
4.1	Caracterização das Camadas Individuais.....	81
4.1.1	Camada de TCO .....	81
4.1.1.1	Espessura.....	81
4.1.1.2	Transmitância Óptica.....	82
4.1.1.3	Caracterização Elétrica.....	82
4.1.2	Camada de CdS .....	83
4.1.2.1	Espessura.....	83
4.1.2.2	Transmitância e Refletância .....	84
4.1.2.3	Morfologia.....	87
4.1.3	Camada de CdTe .....	89
4.1.3.1	Espessura.....	89
4.1.3.2	Morfologia.....	89
4.1.3.3	Composição.....	90
4.1.3.4	Transmitância e Refletância .....	90

4.1.3.5	Efeito do Tratamento Térmico-Químico com CdCl <sub>2</sub> na Camada de CdTe.....	93
4.1.4	Efeito do Oxigênio na Camada de CdTe .....	94
4.2	Caracterização das Células Solares.....	99
4.2.1	Parâmetros Fotovoltaicos Medidos no IME .....	99
4.2.2	Parâmetros Fotovoltaicos Medidos no NREL .....	105
<b>5</b>	<b>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>107</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>112</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>114</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>115</b>

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1	Esquema básico de uma célula fotovoltaica, mostrando o movimento dos elétrons na junção. ....	28
FIG. 2.2	Circuito equivalente de uma célula solar. O diodo representa a célula solar (junção p-n) não iluminada (SHAH et al, 1999).....	32
FIG. 2.3	Curva densidade de corrente (J) em função da tensão (V) para uma célula solar no escuro e sob iluminação (SHAH et al, 1999).....	33
FIG. 2.4	Montagem experimental para obtenção da curva I x V (adaptado de SMESTED et al, 1998).....	35
FIG. 2.5	Esquema de uma célula solar de CdS/CdTe (SEMICONDUCTORS AND ELECTROCERAMICS, UNIVERSITY OF DURHAM, 2003).....	36
FIG. 2.6	Estrutura de bandas de energia do semiconductor CdTe mostrando a transição de banda proibida direta $\Gamma\Gamma$ (FALCÃO et al, 2002).....	39
FIG. 2.7	(a) Esquema da câmara de deposição de CSS do Laboratório de Filmes Finos do IME. (b) Local onde a deposição ocorre (PINHEIRO, 2004).....	43
FIG. 2.8	Curva I x V de duas células solares diferentes mostrando o “rollover” devido à presença de barreira Schottky no contato (Adaptada de POTLOG et al, 2003). ....	59
FIG. 3.1	Esquema do dispositivo fabricado.....	62
FIG. 3.2	Equipamento para deposição por pulverização catódica assistida por campo magnético constante do Laboratório de Filmes Finos do IME. ....	63

FIG. 3.3 Aparato experimental montado no Laboratório de Filmes Finos do IME para deposição de filmes de CdS por CBD (a) esquema e (b) foto durante deposição. ....	67
FIG. 3.4 Fonte de CdTe preparada com pasta de CdTe e propilenoglicol após secagem. ....	69
FIG. 3.5 Sistema CSS do Laboratório de Filmes Finos do IME. ....	69
FIG 3.6 Blocos de grafite da fonte e do substrato, juntamente com os espaçadores de quartzo, na configuração pronta para recozimento. ....	71
FIG. 3.7 Interior da câmara do sistema de deposição EDWARDS 19A. ....	72
FIG. 3.8 Arranjo para medidas elétricas mostrando as permutações entre os contatos. ....	76
FIG. 3.9 Formas típicas de geometria para medidas elétricas usando o método de van der Pauw. ....	77
FIG. 3.10 Montagem experimental para obtenção da curva I x V. ....	80
FIG. 3.11 Curva potência x tensão para obtenção da potencia máxima. ....	80
FIG. 4.1 Espectro de transmitância dos filmes de ITO (0,32 $\mu\text{m}$ ) e $\text{SnO}_2\text{:F/SnO}_2$ depositados sobre borossilicato. ....	82
FIG. 4.2 Espectro de transmitância dos filmes de CdS de uma camada depositados sobre vidro/ITO(0,32 $\mu\text{m}$ ) e sobre vidro/ $\text{SnO}_2\text{:F/SnO}_2$ . ....	84
FIG. 4.3 Espectro de transmitância dos filmes de CdS depositados sobre vidro/ITO(0,32 $\mu\text{m}$ ) com uma, duas e três camadas. ....	85
FIG. 4.4 Espectro de refletância do filme de CdS com três camadas (0,29 $\mu\text{m}$ ). ....	86
FIG. 4.5 Coeficiente de absorção do filme de CdS com três camadas (0,29 $\mu\text{m}$ ). ....	86
FIG. 4.6 Energia da banda proibida do filme de CdS com três camadas (0,29 $\mu\text{m}$ ). .	87

FIG. 4.7 Imagem obtida no MFA da superfície do filme de CdS com (a) uma camada (0,09 $\mu\text{m}$ ) e (b) três camadas (0,29 $\mu\text{m}$ ). .....	88
FIG. 4.8 Imagem obtida no MFA da superfície do filme de CdTe depositado sobre vidro/ITO/CdS sendo $P = 1$ Torr de Ar, $T_{fo} = 750^\circ\text{C}$ , $T_{sub} = 560^\circ\text{C}$ e $t_{dep} = 10$ min. ....	90
FIG. 4.9 Espectro de transmitância do filme de CdTe.....	91
FIG. 4.10 Espectro de refletância do filme de CdTe. ....	92
FIG. 4.11 Coeficiente de absorção do filme de CdTe. ....	92
FIG. 4.12 Energia da banda proibida do filme de CdTe.....	93
FIG. 4.13 Imagens obtidas no MFA da superfície de filmes de CdTe depositados com $P = 1$ Torr de Ar puro, $T_{fo} = 750^\circ\text{C}$ , $T_{sub} = 560^\circ\text{C}$ : (a) como depositado e (b) após tratamento térmico-químico em presença de $\text{CdCl}_2$ . ....	94
FIG. 4.14 Micrografias obtidas no MEV de filmes de CdTe depositados com $T_{fo} = 750^\circ\text{C}$ , $T_{sub} = 600^\circ\text{C}$ e $P_{mist} = 10$ Torr: (a) 0% $\text{O}_2$ e (b) 10% $\text{O}_2$ .....	96
FIG. 4.15 Imagem obtida no MFA dos filmes de CdTe depositados com $T_{fo} = 750^\circ\text{C}$ , $T_{sub} = 600^\circ\text{C}$ , $P_{mist} = 10$ Torr e com diferentes percentuais de $\text{O}_2$ na mistura: (a) 0%; (b) 10% e (c) 20%.....	97
FIG. 4.16 Espectro de difração de raios X de filmes de CdTe depositados com $P_{mist} = 10$ Torr, $T_{fo} = 750^\circ\text{C}$ e $T_{sub} = 600^\circ\text{C}$ , com diferentes percentuais de $\text{O}_2$ . ...	98
FIG. 4.17 Curva $I \times V$ de uma célula vidro/ITO (0,70 $\mu\text{m}$ )/CdS/CdTe/Au. ....	100
FIG. 4.18 Curva $I \times V$ de uma célula vidro/ $\text{SnO}_2$ :F/ $\text{SnO}_2$ /CdS/CdTe/Au. ....	100
FIG. 4.19 Curva $I \times V$ de uma célula vidro/ITO(0,32 $\mu\text{m}$ )/CdS/CdTe/Au sem tratamento térmico-químico com $\text{CdCl}_2$ e sem ataque químico NP pré-contato sendo a camada de CdTe depositada em atmosfera inerte.....	103

- FIG. 4.20 Curva I x V de uma célula vidro/ITO(0,32  $\mu\text{m}$ )/CdS/CdTe/Au submetida ao tratamento térmico-químico com  $\text{CdCl}_2$  e ao ataque químico NP pré-contato sendo a camada de CdTe depositada em atmosfera inerte. ....103
- FIG. 4.21 Curva I x V de uma célula vidro/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ / $\text{SnO}_2$ /CdS/CdTe/Au submetida ao tratamento térmico-químico com  $\text{CdCl}_2$  e ao ataque químico NP pré-contato sendo a camada de CdTe depositada em atmosfera inerte. ....104
- FIG. 4.22 Curva I x V de uma célula vidro/ITO(0,32  $\mu\text{m}$ )/CdS/CdTe/Au submetida ao tratamento térmico-químico com  $\text{CdCl}_2$  e ao ataque químico NP pré-contato sendo a camada de CdTe depositada em atmosfera contendo oxigênio. ....104

## LISTA DE TABELAS

TAB. 3.1	Concentração, volume e função das soluções constituintes do banho químico para deposição do filme de CdS. ....	66
TAB. 4.1	Resistência superficial dos filme de ITO depositados à temperatura ambiente, potência de 40 W e pressão de $3,8 \cdot 10^{-3}$ Torr, com diferentes espessuras. ....	83
TAB. 4.2	Espessura da camada de CdS.....	83
TAB. 4.3	Rugosidade e tamanho de grão dos filmes de CdS depositados sobre vidro/ITO(3226 Å). ....	88
TAB. 4.4	Composição do filme de CdTe depositado sobre vidro/ITO/CdS sendo $P = 1$ Torr de Ar, $T_{fo} = 750^{\circ}\text{C}$ , $T_{sub} = 560^{\circ}\text{C}$ e $t_{dep} = 10$ min. ....	90
TAB. 4.5	Taxa de deposição de filmes de CdTe depositados com $P_{mist} = 10$ Torr, $T_{fo} = 750^{\circ}\text{C}$ e $T_{sub} = 600^{\circ}\text{C}$ em função do percentual de oxigênio.....	96
TAB. 4.6	Análise composicional por EDS de filmes de CdTe depositados com $P_{mist}=10$ Torr, $T_{fo} = 750^{\circ}\text{C}$ e $T_{sub} = 600^{\circ}\text{C}$ , com diferentes percentuais de $\text{O}_2$ . ....	96
TAB. 4.7	Parâmetros fotovoltaicos do primeiro conjunto de células fabricadas.....	101
TAB. 4.8	Parâmetros fotovoltaicos do segundo conjunto de células fabricadas. ....	105
TAB. 4.9	Comparação dos parâmetros fotovoltaicos medidos no IME no NREL.....	106



## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

### ABREVIATURAS

AM	Massa de ar
APCSS	Sublimação em Espaço Reduzido à Pressão Atmosférica
APCVD	Deposição Química a Vapor à Pressão Atmosférica
BM	Solução de Bromo Metanol
CBD	Deposição por Banho Químico
CIGS	Disseleneto de Cobre Índio Gálio
CIS	Disseleneto de Cobre Índio
CSS	Sublimação em Espaço Reduzido
CTO	Estanato de Cádmio
DK	Solução de Dicromato de Potássio
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
HT	Alta Temperatura de Substrato
IT	Temperatura de Substrato Intermediária
ITO	Óxido de índio-estanho
LPCVD	Deposição Química a Vapor em Baixas Pressões
LT	Baixa Temperatura de Substrato
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MFA	Microscópio de Força Atômica
MOCVD	Deposição Química a Vapor por Organometálicos
NP	Solução de Ácido Nítrico e Fosfórico
TCO	Óxido Transparente Condutivo
ZTO	Estanato de Zinco

## SÍMBOLOS

$\alpha$	coeficiente de absorção
$A$	fator de qualidade do diodo
$\eta$	eficiência de conversão
$\nu$	freqüência dos fótons incidentes
$E$	energia do fóton
$E_g$	energia da banda proibida
$FF$	fator de preenchimento
$h$	constante de Planck
$I_{SC}$	corrente de curto circuito
$J_L$	densidade de corrente gerada pelo diodo sob iluminação
$J_{max}$	densidade de corrente máxima
$J_{SC}$	densidade de corrente de curto circuito
$k$	constante de Boltzmann
$n$	número de portadores
$N$	densidade de estados na interface
$\mu$	mobilidade dos portadores
$P$	pressão
$P_{inc}$	potência dos fótons incidentes
$P_{mist}$	pressão da mistura
$P_{max}$	potência máxima

$q$	carga do elétron
$R_{\square}$	resistência superficial
$R_s$	resistência em série
$R_{sub}$	refletância do substrato
$R_{sh}$	resistência em paralelo
$T$	temperatura em Kelvin
$t$	espessura do filme
$t_{dep}$	tempo de deposição
$T_{fo}$	temperatura da fonte
$T_{fs}$	transmitância filme-substrato
$T_s$	transmitância do substrato
$T_{sub}$	temperatura do substrato
$V$	tensão
$V_D$	tensão aplicada
$V_{OC}$	tensão de circuito aberto
$\phi$	barreira de potencial através da junção
$v$	velocidade dos portadores

## LISTA DE SIGLAS

CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CETEC/MG	Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais
IME	Instituto Militar de Engenharia
NREL	National Renewable Energy Laboratory
PUC-RJ	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

## RESUMO

Células solares de filmes finos que utilizam o CdTe como camada absorvedora, como as células de CdS/CdTe, vêm se mostrando promissoras para geração de energia em grande escala. Eficiências de até 16,5% foram recentemente alcançadas por estas células em laboratório. Módulos de 60 W<sub>p</sub> e 0,72 m<sup>2</sup>, com eficiência de 8%, já são fabricados e comercializados na Europa e EUA. O Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia vem crescendo as camadas componentes desta célula desde 1996. Através de projetos e de várias dissertações de mestrado foi possível controlar os processos de deposição e otimizar as propriedades de cada camada. Isto motivou a escolha do tema do presente trabalho: a fabricação de uma célula solar de CdS/CdTe.

O processo de fabricação envolveu a deposição seqüencial de diferentes camadas em um substrato de vidro. A configuração utilizada foi: vidro/TCO/CdS/CdTe/Au. O TCO é o contato frontal, um óxido transparente e condutor através do qual a luz solar é transmitida. Dois TCOs foram utilizados: um filme de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn (ITO), depositado sobre o vidro por pulverização catódica, e uma bicamada de SnO<sub>2</sub>:F/SnO<sub>2</sub>, também crescida sobre vidro e fornecida pelo National Renewable Energy Laboratory - NREL. Sobre o TCO, o filme de CdS foi crescido pelo método de banho químico. Em seguida, o filme de CdTe foi depositado pela técnica de sublimação em espaço reduzido. O conjunto vidro/TCO/CdS/CdTe foi submetido a tratamentos térmicos e químicos e, finalmente, o ouro foi depositado por evaporação térmica por feixe de elétrons.

A análise das camadas individuais mostrou que os filmes produzidos apresentam os requisitos mínimos necessários para a obtenção de dispositivos eficientes. A introdução de oxigênio na atmosfera gasosa durante o crescimento dos filmes de CdTe e o uso de diferentes TCOs não alteraram a eficiência dos dispositivos fabricados, provavelmente devido à atuação de outros mecanismos de perda mais importantes. O tratamento térmico em presença de CdCl<sub>2</sub> e o ataque químico NP pré-contato realizados sobre a camada de CdTe contribuíram para aumentar a eficiência dos dispositivos fabricados.

O processo de fabricação das células solares de filmes finos de CdS/CdTe foi totalmente desenvolvido no Laboratório de Filmes Finos do IME. O sistema disponível no laboratório para obtenção dos parâmetros fotovoltaicos forneceu valores bastante próximos aos medidos no NREL: V<sub>oc</sub> = 587 mV (IME) e 605,6 mV (NREL); J<sub>sc</sub> = 14 mA/cm<sup>2</sup> (IME) e 18 mA/cm<sup>2</sup> (NREL); FF = 40,8% (IME) e 39,9% (NREL); η = 3,4% (IME) e 4,35% (NREL). A maior eficiência de conversão obtida, 4,35%, confirmada pelo NREL, foi baixa se comparada ao recorde mundial de 16,5%, mas pode ser melhorada otimizando-se algumas etapas do processo de fabricação, como a redução da espessura da camada de CdS e da resistência ôhmica do contato para o CdTe.

## ABSTRACT

CdTe thin film solar cells are considered as an attractive alternative for energy generation in large scale. Conversion efficiencies of up to 16.5% have been recently achieved in laboratory. Modules with 60 W<sub>p</sub>, 0.72 m<sup>2</sup> and 8% efficiency are currently commercialized, in modest scale, in Europe and USA.

The elemental layers of this solar cell have been the subject of various research projects at the Thin Film Laboratory of the Instituto Militar de Engenharia since 1996, resulting in the development of deposition processes. The properties of these layers were controlled and optimized. These previous studies motivated the present work providing the conditions for the fabrication of a CdS/CdTe solar cell.

The fabrication procedure consisted of sequentially depositing different layers onto a borosilicate glass substrate, configured as glass/TCO/CdS/CdTe/Au. The TCO is the front contact, a transparent conducting oxide which is exposed to light. Two TCOs were used: a In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn (ITO) film deposited by RF magnetron sputtering and a SnO<sub>2</sub>:F/SnO<sub>2</sub> bilayer also deposited onto glass and supplied by National Renewable Energy Laboratory - NREL. The CdS film was deposited onto TCO by chemical bath deposition, after what a CdTe thin film was grown by close spaced sublimation. The glass/TCO/CdS/CdTe arrangement was submitted to thermo-chemical treatments followed by the deposition of gold, which was carried out in an electron-beam evaporation system.

Analysis of the individual layers showed that the films have the minimum requirements necessary to obtain efficient devices. The introduction of oxygen in the atmosphere during the growth of the CdTe films and the use of different TCOs did not improve the efficiency of the devices, probably due to other more important loss mechanisms. The CdCl<sub>2</sub> annealing and NP etch carried on the CdTe layer before contact deposition contributed to increase the efficiency of the devices.

The manufacturing process of CdS/CdTe thin film solar cells was developed in the Thin Film Laboratory of the Instituto Militar de Engenharia. The available system in the laboratory for the measurement of photovoltaic parameters yielded values near to the ones measured at NREL: V<sub>oc</sub> = 587 mV (IME) and 605.6 mV (NREL); J<sub>sc</sub> = 14 mA/cm<sup>2</sup> (IME) and 18 mA/cm<sup>2</sup> (NREL); FF= 40.8% (IME) and 39.9% (NREL); η = 3.4% (IME) and 4.35% (NREL). The highest efficiency of 4.35%, as measured at NREL, is low, compared with the world wide record of 16.5%, but it can be improved by optimizing some stages of the manufacturing process such as the reduction of the thickness of the CdS layer and the resistance of the ohmic contact with CdTe.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 POSICIONAMENTO DO TRABALHO

Nos últimos anos, tem sido crescente o interesse da sociedade por questões ligadas à proteção do ambiente, à escassez dos recursos energéticos e à procura por novos recursos alternativos, não poluentes, como por exemplo, a energia solar.

Existem várias maneiras de transformar a radiação solar em energia para uso final. Uma delas é através das células solares. As células solares são sistemas de conversão direta de energia solar em energia elétrica por meio do efeito fotovoltaico. Estes sistemas têm evoluído enormemente desde as suas primeiras utilizações na década de 50.

O fato de as células solares não terem grande utilização na produção de eletricidade para uso terrestre deve-se aos custos, ainda relativamente elevados, desta energia comparados aos das formas mais estabelecidas de produção de energia elétrica como a hidro-geração e a termo-geração. Recentemente, várias pesquisas realizadas na área visam à obtenção de uma técnica que possibilite produzir células solares confiáveis, utilizando pouco material semicondutor e em larga escala, resultando em um dispositivo mais barato e, conseqüentemente, energia mais barata. Estes estudos têm se dirigido a diferentes materiais semicondutores na forma de filmes finos e técnicas de deposição dos mesmos. Dentre os materiais na forma de filmes finos está o telureto de cádmio (CdTe) que, juntamente com o sulfeto de cádmio (CdS), pode formar uma célula solar.

Células solares de CdS/CdTe mostram-se promissoras para geração de energia para aplicações terrestres. Desde a fabricação da primeira célula solar de CdTe, por CUSANO, em 1963, e do trabalho de BONNET, que em 1972 demonstrou a possibilidade de fabricar uma célula solar baseada na junção CdS/CdTe, os mecanismos para aumento de eficiência deste dispositivo tem sido amplamente estudados. A eficiência máxima teórica das células de CdS/CdTe é 29,7% (DE VOS et al, 1994). Entretanto, o recorde de eficiência para células de laboratório é 16,5%

(Wu et al, 2001), que representa aproximadamente 56% do valor teórico. Sendo assim, são crescentes os esforços para otimização do processo de fabricação visando-se obter células com eficiências mais elevadas não só em escala laboratorial como também para fabricação de módulos em escala industrial.

A fim de se obter células de alta eficiência, várias técnicas de deposição de filmes de CdTe e de CdS, tais como evaporação resistiva a vácuo, ablação a laser, pulverização catódica (sputtering), eletrodeposição, CBD (deposição por banho químico), pirólise com spray, APCVD (deposição química a vapor à pressão atmosférica), MOCVD (deposição química a vapor de organometálicos), CSS (sublimação em espaço reduzido) e filme espesso (screen printing), têm sido utilizadas.

A técnica de sublimação em espaço reduzido (CSS) é particularmente atrativa para deposição de filmes de CdTe pelo fato de propiciar altas taxas de deposição, por produzir filmes com grãos maiores que aqueles depositados por outras técnicas, por poder ser facilmente reproduzível para produção em larga escala e também por não requerer equipamento muito elaborado, uma vez que dispensa o uso de alto vácuo e opera em temperaturas não muito elevadas. É caracterizada pela pequena distância entre a fonte e o substrato, em geral da ordem de milímetros. Além disso, a técnica CSS pode ser empregada em outras etapas do processo de fabricação de células solares de CdS/CdTe, como por exemplo, a fabricação da camada de CdS e também em tratamentos térmico-químicos, como o tratamento da camada de CdTe e/ou CdS em presença de cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2$ ), tratamento este que é essencial para obtenção de dispositivos de alta eficiência. Células CdS/CdTe de alta eficiência têm sido preparadas utilizando esta técnica em várias etapas do processo de fabricação. Dessa forma, é uma técnica bastante promissora para a fabricação de células solares de CdS/CdTe de baixo custo e alta eficiência, adequadas às aplicações terrestres.

O desenvolvimento de células solares de baixo custo e alta eficiência terá grande aplicação no fornecimento de energia em lugares mais isolados do país, distantes da rede elétrica com as vantagens de não consumir combustível, não produzir poluição nem contaminação ambiental, ter longa vida útil, ser resistente às condições climáticas extremas, não ter peças móveis exigindo pouca manutenção (só a limpeza do painel) e por permitir o aumento da potência instalada por meio da



incorporação de módulos adicionais. Para tanto, a tecnologia de células solares deve sobressair-se em três áreas principais: redução do custo e aumento da eficiência e da durabilidade.

## 1.2 OBJETIVO

Este trabalho teve por objetivo fabricar uma célula solar de CdS/CdTe. Ênfase foi dada à caracterização da camada de CdTe depositada pela técnica de sublimação em espaço reduzido (CSS). Uma vez fabricada a célula e depositados os contatos, as curvas corrente x tensão foram plotadas e a eficiência dos dispositivos fabricados foi estimada no próprio laboratório.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 BREVE HISTÓRICO DA TECNOLOGIA DE CÉLULAS SOLARES

Em 1839 o físico francês BECQUEREL descobriu que certos materiais poderiam produzir pequenas quantidades de corrente elétrica quando expostos à luz. Este fenômeno é conhecido como efeito fotovoltaico. Anos mais tarde, em 1873, SMITH demonstrou o fenômeno da fotocondutividade no selênio. Pesquisas sobre o efeito fotovoltaico no selênio e em óxidos de cobre levaram ao desenvolvimento de células solares de selênio que em 1914 já apresentavam eficiência de 1 a 2%.

A era moderna da tecnologia de células solares iniciou-se nos anos 40 e 50 com o desenvolvimento do processo Czochralski para produção de silício cristalino de alta pureza. Em 1954, CHAPIN e colaboradores, dos laboratórios Bell, reportaram uma eficiência de 6% para células de silício monocristalino. Desenvolvimentos tecnológicos permitiram alcançar para estas células eficiência de 14% já em 1958 (FAHRENBRUCH et al, 1983).

Apesar do pouco empenho nesta época para tornar as células de silício comerciais, o programa espacial deu a esta tecnologia sua primeira e maior aplicação. Em 1958, o satélite americano Vanguard levou ao espaço módulos de pequena área para fornecer energia ao seu sistema de comunicação.

Avanços na indústria de informática, principalmente na tecnologia de transistores semicondutores, contribuíram muito para o desenvolvimento da tecnologia de células solares, uma vez que ambos dispositivos são feitos de materiais similares e o funcionamento dos mesmos é baseado em princípios físicos semelhantes.

A despeito dos avanços na tecnologia de células solares no início dos anos 70, o custo destes dispositivos ainda era bastante elevado para aplicações terrestres. Somente na metade dos anos 70, com o crescente aumento do custo de outras fontes de energia, impulsionado pela crise do petróleo, é que o interesse em tornar a energia fotovoltaica mais acessível foi retomado. Com isso, dispositivos baseados no silício cristalino tiveram grande avanço.

Entretanto, vários outros materiais tais como silício amorfo, telureto de cádmio (CdTe), disseleneto de cobre e índio (CIS) e arseneto de gálio (GaAs) surgiram como materiais promissores com a grande vantagem de poderem ser utilizados na forma de filmes finos, o que reduz a quantidade de material gasto e, conseqüentemente, o custo.

A primeira célula solar de filme fino de CdTe eficiente foi apresentada por CUSANO e apresentava eficiência próxima de 6%. Tratava-se de um dispositivo constituído por um filme de CdTe tipo n, crescido quimicamente, com uma fina camada de  $Cu_{2-x}Te$  sobre sua superfície. Entretanto, tal célula apresentava a desvantagem da baixa estabilidade da camada  $Cu_{2-x}Te$ , em virtude da difusão do cobre através da junção. A configuração CdS/CdTe surgiu como promissora, sendo a primeira célula solar baseada na heterojunção CdS/CdTe fabricada por ADIROVIC e colaboradores (1971). Em 1972 BONNET e RABENHORST obtiveram a primeira célula CdS/CdTe eficiente, a qual apresentou eficiência de cerca de 6%. Eficiência de 10% foi alcançada por TYAN e PEREZ-ALBUERNE em 1982 e posteriormente, em 1994, FEREKIDES e colaboradores obtiveram eficiência de 15,8%. Contudo, até o momento, o recorde em laboratório é de 16,5% reportado por um grupo do National Renewable Energy Laboratory (WU et al, 2001) sendo crescentes os esforços para se obter eficiências superiores.

## 2.2 CÉLULAS SOLARES

Uma célula solar é um dispositivo que tem seu funcionamento fundamentado no efeito fotovoltaico que consiste, essencialmente, na conversão de energia luminosa incidente sobre materiais semicondutores, convenientemente tratados, em eletricidade. As células solares, ou fotovoltaicas, consistem basicamente de duas camadas de material semicondutor, um tipo p e outro tipo n. A FIG. 2.1 mostra, esquematicamente, o que ocorre numa célula fotovoltaica. Quando fótons atingem a camada absorvedora de uma célula, pares elétron-buraco são gerados e separados pelo campo elétrico embutido, ou seja, elétrons são arrastados para o lado n e buracos são arrastados para o lado p. Assim, surge uma diferença de potencial nos

terminais da célula, a qual variará proporcionalmente conforme a intensidade da luz incidente.

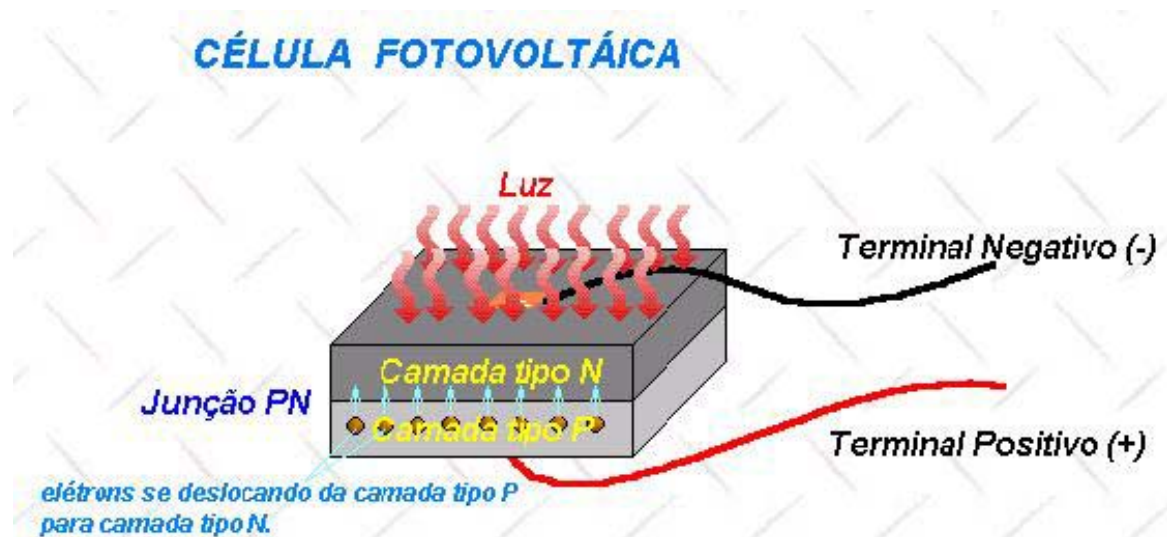


FIG. 2.1 Esquema básico de uma célula fotovoltaica, mostrando o movimento dos elétrons na junção.

Os fótons absorvidos devem ter energia ( $h\nu$ ) igual ou maior que a energia de banda proibida do semicondutor utilizado como camada absorvedora. Entretanto, a radiação solar não absorvida pelas camadas atmosféricas da Terra é, em grande parte, luz visível. Assim, o que interessa para o funcionamento das células fotovoltaicas são os fótons com comprimento de onda do visível até ao infravermelho próximo, o que corresponde a comprimentos de onda de cerca de 390 a 1100 nm ou, em termos de energia, 1,1 a 3,1 eV. Dessa forma, materiais semicondutores que apresentam energia de banda proibida dentro dessa faixa, como Si, GaAs, CdTe,  $\text{CuInSe}_2$ , entre outros, são os possíveis candidatos para serem utilizados como camada ativa nestes dispositivos. No entanto, dentro desta faixa, os materiais com bandas menores podem absorver uma maior parte do espectro visível, gerando assim uma maior quantidade de portadores (maior corrente). Por outro lado, quanto maior for a energia da banda proibida do material, maior será a tensão de circuito aberto da célula, pois a energia da banda está relacionada com a magnitude do campo embutido da junção, o qual determina a máxima tensão que a célula pode produzir. Assim, o melhor compromisso entre alta tensão e alta corrente é obtido em materiais cuja banda se situa entre 1 e 1,8 eV.

## 2.3 TIPOS DE CÉLULAS SOLARES

As células solares podem ser construídas com diferentes tipos de materiais. Os mais utilizados são o silício (Si), o arseneto de gálio (GaAs), o disseleneto de cobre e índio ( $\text{CuInSe}_2$ ) e o telureto de cádmio (CdTe), todos materiais semicondutores. De acordo com o processo de fabricação, são formadas estruturas atômicas denominadas monocristalinas, policristalinas ou amorfas, dependendo do alcance da uniformidade da distribuição dos átomos no material. As células solares mais populares e disponíveis comercialmente são as de silício. Contudo, a segunda geração de células solares é baseada na tecnologia de filmes finos. Esta tecnologia baseia-se no uso de camadas muito finas de materiais semicondutores dos quais o silício amorfo é o mais conhecido. Dispositivos de filmes finos, além de requererem pouca quantidade de material para fabricação, têm a vantagem de ser facilmente depositados em grandes áreas.

**Células de silício monocristalino:** São fabricadas a partir do cristal de silício. Estas células são as mais eficientes, e também as mais caras, de todas as células de silício. O monocristal é crescido a partir do silício fundido de alta pureza (Si = 99,99% a 99,9999%) em reatores sob atmosfera controlada e com velocidades de crescimento do cristal extremamente lentas (da ordem de cm/hora), sendo este processo de crescimento do silício conhecido como método Czochralski (FAHRENBRUCH et al, 1983). Uma vez que as temperaturas envolvidas são da ordem de  $1400^\circ\text{C}$ , o consumo de energia neste processo é extremamente intenso. Etapas complementares ao crescimento do monocristal envolvem usinagem do tarugo, corte de lâminas (wafers) por serras diamantadas, lapidação, ataque químico e polimento destas lâminas, processos estes em que ocorrem consideráveis perdas de material, processos de difusão/dopagem, deposição da máscara de contatos e, finalmente, a interconexão de células em série e em paralelo para a obtenção do painel fotovoltaico. Células de silício monocristalino, de área de  $4,0 \text{ cm}^2$  apresentaram eficiência de 24,7% em testes realizados nos laboratórios Sandia, em março de 1999 (KAZMERSKI, 1999).

**Célula de GaAs:** O GaAs é um material com várias propriedades desejáveis à aplicação em células solares tais como energia de banda proibida próxima ao valor

ideal, alto coeficiente de absorção, além de poder formar ligas com vários materiais. Embora as células solares de GaAs apresentem elevada eficiência, elas não são competitivas em termos de aplicações terrestres devido aos altos custos envolvidos em seu processo de fabricação. Células de GaAs com área de  $0,126 \text{ cm}^2$  têm apresentado eficiência de 27,6% em laboratório (KAZMERSKI, 1999).

**Células de silício policristalino:** As células de silício policristalino são menos eficientes, mas também são mais baratas, já que a perfeição cristalina é menor que no caso do silício monocristalino e o processamento mais simples. Elas consistem de “wafers” de silício policristalino tratado quimicamente. A espessura dos “wafers” comerciais está entre 200 e 400  $\mu\text{m}$ , sendo coberto por uma grade metálica em ambas as faces para formar o contato elétrico. O material de partida é o mesmo que para o silício monocristalino, o qual é fundido e posteriormente solidificado direcionalmente, o que resulta num cristal com grande quantidade de grãos, no contorno dos quais se concentram os defeitos que tornam este material menos eficiente do que o silício monocristalino em termos de conversão fotovoltaica. O silício policristalino é a tecnologia fotovoltaica mais tradicional, mas o fato de fazer uso de “wafers” representa uma maior limitação em termos de redução de custos de produção, tendo em vista a quantidade de material utilizado na fabricação das células. Eficiências em torno de 19,8% têm sido demonstradas para células de áreas de  $1,09 \text{ cm}^2$  em testes realizados nos laboratórios Sandia, em fevereiro de 1998 (KAZMERSKI, 1999).

**Células de silício amorfo:** Estas células são menos eficientes que as células de silício policristalino, no entanto, poderão vir a ser competitivas para produção em grande escala. As células de silício amorfo apareceram em 1983. Os processos de produção de silício amorfo ocorrem a temperaturas menores que  $300^\circ\text{C}$ , em processos a plasma, o que possibilita que estes filmes finos sejam depositados sobre substratos de baixo custo, como vidro, aço inox e alguns plásticos. Desta forma, foram desenvolvidos painéis solares hoje disponíveis no mercado que são flexíveis, inquebráveis, mais leves, semitransparentes, com superfícies curvas, que estão ampliando o mercado fotovoltaico por sua maior versatilidade. Por sua aparência estética mais atraente, o silício amorfo tem encontrado aplicações arquitetônicas diversas, substituindo materiais de cobertura de telhados e fachadas

na construção civil. Eficiência estabilizada de 13% tem sido demonstrada para células de pequena área (SHAH et al, 1999).

**Células de CdTe:** O mais recente competidor do silício amorfo e do silício policristalino no mercado fotovoltaico para geração de energia é o CdTe, também na forma de filmes finos. Para aplicações em calculadoras o CdTe já vem sendo usado há quase uma década, mas nas assim chamadas aplicações terrestres, somente agora é que começam a ser comercializados painéis solares de grandes áreas. Estes painéis, normalmente sob a forma de placas de vidro num tom marrom/azul escuro, também apresentam um atrativo estético em comparação ao silício policristalino. Assim como no caso do silício amorfo, os custos de produção do CdTe são atrativamente baixos para produção em grande escala e esta tecnologia tem ótimas chances de despontar como um sério competidor no mercado fotovoltaico para a geração de energia elétrica. A relativamente baixa abundância dos elementos envolvidos e sua toxicidade são aspectos que têm de ser levados em conta, principalmente se esta tecnologia atingir quantidades significativas de produção. O recorde de eficiência de células individuais de CdTe de área  $1,31 \text{ cm}^2$  em laboratório é de 16,5% (WU et al, 2001) e módulos têm apresentado eficiências superiores a 10% (MCCANDLESS et al, 2004).

**Célula de  $\text{CuInSe}_2$ :** Outro sério competidor no mercado fotovoltaico são os compostos baseados no disseleneto de cobre e índio,  $\text{CuInSe}_2$ , ou simplesmente CIS, principalmente por seu potencial de atingir eficiências relativamente elevadas. Painéis solares de CIS apresentam, como o silício amorfo e o CdTe, uma ótima aparência estética e devem surgir no mercado com grandes superfícies, encontrando aplicações arquitetônicas diversas. Assim como no caso do CdTe, a pouca abundância dos elementos envolvidos e sua toxicidade são aspectos que têm de ser considerados se esta tecnologia atingir quantidades significativas de produção. Atualmente, a liga  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  surge como uma alternativa ao CIS. Estas ligas, conhecidas como CIGS, mostram-se também promissoras para fabricação em grande escala. Elas são estáveis e resistentes não só quando expostas à radiação solar terrestre como também às condições de radiação no espaço. Eficiência de 19,2%, para células individuais de  $1,04 \text{ cm}^2$  de área, foi reportada em testes realizados no NREL, em novembro de 2002 ([http://www.nrel.gov/ncpv/hotline/11\\_02\\_ncpv.html](http://www.nrel.gov/ncpv/hotline/11_02_ncpv.html)).

## 2.4 PARÂMETROS DE UMA CÉLULA SOLAR

As células solares consistem de uma junção p-n e podem ser representadas pelo circuito de diodos em paralelo. As características de densidade de corrente – tensão ( $J - V$ ) sem iluminação de uma célula solar são obtidas através da equação geral de um diodo, conforme o modelo de circuito equivalente de diodos em paralelo, mostrado na FIG. 2.2. Nesta figura  $R_s$  (resistência em série) e  $R_{sh}$  (de shunt, em paralelo) representam perdas elétricas. Como exemplos de  $R_s$  e  $R_{sh}$  têm-se as perdas devido à resistência de contato e as perdas devido aos vazios através da célula, respectivamente.

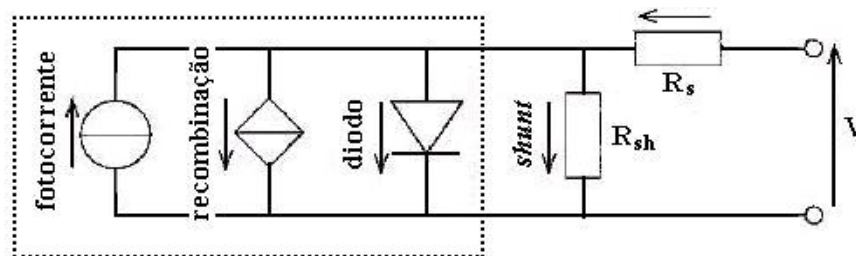


FIG. 2.2 Circuito equivalente de uma célula solar. O diodo representa a célula solar (junção p-n) não iluminada (SHAH et al, 1999).

Para uma junção ideal, a corrente que circula através da junção é dada pela equação do diodo, conforme EQ. 2.1:

$$J = J_0 \left[ e^{\left( \frac{qV_D}{kT} \right)} - 1 \right] \quad (2.1)$$

Sob iluminação, a EQ. 2.1 fica:

$$J = J_0 \left[ e^{\left( \frac{qV_D}{kT} \right)} - 1 \right] - J_L \quad (2.2)$$

em que:  $J$  é a densidade de corrente do diodo;  $J_0$  é a densidade de corrente inversa de saturação;  $q$  é a carga do elétron;  $V_D$  é a tensão aplicada sendo positiva para tensão direta e negativa para tensão reversa;  $k$  é a constante de Boltzmann;  $T$  é a temperatura e  $J_L$  é a densidade de corrente gerada pelo diodo sob iluminação.



A FIG. 2.3 mostra as curvas densidade de corrente (J) x tensão (V) características de uma célula solar sem iluminação (escuro) e com iluminação (claro), as quais são representadas pelas EQS. 2.1 e 2.2, respectivamente.

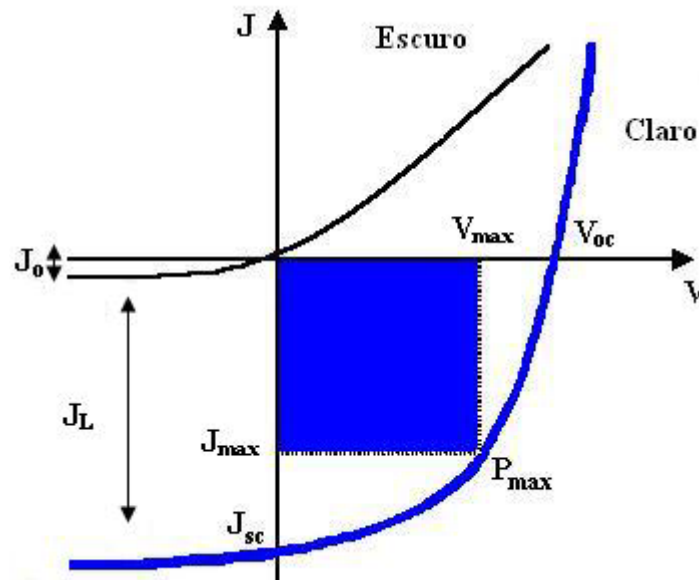


FIG. 2.3 Curva densidade de corrente (J) em função da tensão (V) para uma célula solar no escuro e sob iluminação (SHAH et al, 1999).

Da curva J x V sob condição de iluminação, definem-se três parâmetros fundamentais para o estudo de uma célula solar: a tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), a densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ) e o fator de preenchimento ( $FF$ ).

A densidade de corrente de curto circuito representa a densidade corrente que circula pela célula quando a tensão aplicada é nula.

A tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) é a tensão nos terminais da célula quando a corrente é nula e é dada pela EQ. 2.3:

$$V_{oc} = \frac{A}{q} \left\{ \phi - (kT) \ln \left[ \frac{q \nu N}{J_{sc}} \right] \right\} \quad (2.3)$$

em que:  $J_{sc}$  é a densidade de corrente de curto-circuito;  $\nu$  é velocidade dos portadores;  $N$  é a densidade de estados na interface,  $\phi$  é barreira de potencial através da junção;  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura em Kelvin,  $q$  é a carga do elétron e  $A$  é fator de qualidade do diodo. Os mecanismos de injeção de elétrons, recombinação na região de carga espacial e recombinação na interface são

definidos pelos parâmetros  $\nu$ ,  $N$ ,  $\phi$  e  $A$ , denominados parâmetros efetivos (BIRKMIRE et al, 1997).

O fator de preenchimento ( $FF$ ), dado pela EQ. 2.4, relaciona a potência máxima fornecida pela célula,  $P_{max}$ , ao produto  $V_{oc} \cdot J_{sc}$ :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} J_{sc}} \quad (2.4)$$

em que  $P_{max}$  é dada pelo produto de  $V_{max} \cdot J_{sc}$ .

A eficiência de conversão ( $\eta$ ), a qual corresponde à porção de energia solar convertida em energia elétrica, é dada pela EQ. 2.5:

$$\eta = \frac{FF J_{sc} V_{oc}}{P_{inc}} \quad (2.5)$$

em que  $P_{inc}$  é a potência incidente dos fótons que atingem a célula. Dessa forma, a eficiência é função da potência da radiação que atinge a célula, o que dependerá do lugar, posição do sol e condições atmosféricas.

Em geral, os valores dos parâmetros descritos anteriormente para a maioria das células solares policristalinas são:  $V_{oc} = 0,5 - 0,8$  V;  $J_{sc} = 10 - 40$  mA/cm<sup>2</sup>;  $FF = 60 - 80\%$  e  $\eta = 6 - 20\%$ . Considerando-se o valor para a eficiência máxima teórica para células que possuem CdTe como camada absorvedora (DE VOS et al, 1994), os valores dos parâmetros correspondentes são:  $V_{oc} = 1,1$  V;  $J_{sc} = 28$  mA/cm<sup>2</sup>;  $FF = 89\%$  e  $\eta = 29,7\%$ .

Uma vez que a eficiência depende das condições atmosféricas, é necessário considerar o efeito da atmosfera terrestre sobre a luz solar que atinge a superfície da Terra (Sze, 1981). Define-se então, o termo massa de ar - AM (massa de ar), que expressa a relação entre o caminho percorrido pela luz do Sol na atmosfera e o caminho mínimo, que é exatamente quando o Sol está a pino, dado pela secante do ângulo entre a posição do Sol e o zênite. Os valores mais utilizados são o AM0 para aplicações espaciais, que corresponde à situação de uso da célula fora da atmosfera terrestre, e AM1,5 para a maioria das aplicações terrestres, que corresponde à situação do Sol a 45° acima do horizonte.

Para obter a eficiência de uma célula solar a partir da EQ. 2.5 é necessário levantar a curva I x V do dispositivo sob iluminação. Nos institutos credenciados para

medidas da eficiência solar é fundamental o uso de simuladores solares que atendam às normas padronizadas de medida para células terrestres: espectro solar AM 1,5, temperatura de 25°C, potência incidente de 1 KW/m<sup>2</sup>. No laboratório, entretanto, a potência de iluminação de 1 KW/m<sup>2</sup> pode ser obtida usando-se uma lâmpada alimentada por um variador de tensão e uma célula solar padrão. A curva I x V pode ser obtida por meio de um circuito simples com o mostrado na FIG. 2.4.

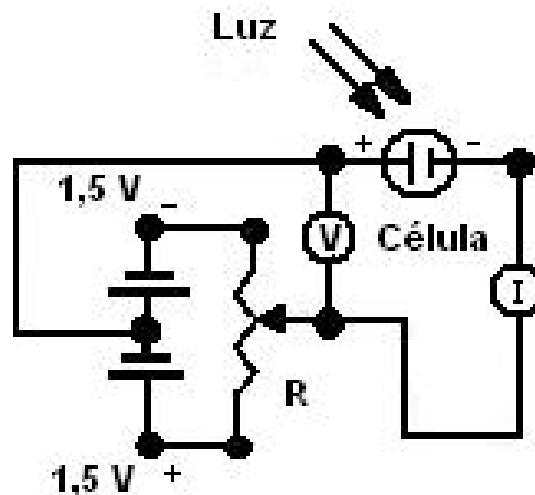


FIG. 2.4 Montagem experimental para obtenção da curva I x V (adaptado de SMESTED et al, 1998).

## 2.5 A CÉLULA CdS/CdTe

Nas células solares de CdS/CdTe o telureto de cádmio e o sulfeto de cádmio formam uma estrutura denominada heterojunção (junção p-n de semicondutores diferentes). Nestas células, o CdTe é o semiconductor tipo p e o CdS é o material tipo n mais utilizado, o qual juntamente com o vidro e o óxido transparente condutivo atua como “janela” para a radiação incidente.

A estrutura típica e mais bem sucedida para fabricação de células solares de CdS/CdTe de baixo custo e alta eficiência é baseada numa estrutura na qual as partes ativas da célula são depositadas sobre um substrato de vidro, conhecida com estrutura de superestrato, o que significa que a luz incide através do substrato de

vidro. Na FIG. 2.5 são mostradas as quatro camadas, além do substrato de vidro, que constituem esta célula solar. A seguir são descritas tais camadas.

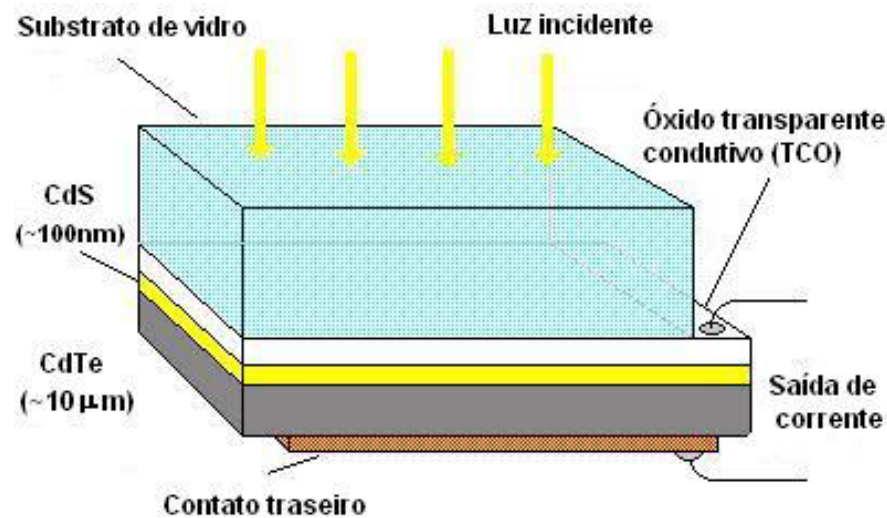


FIG. 2.5 Esquema de uma célula solar de CdS/CdTe (SEMICONDUCTORS AND ELECTROCERAMICS, UNIVERSITY OF DURHAM, 2003).

**Substrato de vidro:** O vidro tem por função dar resistência mecânica à célula e, em geral, apresenta espessura de 2 a 4 mm. Existem vários tipos de vidro que podem ser utilizados como substrato tais como o sodalime, o borossilicato além do quartzo. O mais indicado seria o borossilicato por não permitir a difusão de impurezas. Devido ao baixo custo, o sodalime é mais conveniente para produção industrial. Contudo, este tipo de vidro contém sódio, o qual pode difundir-se durante a deposição de outras camadas, quando as técnicas de deposição das mesmas envolvem altas temperaturas, e/ou quando são realizados tratamentos térmicos pós-deposição. Para evitar este problema, pode-se depositar uma camada passivadora de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou sílica ( $\text{SiO}_2$ ) sobre o vidro antes da deposição do TCO. Entretanto, alguns autores (ROMEO et al, 2000) depositam uma camada de óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) sobre a camada de óxido transparente condutivo (ITO) para controlar a difusão do sódio. Uma outra desvantagem do sodalime é o fato de o mesmo apresentar propriedades ópticas piores que as do borossilicato, o que pode resultar em perdas na corrente de curto circuito ( $I_{sc}$ ) o que contribui para diminuir a eficiência das células (FEREKIDES et al, 2000).

**Óxido transparente condutivo (TCO):** A função da camada de óxido transparente condutivo, depositado sobre o substrato de vidro, é formar um contato frontal altamente transparente e eficiente com a subsequente camada de CdS. A estrutura vidro/TCO/CdS é denominada “janela de absorção”. Para ser usado como contato frontal, o TCO deve ter as seguintes características (ROMEO et al, 2004):

alta transparência, acima de 85%, na região de comprimento de onda de interesse (400 a 860 nm), ou seja, deve apresentar elevada transmitância óptica;

baixa resistividade, da ordem de  $2 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot m$  ou uma resistência superficial menor que  $10 \Omega/\square$ ;

boa estabilidade à temperatura máxima na qual a camada subsequente será depositada. Isto significa que não deve haver difusão dos elementos do TCO para as camadas depositadas posteriormente.

Vários tipos de TCOs têm sido usados e testados para células solares de CdS/CdTe:

óxido de índio-estanho ( $In_2O_3:Sn$ ): Conhecido como ITO é um material que apresenta baixa resistividade, cerca de  $2,5 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot m$ , e energia de banda proibida de aproximadamente 3,5 eV. Contudo, em alguns casos, quando a deposição das camadas posteriores envolve altas temperaturas, pode haver difusão do índio (In) para a camada de CdS e/ou CdTe. Para evitar este problema costuma-se usar uma camada de  $SnO_2$  como barreira para difusão do índio (VISOLY-FISCHER et al, 2003). HERRERO e colaboradores (2004) propõem melhorar as propriedades dos filmes de ITO introduzindo uma camada “buffer” de ZnO, depositado por pulverização catódica antes da deposição do filme de ITO. Filmes de ITO depositados sobre ZnO são mais cristalinos apresentam menor resistividade e propriedades ópticas similares às dos filmes depositados diretamente sobre o substrato de vidro.

óxido de estanho dopado com flúor ( $SnO_2:F$ ): É um material bastante estável e que apresenta resistência superficial de  $10 \Omega/\square$  ou mais, podendo este valor não ser baixo o suficiente para este tipo de célula. Uma desvantagem do  $SnO_2:F$  em relação ao ITO é o fato de sua resistividade ser 3 a 4 vezes maior, o que significa que para se obter filmes de  $SnO_2:F$  com a mesma resistência superficial dos filmes de ITO são necessárias espessuras 3 a 4 vezes maiores, o que pode levar a perdas na transparência. Este material geralmente não é usado sozinho como TCO, sendo

usado juntamente com uma “camada buffer” de SnO<sub>2</sub> não dopado (ROMEO et al, 2003).

estanoato de cádmio (Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>): Usualmente denominado CTO é um material que possui alta transparência (cerca de 90%) e baixa resistência superficial (aproximadamente 10 Ω/□), mas apresenta a desvantagem de ser bastante higroscópico, o que dificulta seu manuseio. Entretanto, Wu e colaboradores (1996) têm fabricado CTO de boa qualidade o qual foi utilizado na fabricação da célula de eficiência recorde. Melhores propriedades ópticas, baixa resistividade e superfície mais suave são as principais vantagens do CTO sobre o SnO<sub>2</sub>.

óxido de índio dopado com flúor (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:F): É um novo material que vêm sendo desenvolvido por ROMEO e colaboradores (2003) e que apresenta todas as características necessárias a um bom TCO: resistividade de 2 .10<sup>-2</sup> Ω.m, uma transparência maior que 90% para comprimentos de onda entre 400 e 800 nm e é bastante estável à temperatura de 500°C.

**Sulfeto de cádmio (CdS):** O CdS é um material semiconductor do grupo II-VI que apresenta energia de banda proibida direta igual a 2,42 eV à temperatura ambiente (MADELUNG, 1996), o que o torna um material com alta transmitância ótica além de ser quimicamente estável. É considerado o melhor material para atuar como “janela” em células solares de CdTe e CuInSe<sub>2</sub> (ENRÍQUEZ et al, 2003). Filmes finos de CdS têm sido bastante usados como material para formar heterojunções com CdTe e CuInSe<sub>2</sub> em células solares de alta eficiência. É o semiconductor tipo n da junção e deve apresentar espessura da ordem de 0,01 μm (BIRKMIRE et al, 1997). É necessário que a camada de CdS seja fina o suficiente, para permitir alta transmitância óptica, e uniforme para evitar curto circuito. Pelo fato de ser um material transparente aos comprimentos maiores que 515 nm o CdS é denominado “janela transparente”.

**Telureto de cádmio (CdTe):** O telureto de cádmio também é um semiconductor do grupo II-VI e tem sido considerado um material promissor para a fabricação de células solares de baixo custo, alta eficiência e produção em grande escala. Apresenta energia de banda proibida de cerca de 1,5 eV à temperatura ambiente (MADELUNG, 1996), valor muito próximo ao teórico para conversão máxima de energia solar. Além disso, sua transição de banda proibida é direta. A FIG. 2.6 mostra o diagrama de bandas de energia do CdTe calculado teoricamente utilizando

o Método de Ondas Planas Aumentadas Linearizado (LAPW) e o código computacional o WIEN97 (FALCÃO et al, 2002) no qual se pode observar a energia de banda proibida direta deste semiconductor.

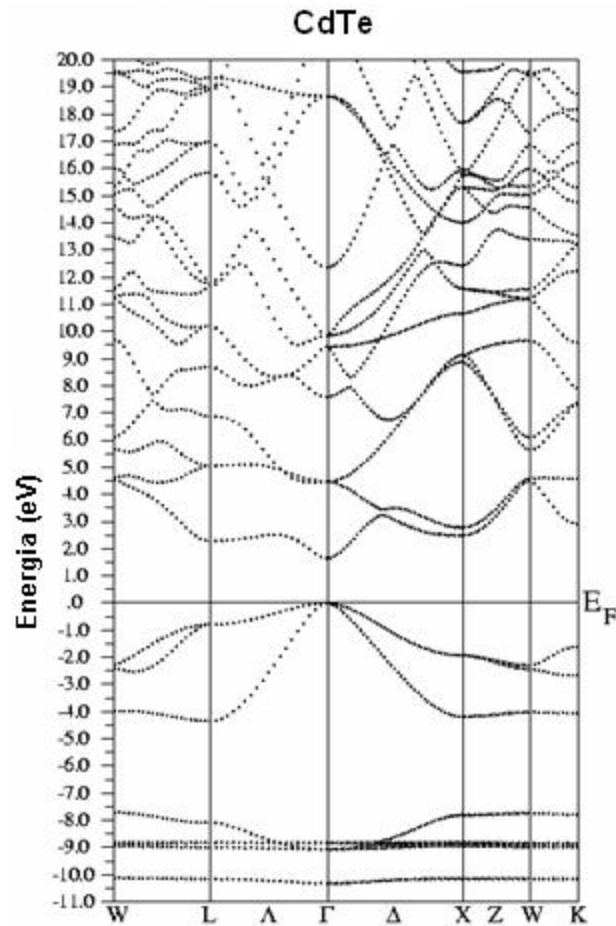


FIG. 2.6 Estrutura de bandas de energia do semiconductor CdTe mostrando a transição de banda proibida direta  $\Gamma\Gamma$  (FALCÃO et al, 2002).

Por apresentar energia de banda proibida direta, o CdTe apresenta alto coeficiente de absorção, maior que  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  (ZANIO, 1978). Isto significa que filmes com espessuras de apenas poucos micrômetros são necessários para absorção de toda luz incidente. O CdTe absorve mais de 90% dos fótons disponíveis ( $h\nu > 1,5 \text{ eV}$ ) numa espessura de  $1 \mu\text{m}$ , de modo que filmes com espessuras de 1 a  $3 \mu\text{m}$  são suficientes para aplicação em células solares (FEREKIDES et al, 1994). Embora em apenas  $1 \mu\text{m}$  de espessura haja 99% de absorção da luz incidente, a espessura comumente usada é de 5 a  $10 \mu\text{m}$  para garantir a absorção total, uma vez que em

1  $\mu\text{m}$  de espessura o filme pode não ser tão uniforme contendo algumas falhas além do fato de poder haver redução na espessura do CdTe nas etapas posteriores do processo de fabricação da célula.

Juntamente com o CdS, o CdTe forma uma heterojunção onde ocorre a geração e coleção de portadores. Para isso deve ser tipo p, formando a junção p-n com o CdS, pois assim os portadores minoritários, neste caso os elétrons, apresentam maior mobilidade e maior tempo de vida, aumentando a corrente foto-gerada.

**Contato traseiro:** Para completar o dispositivo é necessário formar um contato ôhmico de baixa resistência com o CdTe para transportar a fotocorrente gerada. É a etapa mais crítica do processo de fabricação da célula devido à dificuldade de se obter um contato ôhmico para o CdTe tipo p.

Os materiais mais comumente usados como contato traseiro para células de CdS/CdTe são:

- ✓ telureto de zinco ( $\text{ZnTe}$ ) dopado com cobre recoberto por ouro ou níquel;
- ✓ ouro puro;
- ✓ liga cobre-molibdênio;
- ✓ pasta de grafite misturada com cobre sobre uma superfície rica em telúrio (SARLUND et al, 1996);
- ✓ telureto de antimônio ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) depositado por pulverização catódica (ROMEO et al, 2000);
- ✓ camada de filme de ouro sobre filme de cobre (CHOU et al, 1995).

## 2.6 FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE CdS/CdTe DE ALTA EFICIÊNCIA

### 2.6.1 DETALHES IMPORTANTES QUANTO AO PROJETO DO DISPOSITIVO

Independentemente da técnica de fabricação dos filmes que constituirão a estrutura da célula, para se obter eficiências superiores a 10% alguns detalhes quanto ao projeto do dispositivo no que diz respeito às camadas “janelas” e aos contatos ôhmicos devem ser seguidos (BASOL, 1992):



- ✓ a célula deve apresentar configuração do tipo superstrato, na qual o filme de CdTe seja depositado sobre um substrato transparente de vidro/TCO/CdS, sendo o SnO<sub>2</sub> o TCO preferencial, devido a sua maior estabilidade;
- ✓ a espessura da camada de CdS deve ser minimizada (abaixo de 0,2 μm) para aumentar a resposta da célula a comprimentos de onda curtos;
- ✓ a camada de CdTe deve ser tratada quimicamente antes de receber o material que formará o contato, a fim de reduzir a resistividade do CdTe tipo p por meio de ataques químicos que a tornem rica em telúrio;
- ✓ tratamentos térmicos em presença de cloreto de cádmio (CdCl<sub>2</sub>) e de oxigênio também devem ser incluídos no processo de fabricação.

## 2.6.2 TECNOLOGIA DE DEPOSIÇÃO: A TÉCNICA DE SUBLIMAÇÃO EM ESPAÇO REDUZIDO

A variedade de tecnologias de deposição disponíveis para fabricação de células solares de CdTe de alta eficiência demonstra a flexibilidade no que diz respeito ao método de fabricação. Células solares CdS/CdTe com eficiências superiores a 10% têm sido fabricadas com filmes depositados por diversas técnicas: pulverização catódica (ROMEO et al, 2004), eletrodeposição (JOHNSON, 2000), CBD (deposição por banho químico, MOUTINHO et al, 2003), CSS (sublimação em espaço reduzido, FERKIDES et al, 2000; ROMEO et al, 2000; WU et al, 2001), LPCVD (deposição química a vapor em baixas pressões, ROSE et al, 1999), cada uma com seus próprios méritos e vantagens. Este capítulo descreve somente a técnica CSS, a qual foi utilizada no presente trabalho para crescer as camadas de CdTe. As demais técnicas envolvidas no processo de fabricação da célula, utilizadas neste trabalho para deposição das outras camadas, serão descritas brevemente no próximo capítulo.

A técnica CSS é uma das várias tecnologias disponíveis com potencial para fabricação em larga escala. Na fabricação de uma célula solar de CdS/CdTe, tanto o CdTe como o CdS podem ser depositados por CSS. Além disso, o CdCl<sub>2</sub> também

pode ser transportado por CSS, seja no recozimento in situ, seja em um tratamento pós-deposição do CdTe (PAULSON et al, 2000 e MOUTINHO et al, 2000). Dessa forma, é possível realizar todas essas operações sem retirar o substrato do sistema de deposição, o que diminui os riscos de contaminação aumentando a eficiência da célula solar de CdS/CdTe e também facilita a inserção do processo em uma linha de produção industrial. Há ainda a possibilidade de depositar o contato traseiro no próprio sistema CSS: GOYAL e colaboradores (1997) propõem a deposição de ZnTe como contato traseiro para o CdTe também por CSS.

Já na década de 60 esta técnica começou a ser utilizada por Nicoll para o crescimento heteroepitaxial de arseneto de gálio (GaAs) sobre germânio (Ge). A partir de então, tem sido utilizada para deposição de diversos materiais semicondutores como CdS, CdSe, CdTe, Ge, GaP,  $GaAs_xP_{1-x}$ , GaAs,  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ , InP, Si,  $Zn_3P_2$ , ZnS, ZnSe e ZnTe, não só para uso em células solares como também para diversos fins (ANTHONY et al, 1984). Na década de 70, BONNET e RABENHORST utilizaram a técnica CSS para fabricação da primeira célula CdS/CdTe eficiente.

Na técnica CSS, a fonte e o substrato são mantidos a uma pequena distância por meio de espaçadores de quartzo. Dois blocos de grafite servem para suporte da fonte e dos substratos e para homogeneizar a temperatura. O aquecimento de ambos é feito por meio de lâmpadas de luz visível ou infravermelho. A temperatura dos blocos de grafite é monitorada por um conjunto de termopares. A diferença de temperatura entre a fonte e o substrato influencia a transferência de material entre ambos. Esta diferença facilita o mecanismo de transporte controlado por difusão (ANTHONY et al, 1984). A deposição dos filmes é realizada em vácuo e pode ocorrer em ambiente inerte ou na presença de gases reativos, geralmente hidrogênio ou oxigênio. A FIG. 2.7 mostra um esquema da câmara de deposição utilizada na técnica CSS. Este equipamento foi construído no Laboratório de Filmes Finos do IME e utilizado em dissertação anterior (PINHEIRO, 2004).

O processo de deposição envolve o aquecimento do material da fonte até temperaturas altas o suficiente para estabelecer uma substancial quantidade de vapor. Tal vapor difunde-se e então se condensa sobre a superfície do substrato mantido a uma temperatura menor que a temperatura da fonte. É o único processo que permite o uso de temperatura de substrato substancialmente mais alta que outros processos a vácuo e que permite o uso de dopantes na fase gasosa durante

o processo de deposição, fatores cruciais na fabricação de células solares eficientes (TYAN, 1988).

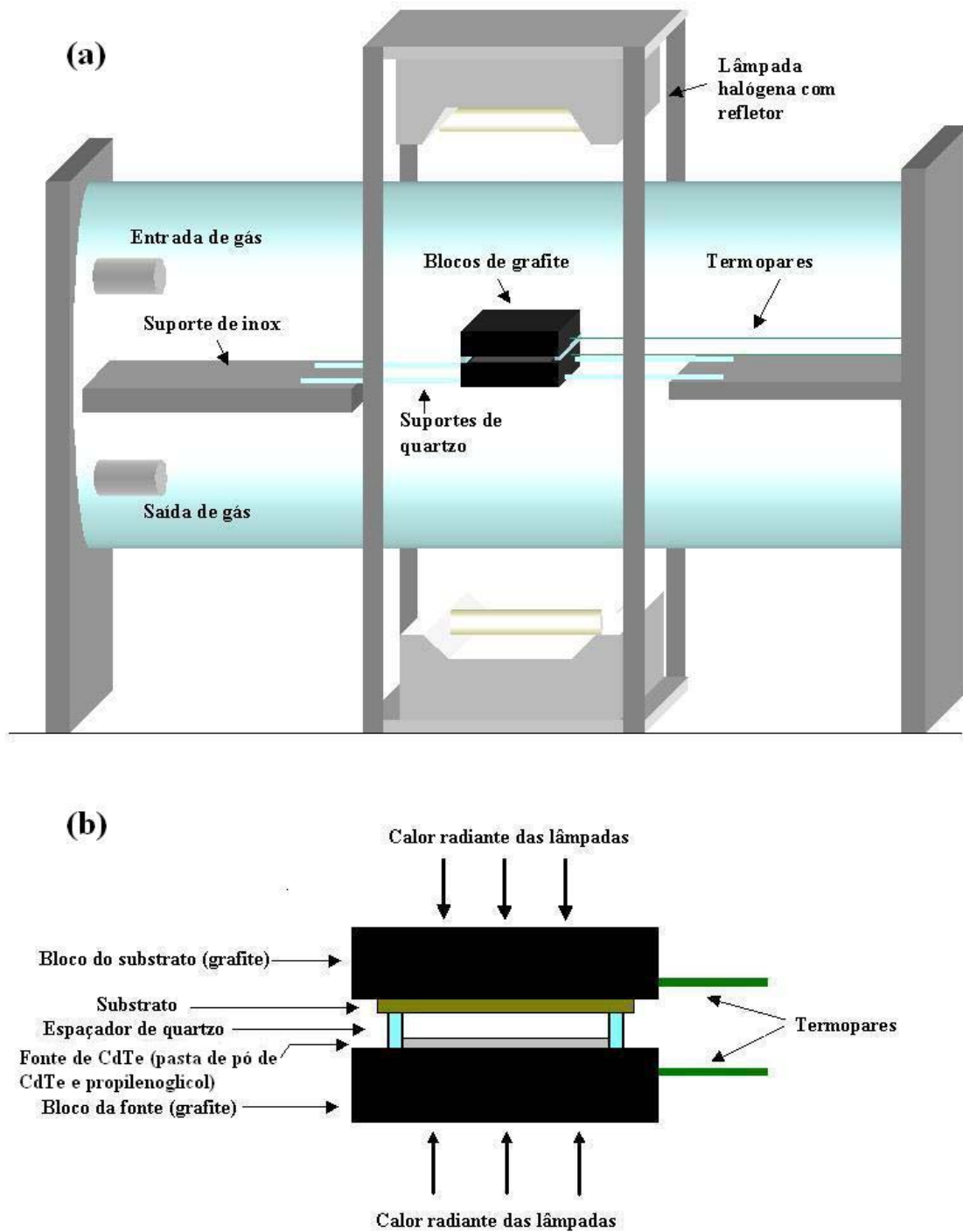


FIG. 2.7 (a) Esquema da câmara de deposição de CSS do Laboratório de Filmes Finos do IME.

(b) Local onde a deposição ocorre (PINHEIRO, 2004).

Embora a técnica CSS seja em princípio simples, existem alguns parâmetros importantes envolvidos no processo como temperatura da fonte e do substrato, distância fonte-substrato, pressão do sistema e gases presentes no sistema. Tais parâmetros têm significativa influência nas propriedades dos filmes produzidos e na taxa de deposição dos mesmos.

As condições típicas de deposição por CSS são: pressão de 1 a 50 Torr; temperatura da fonte de 620 a 750°C, temperatura do substrato de 400 a 630°C e espaçamento fonte-substrato de 2 a 5 mm (FEREKIDES et al, 2000). Há ainda aplicações da técnica CSS em pressões mais elevadas, inclusive à pressão atmosférica. Esta técnica é conhecida como APCSS (Sublimação em Espaço Reduzido à Pressão Atmosférica) e tem como característica permitir que grande quantidade de material da fonte seja vaporizada e depositada. Apesar disso, esta técnica apresenta a desvantagem de requerer altas temperaturas de deposição tornando necessário o uso de substratos bastante resistentes à temperatura, os quais são mais caros, além de o tempo de deposição ser mais longo que nos sistemas CSS convencionais (ARAMOTO et al, 2003).

### 2.6.3 PROCEDIMENTO DE FABRICAÇÃO

A boa qualidade de uma célula solar de filme fino é fortemente dependente das propriedades e da interação entre as diferentes camadas que constituem o dispositivo. O procedimento de fabricação de células solares de CdS/CdTe consiste basicamente de oito etapas: preparação do substrato, obtenção do contato frontal, deposição da camada de CdS, deposição da camada de CdTe, tratamento térmico em presença de CdCl<sub>2</sub>, ataque químico pré-contato, deposição do contato e finalização do contato. A seguir, serão descritas estas etapas e, em cada uma, comentado o procedimento adotado pelos diferentes grupos que já obtiveram células com eficiência acima de 12%.

### 2.6.3.1 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

O substrato, em geral de vidro, deve apresentar superfície bem limpa, livre de qualquer tipo de contaminante. A escolha entre sodalime ou borossilicato dependerá das temperaturas envolvidas na deposição das camadas posteriores. Conforme já mencionado, o sodalime, devido ao seu baixo custo, tem sido preferido por alguns autores. Entretanto, além da desvantagem de apresentar maior quantidade de impurezas e piores propriedades ópticas, este vidro tem baixo ponto de amolecimento não resistindo a altas temperaturas.

O procedimento de limpeza varia entre os diferentes grupos. Para o vidro borossilicato FERKIDES e colaboradores (2000) propõe aplicação de solução de ácido fluorídrico (HF) 10% por 1 minuto, seguida de lavagem em água deionizada em banho ultra-sônico. Para o mesmo substrato, ROSE e colaboradores (1999) realizam limpeza em banho ultrassônico numa solução 1% de detergente em água deionizada aquecida, seguida de cinco enxágües em água deionizada, dos quais pelo menos dois devem ser feitos utilizando-se água deionizada aquecida. Quando o vidro é o sodalime, este pode ser lavado com solução de detergente neutro e enxaguado em água deionizada, sendo novamente enxaguado em acetona e submetido a banho ultrassônico em 2-propanol (ROMEO et al, 2000).

### 2.6.3.2 OBTENÇÃO DO CONTATO FRONTAL

Para formar o contato frontal deverá ser depositada sobre o vidro uma camada de óxido transparente condutivo, o qual deve apresentar as características já mencionadas na seção 2.5. A escolha por um dos diferentes tipos de TCO, também já apresentados na seção 2.5, dependerá principalmente das temperaturas envolvidas na deposição das camadas seguintes e/ou tratamentos térmicos aos quais as mesmas serão submetidas. Em geral, opta-se pelo SnO<sub>2</sub> devido a sua maior estabilidade.

O SnO<sub>2</sub> pode ser utilizado dopado com flúor (SnO<sub>2</sub>:F) ou não. Tanto o SnO<sub>2</sub>:F quanto o SnO<sub>2</sub>, podem ser depositados pela técnica de deposição química a vapor por organometálicos (MOCVD) ou por deposição química a vapor em baixas pressões (LPCVD). O SnO<sub>2</sub> pode ainda ser depositado por pulverização catódica assistida por radiofrequência.

Para o caso do ITO, a técnica geralmente utilizada é a pulverização catódica com radiofrequência, devido à maior facilidade de fabricação e menores temperaturas envolvidas.

As estruturas mais usadas atualmente para formação do contato frontal são:

**borossilicato/SnO<sub>2</sub>:F/SnO<sub>2</sub>:** FERKIDES e colaboradores (2000) utilizam esta estrutura sendo o SnO<sub>2</sub>:F e SnO<sub>2</sub> depositados por deposição química a vapor por organometálicos (MOCVD), estando o substrato submetido a uma temperatura superior a 450°C e utilizando-se como materiais precursores tetrametilestanho, oxigênio e halocarbono 13B1, este último funcionando como fonte de flúor. A espessura dos filmes é 0,7 a 1,0 μm e a resistência superficial é de 8 a 10 Ω/□. ROSE e colaboradores (1999) utilizam esta mesma configuração sendo o SnO<sub>2</sub>:F, depositado por deposição química a vapor em baixas pressões (LPCVD), à pressão total de 60 Torr e estando o substrato à temperatura de 550°C. A espessura desta camada é de 0,45 μm e sua resistência superficial é de 8 Ω/□. Utiliza-se tetrametilestanho como material precursor de estanho e bromotrifluormetano (CBrF<sub>3</sub>) como fonte de flúor. A camada de SnO<sub>2</sub> não dopado é depositada com uma espessura de aproximadamente 0,25 μm, em condições idênticas às da deposição da camada anterior, com exceção do uso de CBrF<sub>3</sub> para dopagem com flúor e apresenta resistividade de 1 Ω.cm.

**sodalime/ITO/SnO<sub>2</sub>:** Esta configuração é usada por ROMEO e colaboradores (2000). O SnO<sub>2</sub> é usado para evitar difusão do sódio. Uma camada de ITO de 1 μm de espessura e resistência superficial de 1 Ω/□ é depositada por pulverização catódica com radiofrequência assistida por campo magnético, à pressão de 7,5.10<sup>-3</sup> Torr, estando o substrato à temperatura de 450°C. Esta camada recebe um tratamento com CdCl<sub>2</sub> ao ar, a 500°C, para remover cristais de NaCl da superfície do ITO formados em virtude da difusão do sódio do vidro. Em seguida, sobre a camada de ITO tratada, é depositada uma camada de SnO<sub>2</sub> a uma pressão parcial de 1,5. 10<sup>-4</sup> Torr de O<sub>2</sub> também por pulverização catódica com radiofrequência assistida

por campo magnético constante, mantendo-se os mesmos parâmetros de deposição da camada de ITO. A camada de SnO<sub>2</sub> tem espessura de 0,1 µm e resistência superficial de 10 Ω/□.

**sodalime/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:F:** ROMEO e colaboradores (2003) têm proposto utilizar óxido de índio dopado com flúor como TCO. Este material é depositado por pulverização catódica, estando o substrato, a 500°C, usando um alvo de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro, sendo a dopagem realizada introduzindo-se na câmara de deposição uma mistura de argônio contendo aproximadamente 5% de trifluormetano (CHF<sub>3</sub>). A resistividade deste material é de 2.10<sup>-2</sup> Ω.m.

**borossilicato/CTO/ZTO:** Wu e colaboradores (2001) propõem a utilização do estanato de cádmio (CTO) como TCO e uma camada “buffer” de estanato de zinco (Zn<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Usualmente conhecido como ZTO, o estanato de zinco é um material de baixa resistividade, alta estabilidade química e elevada transmitância óptica que vem sendo utilizado como camada “buffer”, depositado sobre o CTO em células CdS/CdTe.

O uso de uma camada “buffer” de alta resistência entre o TCO e CdS tem se mostrado favorável para a obtenção de células solares de alta eficiência, principalmente para dispositivos que utilizam CdS de espessura reduzida (FEREKIDES et al, 2004). O filme de CTO é depositado por pulverização catódica com radiofrequência assistida por campo magnético constante, usando-se alvo comercial de estanato de cádmio, estando o substrato à temperatura ambiente e em atmosfera de oxigênio. Os filmes de CTO apresentam resistividade de aproximadamente 1,5. 10<sup>-4</sup> Ω.cm e espessura de 0,51 µm. Sobre o CTO é depositada uma camada de ZTO, com espessura de 0,1 a 0,3 µm, também por pulverização catódica com radiofrequência assistida por campo magnético constante. O filme de ZTO como crescido apresenta alta resistividade. É então realizado um tratamento térmico a altas temperaturas (540 a 620°C) por 3 a 5 minutos, o que reduz a resistividade e melhora as propriedades ópticas. Esta camada é resistente ao ataque com ácido nítrico fosfórico (NP) realizado na camada de CdTe antes da deposição do contato, reduzindo problemas de curto circuito.

### 2.6.3.3 DEPOSIÇÃO DA CAMADA DE CdS

A deposição da camada de CdS sobre a estrutura vidro/TCO formará a estrutura conhecida como “janela de absorção da célula”. O CdS pode ser depositado por diversas técnicas, tais como eletrodeposição, deposição física a vapor (PVD), deposição química a vapor (CVD), pulverização catódica, deposição por banho químico (CBD) e sublimação em espaço reduzido (CSS) (OLIVA et al, 2001). Todas estas técnicas são adequadas para deposição de filmes de CdS e quando usadas na fabricação células CdS/CdTe levam a eficiências superiores a 10%. Entretanto, as maiores eficiências até hoje reportadas (FEREKIDES et al, 1994 e WU et al, 2001) foram alcançadas depositando-se a camada de CdS por meio da técnica CBD.

A opção pela técnica CBD deve-se provavelmente ao fato de esta técnica permitir a obtenção de filmes bastante compactos, que cobrem de maneira bem uniforme a superfície da estrutura vidro/TCO (BIRKMIRE et al, 1997). Além disso, filmes depositados por CBD contêm oxigênio incorporado, cujo papel nas propriedades do filme será descrito adiante. Contudo, a técnica CBD não é muito adequada para produção em larga escala uma vez que dá origem a uma grande quantidade de resíduos, provenientes das soluções utilizadas, os quais devem ser cuidadosamente descartados.

Filmes depositados por CSS, devido às altas temperaturas de substrato envolvidas, apresentam melhor cristalinidade e grãos maiores que aqueles depositados por CBD (MOUTINHO et al, 2003).

Embora as técnicas CSS e CBD sejam as mais utilizadas e, em particular a deposição por CBD tenha possibilitado a obtenção de células com as mais altas eficiências, ROMEO e colaboradores (2004) têm conseguido células de elevada eficiência depositando CdS por pulverização catódica. A deposição é realizada em atmosfera de argônio (Ar) contendo 3% de trifluormetano ( $\text{CHF}_3$ ). A presença de flúor leva à formação de  $\text{CdF}_2$  o qual se segrega na superfície e nos contornos de grão. O  $\text{CdF}_2$  segregado nos contornos de grão é útil na passivação dos mesmos enquanto que o formado na superfície deve ser removido. Para remover o  $\text{CdF}_2$  segregado na superfície permitindo a formação de uma boa junção entre o CdS e a posterior camada de CdTe é realizado um tratamento térmico à temperatura de



400°C por 20 minutos em atmosfera de argônio (Ar) contendo 20% de hidrogênio (H<sub>2</sub>).

Wu (2004) tem fabricado células de alta eficiência utilizando CdS nanocristalino dopado com oxigênio (CdS:O). Este novo material é depositado por pulverização catódica com radiofrequência assistida por campo magnético constante, à temperatura ambiente em atmosfera de argônio e oxigênio. Os filmes de CdS:O têm energia de banda proibida mais alta que o CdS cristalino depositado por outras técnicas e maior quantidade de oxigênio que aquele depositado por CBD (Wu et al 2002).

O oxigênio desempenha papel importante na obtenção de dispositivos de alta eficiência. Na camada de CdS, o papel do oxigênio é controlar a interdifusão através da junção CdS/CdTe limitando a formação da liga CdS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>. A interdifusão na junção CdS/CdTe é importante, entretanto, se for excessiva, diminui a eficiência das células solares. Sem a presença de oxigênio a interdifusão pode ser substancial resultando no aparecimento de buracos na superfície do CdS e também na formação de regiões da liga CdS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>, com alta concentração de telúrio, que têm energia de banda proibida muito mais baixa que o CdS, resultando em baixa eficiência quântica para regiões de comprimento de onda curto, o que provoca redução na corrente de curto circuito ( $I_{sc}$ ) da célula (YAN et al, 2001). Além disso, como esta difusão é heterogênea, ocorrendo principalmente pelos contornos de grão, há ainda uma diminuição da tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ). Quando presente no sistema CSS durante a deposição o oxigênio leva a um decréscimo na taxa de deposição e influencia o tamanho de grão. Filmes depositados em presença de oxigênio apresentam grãos menores que os depositados em ambiente inerte (FEREKIDES et al, 2000).

A camada de CdS, como já mencionado, deve ser bem fina, com espessura da ordem de 100 nm. Como o processo de coleção de portadores no CdS é ineficiente e essencialmente todos os portadores foto-gerados são perdidos, a camada de CdS deve ser fina o suficiente para aumentar o número de fótons incidentes que alcançam a camada de CdTe para serem absorvidos, aumentando a corrente de curto circuito e, portanto, a eficiência da célula (FEREKIDES et al, 2000). Em células CdS/CdTe, a luz penetra na camada de CdS e é absorvida no semicondutor tipo p, neste caso o CdTe, próximo à junção p-n. Contudo, devido à alta energia de banda

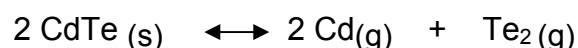
proibida, há absorção na região de comprimentos de onda curtos, o que leva a um decréscimo da eficiência quântica na região do azul no espectro (MOUTINHO et al, 2003). Para minimizar esta absorção, costuma-se reduzir a espessura do filme de CdS para cerca de 80 nm. No entanto, isto pode provocar curto circuito devido à formação de junções CdTe/TCO em virtude da não uniformidade do filme de CdS em espessuras tão reduzidas.

#### 2.6.3.4 DEPOSIÇÃO DA CAMADA DE CdTe POR CSS

Da mesma forma que o CdS, o CdTe, semiconductor tipo p da junção, pode ser depositado por diversas técnicas, tais como evaporação a vácuo (ROMEIO et al, 2000), eletrodeposição (JOHNSON, 2000), CSS (FEREKIDES et al, 1994 e ROMEIO et al, 2000), dentre outras. Entretanto a mais utilizada e a que tem levado a obtenção de células de maior eficiência é a técnica CSS (FEREKIDES et al, 1994 e WU et al, 2001).

A técnica CSS é um dos métodos mais populares para fabricação de filmes finos de CdTe. Além das vantagens já mencionadas quanto às taxas de deposição e facilidade para produção em larga escala, os filmes produzidos apresentam alta qualidade.

O processo de fabricação de filmes de CdTe por CSS é baseado na dissociação reversível do CdTe a altas temperaturas:



Como já mencionado, a fonte e o substrato são separados por uma pequena distância sendo que a fonte é mantida a uma temperatura superior à do substrato. O CdTe da fonte se dissocia em seus dois elementos, os quais reagem novamente na superfície do substrato formando o filme. Uma vez que o processo envolve a combinação direta dos elementos, CHU (1988) considera a técnica CSS como um processo CVD.

Em geral, filmes de CdTe depositados por CSS podem ser classificados de acordo com a temperatura do substrato, da seguinte maneira (MOUTINHO et al, 2000):

- ✓ filmes HT (high temperature): temperaturas de substrato entre 580 e 620°C;
- ✓ filmes IT (intermediate temperature): temperaturas de substrato entre 480 e 580°C;
- ✓ filmes LT (low temperature): temperaturas de substrato de até 480°C.

Filmes HT, embora apresentem melhores propriedades, necessitam de substratos mais caros (FEREKIDES et al, 2000). Sendo assim, são crescentes os estudos visando melhorar as propriedades dos filmes LT (BONNET et al, 1994) que podem ser produzidos em substratos de menor custo e, portanto, mais interessantes industrialmente. Além disso, utilizando-se menores temperaturas, há um menor consumo de energia.

As altas temperaturas envolvidas na deposição por CSS são de grande importância na obtenção de elevadas eficiências. Em virtude das altas temperaturas de substrato, há interdifusão de S e Te formando a liga  $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$  com  $x \cong 0,07$ , uma vez que apenas 7% do CdS pode difundir-se para a matriz do CdTe (LANE et al, 2003). Esta interdifusão na interface CdS/CdTe é de grande importância para se obter uma junção de boa qualidade e, conseqüentemente, células de alta eficiência.

Filmes de CdTe podem ser depositados por CSS em atmosfera inerte, quando os gases utilizados no sistema CSS são o argônio (Ar) ou hélio (He), ou reativa, quando os gases presentes são o hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) ou oxigênio ( $\text{O}_2$ ). Em geral utiliza-se uma mistura de gás inerte, normalmente He, com um reativo, em geral  $\text{O}_2$  (FEREKIDES et al, 2000 e ROSE et al, 1999). Embora a presença de gases reativos leve a uma diminuição no transporte das espécies para o substrato, reduzindo a taxa de deposição, tanto  $\text{H}_2$  como  $\text{O}_2$  têm sido utilizados em deposições por CSS.

ROMEO e colaboradores (2000) utilizam hidrogênio para realizar uma limpeza na camada de CdS, processo conhecido como limpeza *in situ* ou ataque térmico. O hidrogênio é usado antes das deposições estando as temperaturas da fonte e do substrato entre 350 e 400°C e sendo a pressão de 0,1 a 1 Torr, durante 10 a 20 min. Este procedimento além de formar uma atmosfera redutora, permite a vaporização de uma fina camada (0,02 a 0,03  $\mu\text{m}$ ) do CdS, minimizando os estados interfaciais extrínsecos (CHU et al, 1988). Isso também melhora a característica epitaxial do filme, pois causa um aumento de grão do CdS, além da limpeza superficial, produzindo filmes pseudo-epitaxiais de CdTe. Além disso, este procedimento

remove impurezas adsorvidas na superfície do sistema de deposição, tais como água ou óxidos.

O oxigênio é essencial para obtenção de dispositivos de alta eficiência e tem sido bastante utilizado não só na deposição de filmes de CdTe como também na deposição de filmes de CdS por CSS. Contudo o papel deste gás nas propriedades de filmes de CdTe ainda não é bem compreendido. Geralmente o oxigênio é utilizado em pequena proporção, normalmente 10% da pressão total de deposição, junto com um gás inerte.

O oxigênio age como aceitador em semicondutores II-VI (como CdTe e CdS), melhorando as características tipo-p, através da formação de óxidos de cádmio (CdO). A formação de óxido de cádmio dificulta a interdifusão de enxofre e telúrio pelos contornos de grão, resultando em um aumento da tensão de circuito aberto e, conseqüente, da eficiência da célula. Além disso, como o oxigênio reage preferencialmente com o cádmio durante a deposição, os filmes de CdTe formados não são estequiométricos apresentando menor quantidade de cádmio. Isso resulta na formação de vacâncias de Cd ( $V_{Cd}$ ), que atuam como aceitadoras, aumentando a condutividade tipo p do filme (CHUNG et al, 1995). GORDILLO e colaboradores (1995), ao contrário de grande parte da literatura, acreditam que o uso de pequenas quantidades de oxigênio reduz a resistividade dos filmes de CdTe depositados por CSS devido à reação deste gás com o telúrio produzindo  $TeO_2$  e favorecendo o crescimento de filmes ricos em cádmio. Entretanto esta função do oxigênio ainda não é bem compreendida, havendo alguns autores que afirmam que ele não se comporta como um dopante tipo p, mas apenas aumenta a densidade de aceitadores no CdTe (CONTRERAS-PUENTE et al, 2001).

Outra função atribuída ao oxigênio é diminuição do tamanho de grão do filme e a formação de filmes mais densos. O oxigênio aumenta a taxa de nucleação através da formação de óxidos, que atuam como sítios de nucleação. Um filme mais denso estará menos sujeito ao desvio de corrente devido a impurezas que se difundem (FEREKIDES et al, 2000).

O oxigênio tem ainda a função de controlar e homogeneizar a formação da camada de  $CdS_{1-x}Te_x$ , como já mencionado para o caso dos filmes de CdS, que é resultante da interdifusão de enxofre e telúrio (YAN et al, 2001).

### 2.6.3.5 TRATAMENTO TÉRMICO QUÍMICO

Também conhecido como tratamento de ativação é uma etapa que tem sido considerada fundamental na fabricação de células solares de CdS/CdTe de alta eficiência. Tal tratamento consiste de um recozimento da camada de CdTe antes da deposição do contato traseiro e/ou da camada de CdS na presença de cloreto de cádmio (FEREKIDES et al 2000 e ROMEO et al, 2004). Esse tratamento tem resultado em um aumento de eficiência da célula, por promover recristalização e crescimento de grão do CdTe e do CdS (DUROSE et al, 1999). Além disso, promove interdifusão na interface CdS/CdTe, resultando na formação da camada de  $CdTe_xS_{1-x}$ , o que leva à redução da densidade de estado interfacial entre CdS e CdTe, gerado pela diferença entre parâmetros de rede de cerca de 10% (DHERE et al, 2000). Promove ainda a passivação dos contornos de grão. Como consequência, há uma diminuição da recombinação de portadores de carga, fenômeno comum em filmes finos policristalinos e que leva à redução na eficiência (SITES et al, 1998). O  $CdCl_2$  funciona como agente sinterizante para o CdTe, diminuindo sua temperatura de recristalização. Entretanto, para temperaturas de recozimento superiores a  $490^\circ C$ , há evaporação do  $CdCl_2$  não se observando os efeitos desejados (LEE et al, 1998). Este tratamento pode ser realizado de duas maneiras: in situ ou pós-deposição.

O tratamento pós-deposição pode ser realizado de várias formas:

**Por imersão em solução de  $CdCl_2$  saturada:** Este é o tratamento mais usado, sendo utilizado desde a década de 80. Consiste em imergir a amostra, por 15 minutos, em uma solução de  $CdCl_2$  em metanol preparada com grau de saturação que pode variar de 50 a 100% para os filmes HT ou LT, mantida a uma temperatura de aproximadamente  $50^\circ C$  (MOUTINHO et al, 1999). A amostra é então recozida por cerca de 20 minutos em atmosfera contendo He e  $O_2$  numa temperatura entre  $420 - 430^\circ C$ . Esses valores de tempo e temperatura de recozimento, em geral, têm resultado nas melhores propriedades dos filmes. Entretanto, este método apresenta as seguintes desvantagens:

- ✓ ser pouco reprodutível, devido à dificuldade de manter a temperatura e a concentração da solução em virtude da evaporação do metanol;
- ✓ levar à degradação devido à umidade envolvida no processamento;

- ✓ propiciar pouca recristalização em virtude da pouca quantidade de  $\text{CdCl}_2$  que permanece sobre o filme.

Por causa destas desvantagens têm sido feitas diversas tentativas para substituir este método objetivando-se maior reprodutibilidade para a aplicação industrial.

**Tratamento por gotejamento (ou spray):** Consiste em gotejar sobre o filme uma solução idêntica à anterior. A seguir, realiza-se o tratamento de recozimento por cerca de 20 minutos a  $430^\circ\text{C}$ , que correspondem ao tempo e temperatura mais eficientes. Esse tratamento resulta em recristalização mais efetiva do CdTe em relação ao anterior, porém gera uma quantidade maior de resíduo de  $\text{CdCl}_2$  devido à formação de oxicloretos, insolúveis em água e metanol, que permanecem na superfície do filme de CdTe e causam problemas na formação do contato. Ataque com ácido nítrico-fosfórico (NP), que será detalhado mais adiante, pode remover esse resíduo (WOODS et al, 1998 e WATERS et al, 1998).

**Tratamento por deposição física a vapor (PVD) de  $\text{CdCl}_2$ :** Este método consiste na formação um filme de  $\text{CdCl}_2$  sobre a superfície do CdTe, sendo o recozimento realizado em forno nas mesmas condições do método anterior. Diversas formas de PVD, como ablação a laser ou evaporação resistiva, têm sido utilizadas para formar um filme de  $\text{CdCl}_2$  sobre a superfície do CdTe. Dessa forma, esse método evoluiu para o que será descrito a seguir.

**Tratamento na presença de vapor de  $\text{CdCl}_2$ :** Consiste em realizar um tratamento de recozimento, no próprio sistema CSS, na presença de vapor de  $\text{CdCl}_2$ , a partir de uma placa-fonte de  $\text{CdCl}_2$ . O tempo e temperatura de recozimentos mais efetivos até o momento são, respectivamente, 5 minutos e 400 a  $430^\circ\text{C}$  (MOUTINHO et al, 2000). Esse tratamento tem apresentado resultados de recristalização mais efetivos que o método de imersão, devido ao contínuo fornecimento de  $\text{CdCl}_2$  para o CdTe. Além da vantagem de menor tempo de tratamento em relação às duas técnicas anteriores, o uso deste tipo de tratamento diminuiria o número de etapas envolvidas na fabricação da célula, uma vez que seria conduzido no mesmo sistema dentro de uma linha de produção. Numa linha de produção, o uso de processos úmidos deve ser evitado não só para não interromper o processo, como também por questões de segurança. Por isso, este tipo de tratamento vem sendo amplamente usado e estudado.

**Tratamento com vapor de cloro ( $Cl_2$ ):** O vapor de cloro é gerado a partir de ácido clorídrico (HCl). A amostra é aquecida na presença de gás nitrogênio ( $N_2$ ) e a seguir é submetida a uma solução de HCl. Este método apresenta a vantagem de propiciar uma menor degradação. Entretanto, tem como desvantagem a dificuldade de se controlar a concentração de HCl (DUROSE et al, 1999).

O tratamento in situ, por sua vez, tem sido realizado adicionando-se  $CdCl_2$  5% em peso, ao material da fonte a ser utilizada no sistema CSS. O substrato é aquecido a temperaturas de 250 a 500°C e a fonte é mantida a uma temperatura de 675°C. Uma vez que o  $CdCl_2$  tem pressão de vapor muito alta na temperatura de sublimação do CdTe, a deposição ocorre em presença de vapor de  $CdCl_2$  (PAULSON et al, 2000). A principal vantagem é a redução do número de etapas no processamento do filme, o que resulta em uma diminuição do custo. Este processo de ativação não tem influência significativa nas propriedades do filme de CdS, entretanto as mudanças nas propriedades eletrônicas são devido à interdifusão do CdS e do CdTe (FRITSCHÉ et al, 2003).

Embora o tratamento de ativação melhore as propriedades do filme, o mesmo pode levar a degradação da célula em virtude da interdifusão excessiva na interface CdS/CdTe. O problema da interdifusão pode ser resolvido com o recozimento em presença de  $O_2$ , em uma concentração de cerca de 20% em uma atmosfera com outro gás inerte como He ou Ar, e pressão total de 760 Torr (MOUTINHO et al, 1999). O papel do oxigênio neste tratamento é aumentar o caráter tipo p do CdTe, mas sem afetar a estrutura de defeitos no CdTe (KOMIN et al, 2003).

Um problema bastante discutido é a ocorrência de recristalização. Filmes LT depositados por CSS, a temperaturas de substrato menores que 480°C, mostram-se completamente recristalizados após o tratamento apresentando novos grãos nos contornos de grão. Já filmes HT, depositados a temperaturas de substrato maior que 580°C não apresentam recristalização passando apenas por um processo de recuperação de defeitos, uma vez que não se observa surgimento de novos grãos e nem um aumento de tamanho dos mesmos. Isto pode ser explicado com base em duas hipóteses: ou o tratamento com  $CdCl_2$  diminui a temperatura de recristalização, atuando como fundente ou fluxante, ou há um aumento da energia de deformação da rede e, conseqüentemente, um aumento da força motriz para recristalização, criando defeitos adicionais, principalmente nos contornos de grão, provavelmente

devido à difusão de Cl para a rede de CdTe. Há evidências de que a nucleação dos grãos recristalizados ocorre principalmente nos contornos de grão, o que é bem verificado em filmes LT, depositados através de técnicas nas quais as temperaturas de crescimento do filme são baixas, como CSS, PVD e eletrodeposição. Contudo, em filmes HT obtidos por CSS, observa-se apenas uma suavização dos contornos, não se verificando um crescimento significativo ou nenhum crescimento, uma vez que força motriz não é suficiente para recristalizar os grãos, mas somente para causar uma recuperação (MOUTINHO et al, 1998). No entanto, de acordo com COUSINS e colaboradores (2000), há um aumento de cerca de 5 vezes no diâmetro do grão do CdTe próximo à interface com CdS, o que indica a ocorrência de recristalização nesta região. Além disso, tem-se verificado que o tratamento reduz a densidade de defeitos planares em filmes HT e leva à substituição da alta densidade de discordâncias por defeitos planares em filmes LT (AL-JASSIM et al, 2001).

#### 2.6.3.6 ATAQUE QUÍMICO PRÉ-CONTATO

Antes da deposição do contato traseiro, é necessário preparar o filme de CdTe para receber o mesmo. A superfície do filme de CdTe deve estar livre de impurezas, sobretudo de óxidos e oxicloretos que se formam principalmente durante o tratamento térmico químico com  $\text{CdCl}_2$ . Estas impurezas podem causar aumento da resistência, prejudicando a passagem de corrente e, conseqüentemente, a eficiência da célula. Além disso, a superfície do CdTe deve ser mais dopada que seu volume para facilitar a formação do contato ôhmico. Para promover estas características, diversos ataques têm sido propostos e os principais são:

**NP (Solução de ácido nítrico e fosfórico):** A solução de ataque padrão consiste de uma mistura de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , e  $\text{H}_2\text{O}$  (deionizada) em uma razão de volume de 88:1:35, com um tempo de ataque de 30 a 50 segundos ou até se desprenderem bolhas da superfície do filme, o que indica formação de subprodutos gasosos ou que houve transição para o comportamento hidrofóbico, após a formação de uma camada de Te (ROSE et al, 1999). Este tipo de ataque leva à formação de uma superfície rica em telúrio e ocorre basicamente em três etapas:



dissolução do CdTe oxidado, oxidação do íon  $\text{Te}^{2-}$  do CdTe para Te, acompanhada da dissolução do  $\text{Cd}^{2+}$  e finalmente cristalização de Te, o que causa um decréscimo na resistência superficial. O  $\text{HNO}_3$  age como oxidante enquanto o papel do  $\text{H}_3\text{PO}_4$  é tornar o meio ácido para favorecer a reação de dissolução do  $\text{TeO}_2$ , visto que a solubilidade deste composto aumenta com a diminuição do pH (SARLUND et al, 1996);

**BM (Solução de bromo-metanol):** A solução de ataque padrão consiste de uma mistura de  $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$  em água deionizada numa razão de volume de 0,1:99,9; com um tempo de ataque de 10 segundos ou até se desprenderem bolhas (DANAHER et al, 1985);

**DK (Solução de dicromato de potássio):** A solução de ataque padrão consiste de uma mistura de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  aquoso 25%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado 50% e 25% de  $\text{H}_2\text{O}$ , com um tempo de ataque de 5 segundos ou também até se desprenderem bolhas (DANAHER et al, 1985).

Após o ataque, é importante lavar as amostras com água deionizada, secá-las imediatamente com um fluxo de  $\text{N}_2$  e, logo a seguir, depositar o contato elétrico traseiro antes que a superfície do Cdte se oxide.

Para os três tipos de ataque mencionados, há a formação de uma camada superficial rica de Te envolvendo os grãos mais externos, que pode penetrar até alguns micrômetros, dependendo do tipo, da concentração e do tempo de ataque. Isso é bastante facilitado, devido à presença dos contornos de grãos nos filmes policristalinos.

A formação de uma superfície rica em Te é de grande importância para obtenção de dispositivos de alta eficiência, pois leva a uma redução da largura da barreira entre o Te e o Cdte tipo p diminuindo significativamente a resistência do contato. Além disso, a superfície rica em Te reduz a corrente de recombinação nos contornos de grão resultando num aumento do  $V_{oc}$  e  $R_{sh}$  da célula (LI et al, 1999).

O tempo de ataque também é de grande importância. Embora o tempo de ataque varie em função do estado da superfície do CdTe, deve-se tomar o cuidado de não exceder muito mais que 60 segundos, pois o ataque diminui a espessura da camada de CdTe o que pode levar à formação de buracos na mesma e prejudicar a eficiência do dispositivo. O tempo ótimo de ataque é de alguns segundos após a formação de bolhas na superfície do CdTe (SARLUND et al, 1996).

Dos tipos de ataque mencionados o NP é o que tem apresentado melhores resultados. O ataque DK pode levar à formação de uma camada de  $\text{TeO}_2$  que pode prejudicar a formação de um contato de baixa resistência com o CdTe. O ataque BM por sua vez pode causar penetração de Br para a camada de CdTe, o qual se acumula na interface CdS/CdTe e no contato frontal (LI et al, 1999).

#### 2.6.3.7 FORMAÇÃO DO CONTATO TRASEIRO

A etapa de formação do contato traseiro é uma das mais críticas na fabricação de uma célula solar de CdS/CdTe. Como o CdTe tipo p possui alta função trabalho, a junção inevitavelmente apresentará características de retificação. Para reduzir a resistência, o contato traseiro, da mesma forma que o contato frontal, fica em contato com toda a área da camada de CdTe. O CdTe possui uma elevada função trabalho,  $\phi = 5,9$  eV (JANIK, 1983) e, teoricamente, para se obter um contato livre de retificação para um semicondutor tipo p é necessário o uso de um metal com função trabalho mais alta que a do semicondutor (ALNAJJAR et al, 2002). Entretanto, nenhum metal possui função trabalho maior ou tão alta quanto a do CdTe e desse modo os contatos de fundo em células de CdS/CdTe apresentam um comportamento retificador na análise de suas curvas I x V. Tal comportamento retificador é atribuído a uma barreira Schottky no contato, que atua como um diodo aumentando a resistência do contato e reduzindo a eficiência da célula fazendo com que a curva I x V apresente um sinal de saturação característico chamado “rollover” (POTLOG et al, 2003), principalmente se o contato é de Au. A FIG. 2.8 mostra a curva I x V de duas diferentes células solares de CdS/CdTe, no escuro e sob iluminação, das quais uma apresenta “rollover” devido à formação de barreira Schottky no contato.

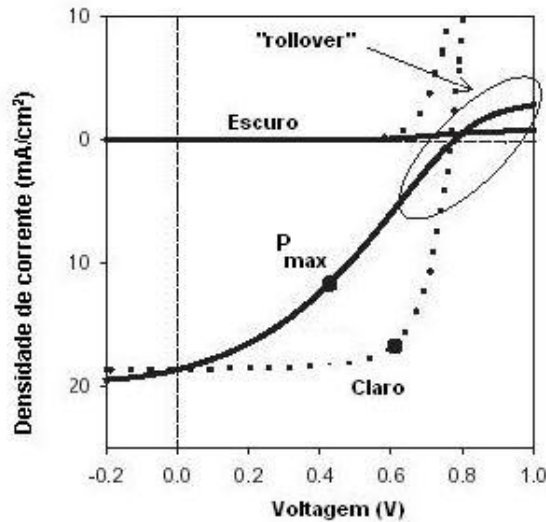


FIG. 2.8 Curva I x V de duas células solares diferentes mostrando o “rollover” devido à presença de barreira Schottky no contato (Adaptada de POTLOG et al, 2003).

O cobre (Cu) tem sido bastante utilizado, porém células solares com contatos que utilizam cobre não apresentam estabilidade, devido à deterioração das propriedades causada pela difusão deste elemento de pequeno raio atômico através da junção CdS/CdTe (DOBSON et al, 2000). ROMEO e colaboradores (2000) têm substituído Cu por antimônio, Sb, o qual apresenta maior raio atômico produzindo contatos mais estáveis e de boa qualidade.

Uma alternativa é a diminuição da largura da barreira usando um semiconductor de alta função trabalho. Os materiais mais pesquisados são HgTe e ZnTe depositados através de técnicas de deposição física a vapor (PVD) e Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> depositado através de pulverização catódica (ROMEO et al, 2000). Outra opção é a diminuição da largura da barreira, para que ocorra tunelamento dos portadores através da mesma, utilizando-se camadas superficiais, altamente dopadas, ricas em Te, através de ataques químicos anteriormente descritos, ou pasta de grafite dopada com sais de ouro, cobre ou mercúrio. O contato pode ainda ser formado depositando-se uma fina camada de Cu, de aproximadamente 0,1 μm, seguida de uma camada de ouro, de cerca de 0,4 μm (CHOU et al, 1995). O contato ideal para o CdTe é fruto de atuais pesquisas.

### 2.6.3.8 FINALIZAÇÃO DO CONTATO TRASEIRO

Em geral, o contato é finalizado com cola prata. O dispositivo é então recozido em forno a temperaturas entre 100 e 250°C por cerca de 1 hora. A função deste recozimento é curar a cola prata. Para os contatos à base de cobre, a função do recozimento é permitir uma difusão limitada do mesmo na superfície do CdTe e eliminar o “rollover”. A difusão do cobre através da camada de CdTe leva à formação de uma liga  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  na interface, o que permite a formação de um melhor contato ôhmico. O cobre difundido pela camada absorvedora age como um aceitador e aumenta a densidade de portadores. Através desta interdifusão e dopagem, a barreira formada no contato é diminuída e o “rollover” praticamente desaparece após o recozimento. Entretanto, este recozimento pode não ser necessário caso o contato traseiro não contenha cobre, pois não se observa melhora nos parâmetros após o recozimento pós-contato. Embora a difusão do cobre pela junção seja benéfica no sentido de formar um contato ôhmico com o CdTe, tal difusão leva a maior degradação do dispositivo em virtude do acúmulo de átomos de cobre nos contornos de grão ricos em Te abaixo da junção (BÄTZNER et al, 2004).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 PROCEDIMENTO PARA FABRICAÇÃO DA CÉLULA SOLAR DE CdS/CdTe

A fabricação da célula CdS/CdTe seguiu basicamente os procedimentos adotados pelo National Renewable Energy Laboratory (NREL), descritos por ROSE e colaboradores (1999). Contudo, os parâmetros de deposição utilizados neste trabalho foram obtidos das dissertações anteriores realizadas no Laboratório de Filmes Finos (LFF) do IME.

O dispositivo fabricado neste trabalho apresenta configuração vidro/TCO/CdS/CdTe como mostrado no esquema da FIG. 3.1. Para efeito de comparação, dois TCOs foram utilizados: filmes de ITO, com espessuras de 0,32  $\mu\text{m}$  e 0,70  $\mu\text{m}$ , depositados sobre borossilicato pela técnica de pulverização catódica e também filmes de  $\text{SnO}_2\text{:F/SnO}_2$  com espessuras de 0,45  $\mu\text{m}$  e 0,15  $\mu\text{m}$ , respectivamente, depositados sobre substratos de borossilicato, doados pelo NREL. Os parâmetros utilizados na deposição do ITO foram otimizados em uma dissertação anterior (LEGNANI, 2000). Conforme mencionado no capítulo 2, a camada de ITO ou  $\text{SnO}_2\text{:F/SnO}_2$  forma o contato transparente da célula que funciona como coletor de corrente na parte dianteira do dispositivo. As camadas de CdS e de CdTe foram depositadas pelas técnicas CBD e CSS, respectivamente. Os parâmetros utilizados na deposição do CdS foram levantados neste trabalho, utilizando-se o processo experimental desenvolvido na dissertação de SILVA (2001). Já os parâmetros utilizados na deposição do CdTe foram otimizados em uma dissertação anterior (PINHEIRO, 2004), mas foram adaptados ao presente trabalho para permitir a introdução de oxigênio durante o crescimento dos filmes. Uma camada de ouro, depositada por evaporação por feixe de elétrons, foi usada para formar contato ôhmico com o CdTe. Os procedimentos que foram adotados neste trabalho são detalhados a seguir.

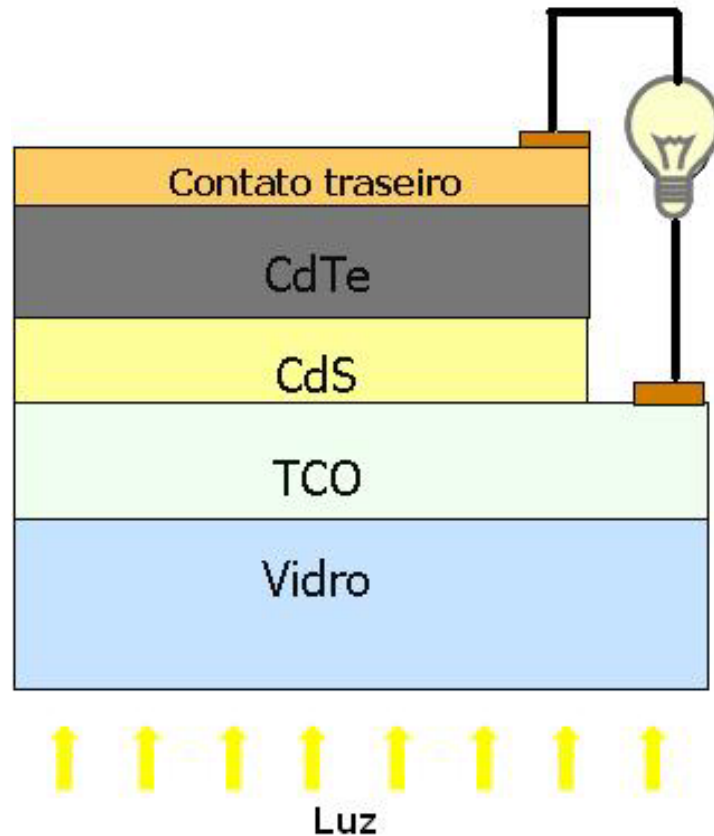


FIG. 3.1 Esquema do dispositivo fabricado.

### 3.1.1 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

Os substratos utilizados neste trabalho foram vidros, do tipo borossilicato, com dimensões de 0,9 x 1,4 cm e espessura de 1 mm. A escolha por este tipo de vidro foi devido ao seu maior ponto de amolecimento (cerca de 820°C) quando comparado ao vidro sodalime (696°C). O vidro utilizado foi doado pelo NREL/EUA.

Os substratos cortados nas dimensões desejadas foram submetidos ao seguinte procedimento de limpeza:

- ✓ remoção de gordura da superfície com éter de petróleo;
- ✓ remoção do éter de petróleo por meio de lavagem em solução 5% de detergente neutro em água deionizada, aquecida até ferver;
- ✓ limpeza com ultra-som por 10 minutos em solução 5% de detergente;
- ✓ lavagem em água destilada até retirar todo detergente;

- ✓ fervura em água destilada por 5 minutos;
- ✓ fervura em água deionizada por 5 minutos;
- ✓ secagem dos substratos em estufa sob luz infravermelha.

### 3.1.2 DEPOSIÇÃO DA CAMADA DE ITO

Uma vez limpos os substratos, foi depositado o filme de ITO, por meio da técnica de pulverização catódica com radiofrequência assistida por campo magnético constante. A FIG. 3.2 mostra o sistema construído no próprio laboratório e utilizado nas deposições.



FIG. 3.2 Equipamento para deposição por pulverização catódica assistida por campo magnético constante do Laboratório de Filmes Finos do IME.

O processo de pulverização catódica consiste na ejeção de átomos de um alvo, através do bombardeamento de íons. Este processo ocorre dentro de uma câmara em pressões da ordem de  $1 \times 10^{-3}$  Torr. A pulverização inicia-se com a introdução do gás base do plasma, geralmente um gás inerte com elevado número de massa, como por exemplo, o argônio, para tornar a pulverização mais eficaz. O plasma é formado quando se aplica um potencial negativo ao alvo, devido à ionização dos átomos de argônio. Estes átomos ionizados são acelerados na direção do alvo através de um campo assimétrico variado com radiofrequência. A radiofrequência é aplicada para reduzir efeitos de carga elétrica acumulada em alvos isolantes. Um ímã permanente é colocado com a finalidade de gerar um campo magnético estático na região do plasma e tem a função de aumentar a eficiência da ionização devido ao aumento do livre caminho médio dos elétrons. Este campo concentra os íons e, principalmente, elétrons na região central do alvo. Estes íons são atraídos em direção ao alvo e irão desbastá-lo, causando a sua pulverização. Os átomos ejetados que possuírem momento linear suficiente atingirão o substrato formando um filme sobre o mesmo.

Neste trabalho foi utilizado um alvo de ITO (90%  $\text{In}_2\text{O}_3$  + 10%  $\text{SnO}_2$ ) fabricado pela Kurt J. Lesker Company com 3" de diâmetro e 0,125" de espessura. Os filmes foram depositados à temperatura ambiente. A potência utilizada foi de 40 W, a pressão de trabalho foi de  $3,8 \cdot 10^{-3}$  Torr, de acordo com procedimento descrito na dissertação de LEGNANI (2002).

### 3.1.3 DEPOSIÇÃO DA CAMADA DE CdS

Sobre as estruturas vidro/ITO e vidro/  $\text{SnO}_2\text{:F}$ /  $\text{SnO}_2$  foi depositada a camada de CdS pela técnica CBD, formando assim a estrutura conhecida como janela de absorção da célula.

A técnica CBD é bastante simples e envolve uma reação química em uma solução aquosa, contendo diversos reagentes. Em geral, utiliza-se um sal de cádmio como fonte de íons de cádmio, tiouréia ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) como fonte de íons de enxofre e amônia, que atua como complexante e auxilia no ajuste do pH da solução.



O método mais comum de deposição de filmes de CdS, além dos reagentes citados, envolve a adição de uma solução que atua como solução “buffer”. Neste método adiciona-se uma solução de cloreto de amônia ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) à solução de deposição, quando se utiliza o cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2$ ) como fonte de íons de cádmio, e acetato de amônia ( $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ) quando se utiliza o acetato de cádmio ( $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), como fonte destes mesmos íons. Essa solução “buffer” reduz a velocidade da reação, impedindo a formação de uma grande quantidade de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  na solução. Assim, é possível produzir filmes finos uniformes de alta qualidade, com espessura variando na faixa de  $0,07 \mu\text{m}$  a  $0,2 \mu\text{m}$ , dependendo dos tipos de reagentes, da temperatura do banho, do tempo de deposição e do pH da solução (RAMANATHAN et al, 1992).

No presente trabalho foram utilizados como reagentes o acetato de cádmio, o acetato de amônia, a tiouréia e a amônia. O processo de crescimento foi realizado com o pH em torno de 9. As concentrações das soluções precursoras, a função das mesmas no processo de deposição e os volumes utilizados neste trabalho estão resumidos na TAB. 3.1.

Antes da deposição, os substratos de ITO foram submetidos à limpeza com água deionizada aquecida em banho ultrassônico por 2 minutos. Já os substratos de  $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{SnO}_2$  foram limpos com álcool isopropílico, também em banho ultrassônico por 2 minutos.

A deposição dos filmes foi realizada de acordo com os seguintes procedimentos:

137,5 mL de água destilada e bi-deionizada foram aquecidos até  $87^\circ\text{C}$ , sob agitação magnética, em banho-maria de óleo de silicone. As temperaturas da solução e do banho foram respectivamente controladas por um termômetro de mercúrio e um termopar de chromel-alumel;

- ✓ os substratos foram então mergulhados na água já aquecida;
- ✓ a seguir, foram adicionados 2,0 mL de acetato de cádmio e 1,2 mL de acetato de amônia;
- ✓ após quatro minutos, adicionaram-se lentamente 3,7 mL de amônia;
- ✓ a cada 10 minutos adicionou-se 0,5 mL de tiouréia, totalizando 2 mL;
- ✓ após a última adição de tiouréia, os substratos foram mantidos no banho por mais 8 minutos totalizando 38 minutos de deposição;

- ✓ os substratos foram então retirados do banho e submetidos a três limpezas consecutivas em banho ultrassônico em água deionizada aquecida com duração de 2 minutos cada.

O procedimento descrito anteriormente foi realizado por três vezes, a fim de se obter três camadas de CdS. Ao final da deposição das 3 camadas, o filme formado na parte traseira do substrato foi removido usando-se um cotonete umedecido em solução 50:50 de HCl em água deionizada.

TAB. 3.1 Concentração, volume e função das soluções constituintes do banho químico para deposição do filme de CdS.

Composto	Volume (mL)	Concentração	Função
Água	137,5	—	diluyente
Acetato de Cádmio	2	0,033 M	fonte cádmio
Acetato de Amônia	1,2	1,0 M	buffer
Amônia	3,7	3,7 M	complexante
Tiouréia	2	0,067 M	fonte de enxofre

A FIG. 3.3 mostra em (a) um esquema e em (b) uma foto do aparato experimental montado no Laboratório de Filmes Finos do IME. Todo o procedimento foi realizado em capela e o béquer contendo a solução foi mantido coberto com uma tampa de teflon para evitar variações de temperatura. Tal tampa possui orifícios para introdução do termômetro, do medidor de pH e do funil de vidro usado para adicionar as soluções, como pode ser observado FIG. 3.3. O óleo de silicone foi utilizado como banho em virtude de seu alto ponto de ebulição, o que permitiu atingir a temperatura desejada na solução, evitando-se a vaporização que ocorria, por exemplo, quando água era utilizada, dificultando o controle da temperatura da solução.

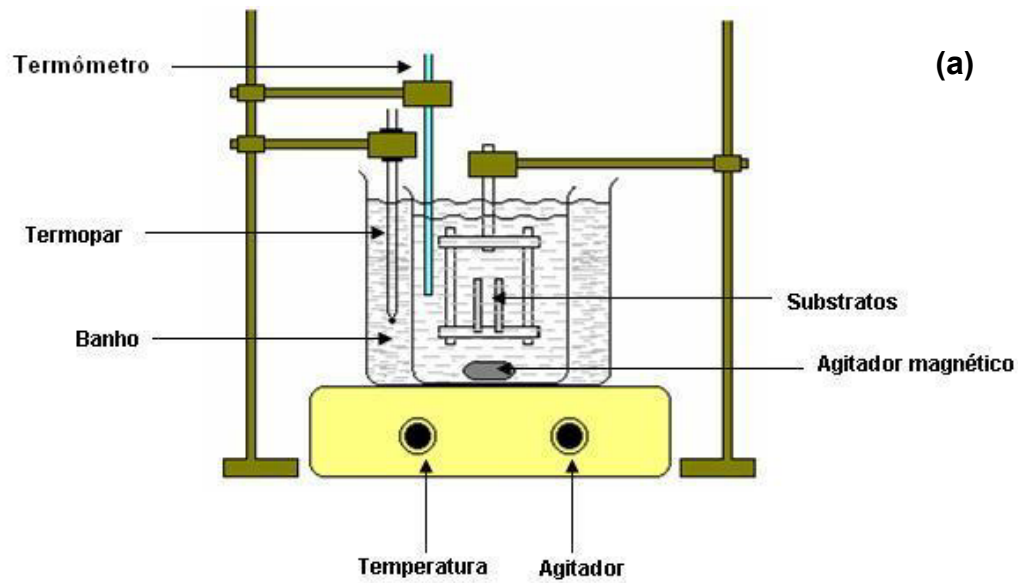


FIG. 3.3 Aparato experimental montado no Laboratório de Filmes Finos do IME para deposição de filmes de CdS por CBD (a) esquema e (b) foto durante deposição.

### 3.1.4 DEPOSIÇÃO DA CAMADA DE CdTe

O filme de CdTe foi depositado pela técnica CSS, descrita anteriormente na seção 2.6.2. A deposição foi realizada diretamente sobre a camada de CdS.

Como fonte de CdTe foi utilizada uma pasta de pó de CdTe e propilenoglicol aplicada diretamente sobre o bloco de grafite do sistema mostrado no esquema da FIG. 2.7, com o auxílio de uma espátula e submetida à secagem a 120°C, por 1 h,

antes das deposições. A FIG. 3.4 mostra a placa fonte preparada para as deposições. Fonte e substrato ficaram separados por uma distância de 2,7 mm por meio de dois espaçadores de quartzo.

Foram realizadas deposições na presença de um gás inerte (Ar) e de uma mistura de um gás inerte com um reativo (Ar + O<sub>2</sub>) a fim de se verificar a influência do oxigênio dos mesmos nas propriedades dos filmes e na eficiência dos dispositivos.

Para o estudo do efeito do oxigênio na camada de CdTe, os filmes de CdTe foram depositados sobre vidro/ITO com os seguintes parâmetros:

- ✓ pressão total da mistura (argônio + oxigênio) igual a 10 Torr sendo o percentual de oxigênio na mistura variado de 0 a 100%,
- ✓ temperatura da fonte de 750°C ,
- ✓ temperatura do substrato igual a 600°C,
- ✓ tempo de deposição de 15 minutos.

A pressão total de 10 Torr foi utilizada para facilitar a variação do percentual de oxigênio.

A camada de CdTe utilizada na fabricação das células solares foi depositada sobre as estruturas vidro/ITO/CdS e vidro/SnO<sub>2</sub>:F/SnO<sub>2</sub>/CdS em presença de Ar puro e em atmosfera contendo uma mistura de 90% de Ar e 10% de O<sub>2</sub> com os seguintes parâmetros:

- ✓ pressão total de 1 Torr,
- ✓ temperatura da fonte de 750°C ,
- ✓ temperatura do substrato igual a 560°C,
- ✓ tempo de deposição de 10 minutos para as deposições em atmosfera contendo argônio puro e 30 minutos para as deposições em atmosfera contendo argônio + oxigênio.

Foi necessário triplicar o tempo de deposição para as deposições feitas em atmosfera contendo O<sub>2</sub> para se obter a mesma espessura de 6 µm.

A FIG. 3.5 mostra o sistema CSS construído no Laboratório de Filmes Finos do IME, utilizado nas deposições.

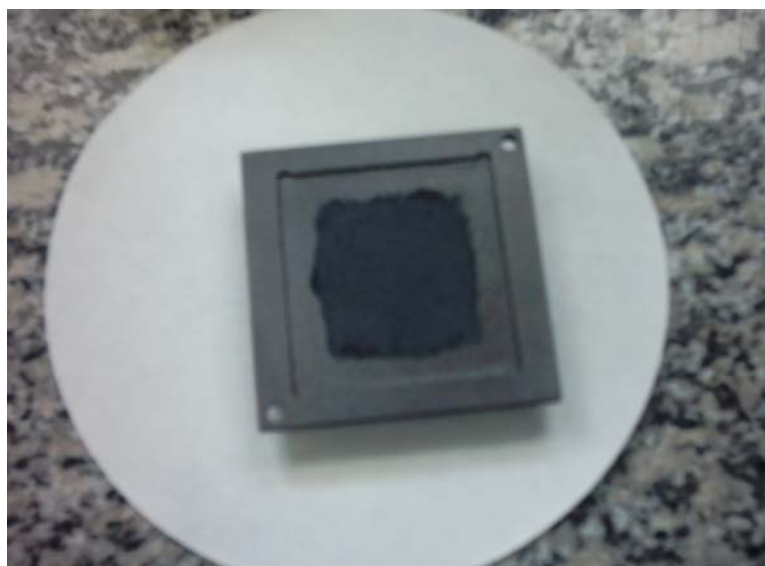


FIG. 3.4 Fonte de CdTe preparada com pasta de CdTe e propilenoglicol após secagem.



FIG. 3.5 Sistema CSS do Laboratório de Filmes Finos do IME.

### 3.1.5 TRATAMENTO TÉRMICO-QUÍMICO

Sobre a camada de CdTe, foi realizado um tratamento térmico em presença de CdCl<sub>2</sub> por imersão, como descrito a seguir:

- ✓ preparou-se uma solução 75% saturada de CdCl<sub>2</sub> dissolvendo-se 1,2 g de pó de CdCl<sub>2</sub> anidro em 100mL de metanol;
- ✓ aqueceu-se inicialmente a solução em um béquer até aproximadamente 50°C;
- ✓ transferiu-se parte da solução já aquecida para uma placa de Petri;
- ✓ as estruturas vidro/ITO/CdS/CdTe e vidro/SnO<sub>2</sub>:F/SnO<sub>2</sub>/CdS/CdTe foram mergulhadas na solução contida na placa de Petri cobrindo-se a mesma com o auxílio de outra placa;
- ✓ manteve-se o conjunto coberto e sob aquecimento à temperatura de 55 a 60°C por 15 minutos;
- ✓ as estruturas vidro/ITO/CdS/CdTe e vidro/SnO<sub>2</sub>:F/SnO<sub>2</sub>/CdS/CdTe foram retiradas da solução e submetidas ao recozimento no sistema CSS a uma temperatura de 420°C, durante 40 min, em duas atmosferas diferentes: ao ar, apenas selando-se o sistema e também em presença de cerca de aproximadamente 80 Torr de O<sub>2</sub> e 320 Torr de Ar;
- ✓ após resfriamento até 50°C, as amostras foram lavadas em água deionizada para retirar o excesso de CdCl<sub>2</sub> e submetidas à secagem com fluxo de ar comprimido filtrado e seco.

Para recozimento no sistema CSS, foi utilizado o conjunto de blocos de grafite juntamente com os espaçadores de quartzo, tal como se usado para as deposições, para garantir temperatura uniforme durante o recozimento como mostrado na FIG. 3.6.



FIG 3.6 Blocos de grafite da fonte e do substrato, juntamente com os espaçadores de quartzo, na configuração pronta para recozimento.

### 3.1.6 ATAQUE PRÉ-CONTATO

Após o tratamento térmico químico com  $\text{CdCl}_2$  foi realizado um ataque NP sobre a superfície do filme de CdTe para remover óxidos e formar uma superfície rica em Te.

A solução de ataque padrão consistiu de uma mistura de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$  em uma razão de volume de 88:1:35. Sobre cada estrutura vidro/ITO/CdS/CdTe e vidro/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ / $\text{SnO}_2$ /CdS/CdTe foi aplicada uma gota de solução, de modo a cobrir toda superfície do filme de CdTe. O tempo total de ataque foi de aproximadamente 50 segundos, até que se desprendessem bolhas da superfície do filme. Em seguida, foi realizado enxágüe em água deionizada e secagem com fluxo de ar comprimido filtrado e seco.

### 3.1.7 DEPOSIÇÃO DO CONTATO TRASEIRO

Após o ataque NP, delimitou-se uma área de aproximadamente  $0,25 \text{ cm}^2$  em cada célula e depositou-se uma camada de  $0,1 \mu\text{m}$  de Au, pela técnica de

evaporação por feixe de elétrons formando assim o contato traseiro. O equipamento utilizado para a produção do contato de Au foi a evaporadora EDWARDS 19A. A FIG 3.7 mostra o interior deste sistema de evaporação.



FIG. 3.7 Interior da câmara do sistema de deposição EDWARDS 19A.

Na técnica de evaporação por feixe de elétrons, um feixe de elétrons de alta energia (5 a 30 keV), extraído de um ânodo e direcionado por um campo magnético, bombardeia o material a ser evaporado. Os sistemas de feixe de elétrons disponíveis podem fundir e evaporar qualquer material desde que consiga suprir energia suficiente. O material fonte é colocado em um cadinho resfriado com água. Como o feixe de elétrons é focalizado e varrido de maneira controlada sobre o alvo, apenas o material fonte é fundido, permitindo a obtenção de filmes de alta pureza.



### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES OBTIDOS

As análises dos filmes foram baseadas na necessidade de se verificar os requisitos mínimos de cada camada para se obter uma célula solar de eficiência aceitável, por exemplo, sabe-se que a camada de ITO deve ser transparente e condutora. Tal camada deve apresentar espessura de até 1  $\mu\text{m}$ , baixa resistência superficial (menor que  $10 \Omega/\square$ ) e elevada transmitância óptica (maior que 80% na região do visível). Dessa forma, após a deposição do filme de ITO foram realizadas medidas de espessura, análises de transmitância e refletância, com objetivo de verificar se a luz visível era transmitida para posterior camada de CdS e também análise da resistência superficial.

A camada de CdS, para garantir células de alta eficiência, deve apresentar espessura em torno de 0,08  $\mu\text{m}$ . Sabe-se que espessuras da ordem de 0,06  $\mu\text{m}$  fornecem dispositivos com baixas voltagens de circuito aberto, em especial se o CdTe for depositado em condições que causem perdas de CdS. Dispositivos com espessura da camada de CdS superior a 0,1  $\mu\text{m}$  têm fotocorrente reduzida devido à absorção de luz pelo CdS e também baixas voltagens de circuito aberto devido à qualidade inferior do filme de CdS obtido nas últimas etapas do crescimento do mesmo por CBD. Assim, uma vez depositada a camada de CdS, foram feitas medidas de espessura e de transmissão óptica, para verificar a quantidade de luz visível que chegava à camada de CdTe.

A camada de CdTe, que é a camada absorvedora, deve apresentar alto coeficiente de absorção, maior que  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Dessa forma, para os filmes de CdTe foram feitas medidas do coeficiente de absorção, da energia de banda proibida, da espessura e análises da microestrutura. Além disso, para filmes depositados em presença de  $\text{O}_2$  foram realizadas análises por difração de raios X.

### 3.2.1 MEDIDAS DE ESPESSURA

Para as medidas de espessura dos filmes de ITO e CdS, foi utilizado o interferômetro Å-Scope Multiple Beam Interferometer, modelo 980-4000 da marca Varian do Laboratório de Filmes Finos do IME. Este equipamento utiliza padrões de interferência e o fenômeno de interferência construtiva para medidas de espessura. A fim de medir a espessura do filme é necessário produzir um degrau na superfície do mesmo, a qual deve ser totalmente coberta com uma camada altamente refletora. A amostra é colocada sob um plano óptico padrão de alta refletância e baixa absorção denominado placa Fizeau. Este plano em contato com o filme forma uma película de ar que iluminada por uma lâmpada de vapor de sódio ( $\lambda=5892 \text{ \AA}$ ) gera padrões de franjas de interferência. A presença do degrau fabricado intencionalmente no filme provoca um deslocamento lateral das franjas de interferência o qual é proporcional à espessura do filme depositado.

A espessura dos filmes de CdTe foi medida utilizando-se o perfilômetro Dektak 3 da Veeco, disponível no Laboratório van der Graaff do Departamento de Física da PUC-RJ.

### 3.2.2 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO, MORFOLOGIA E DA MICROESTRUTURA

A superfície e a morfologia dos filmes foram analisadas empregando-se Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia de Força Atômica. Tais análises permitiram a observação da morfologia das amostras bem como obtenção da rugosidade da superfície e do tamanho de grão das mesmas. Além disso, foram realizadas análises elementares semiquantitativas por meio de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

As imagens por microscopia eletrônica e os espectros de EDS foram obtidos utilizando-se o Microscópio Eletrônico de Varredura fabricado pela JEOL, modelo JSM 5800LV, com acessório para espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

fabricado pela NORAN, modelo 688A-1SSS, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME.

As análises por microscopia de força atômica foram realizadas no Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da UFMG, utilizando-se o equipamento de microscopia de varredura por sonda SPM (Scanning Probe Microscopy) Nanoscope IV Multi Mode, da marca Veeco e também no National Renewable Energy Laboratory por meio de um microscópio de força atômica (MFA) da Park Scientific Instruments Autoprobe LS.

### 3.2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A análise estrutural dos filmes foi feita por difração de raios X com ângulo de incidência rasante. Neste método, o ângulo de incidência ( $\theta$ ) é desacoplado do ângulo percorrido pelo detector ( $2\theta$ ) e permanece fixo em valores pequenos ( $\sim 1^\circ$ ). Assim, é possível garantir uma baixa profundidade de penetração e um grande volume irradiado. No método convencional de difração de raios X com ângulos acoplados, chamado de Bragg-Bretano, o feixe incidente atingiria o substrato, dificultando a obtenção de informações de amostras muito delgadas.

O equipamento usado nas análises foi o difratômetro Siemens modelo D5000 disponível no Laboratório de Difração de Raios X da PUC-RJ. Foram empregados radiação  $K_{\alpha\text{Cu}}$  ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ), passo de  $0,02^\circ$ , tempo de leitura de 1 segundo em cada passo e ângulo de incidência fixo em  $1^\circ$ .

### 3.2.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Para a caracterização elétrica dos filmes, foram realizadas medidas de resistividade elétrica, mobilidade eletrônica e densidade de portadores. O equipamento utilizado foi o BioRad HL5500 do Laboratório de Filmes Finos do IME, o qual emprega o método de van der Pauw. Tal método utiliza uma amostra

quadrada, com contatos nos quatro vértices. Aplica-se uma corrente em dois vértices adjacentes e mede-se a tensão nos outros dois repetindo-se o procedimento para os outros dois vértices conforme arranjo mostrado na FIG. 3.8.

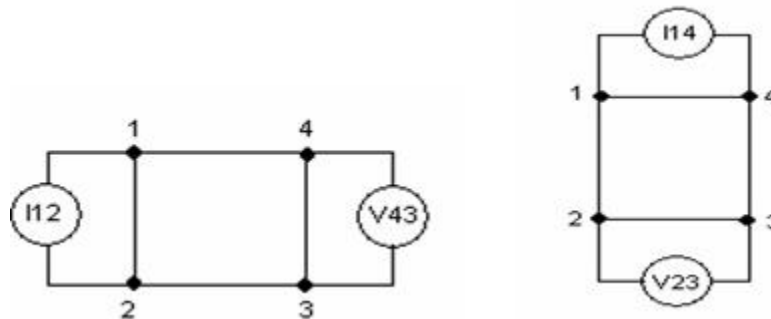


FIG. 3.8 Arranjo para medidas elétricas mostrando as permutações entre os contatos.

A resistência superficial é então dada pela EQ 3.1:

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} \left( \frac{V_{43}}{I_{12}} + \frac{V_{23}}{I_{14}} \right) F(Q) \quad (3.1)$$

em que:  $V_{43}$  e  $V_{23}$  são os potenciais entre os vértices 4-3 e 2-3;  $I_{12}$  e  $I_{14}$  são as correntes aplicadas entre os vértices 1-2 e 1-4, respectivamente.  $Q$  é o fator de simetria dado pela EQ 3.2 e  $F$  é o fator de correção dado pela EQ. 3.3.

O fator de simetria  $Q$  é a razão entre os valores de voltagens para dois pares com um contato comum, como mostra a EQ 3.2. Para amostras bem preparadas, geralmente tem-se um valor de  $Q$  menor que 1,2. Contudo, valores de  $Q$  até 1,5 são toleráveis. Valores de  $Q$  maiores que 1,5 resultam de padrões mal definidos, contatos não ôhmicos ou amostras anisotrópicas.

$$Q = \frac{V_{43} I_{14}}{I_{12} V_{23}} \quad (3.2)$$

$$F = 1 - 0,346757A - 0,09236A^2 \quad (3.3)$$

O valor de  $A$  é dado pela EQ. 3.4:

$$A = \frac{\left( \frac{V_{43}}{I_{12}} - \frac{V_{23}}{I_{14}} \right)}{\left( \frac{V_{43}}{I_{12}} + \frac{V_{23}}{I_{14}} \right)} = \left( \frac{Q-1}{Q+1} \right) \quad (3.4)$$

No método de van der Pauw, as amostras a serem analisadas devem ter espessura uniforme e, preferencialmente, um dos padrões mostrados na FIG.3.9, sendo o mais recomendado aquele em formato de “trevo de quatro folhas”.

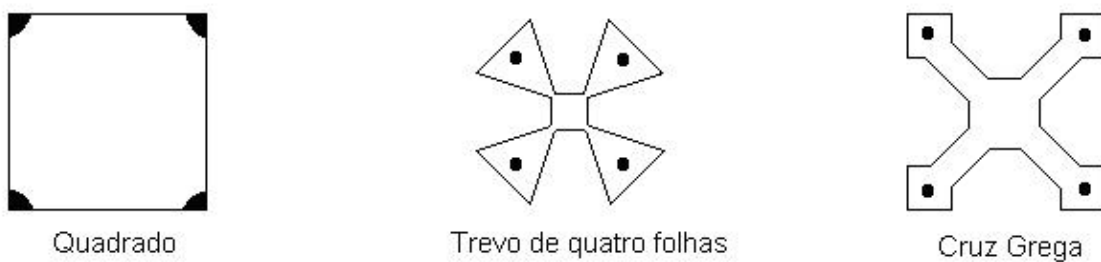


FIG. 3.9 Formas típicas de geometria para medidas elétricas usando o método de van der Pauw.

O equipamento HL5500 PC permite a determinação do coeficiente e da mobilidade Hall. Tal equipamento dispõe de um software que verifica os contatos, plota a curva  $I \times V$ , mede a resistividade e realiza medidas Hall. A verificação dos contatos é feita por meio da medida da resistência para todas as permutações possíveis de contatos, utilizando a corrente selecionada, com objetivo de checar se os contatos obedecem à lei de Ohm. Após a verificação dos contatos, é plotada uma curva  $I \times V$ , a qual fornecerá linhas retas e inclinações iguais se os contatos forem todos ôhmicos. Inclinações diferentes indicam uma resistência maior para um par de contatos, mas são aceitáveis desde que o fator de simetria  $Q$  seja menor que 1,5. Para as medidas Hall, as voltagens são medidas para ambas as direções de corrente e suas médias são mostradas.

### 3.2.5 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

A caracterização óptica dos filmes foi feita utilizando-se um espectrofotômetro ótico UV-VIS-IV, modelo Cary 5, da Varian, disponível no Núcleo de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFRJ (NUCAT/DEP/COPPE/UFRJ).

As análises dos espectros de transmitância e de refletância obtidos na região de absorção do filme permitiram a obtenção do coeficiente de absorção e da energia da banda proibida.

A partir de valores de transmitância e refletância do filme e do substrato, determinou-se o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) de acordo com a EQ. 3.5 (MATHEW et al, 2001):

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln \left[ \frac{T_{fs}(1-R_{sub})}{T_s(1-R_f)} \right] \quad (3.5)$$

em que  $t$  é a espessura do filme,  $T_{fs}$  é a transmitância filme/substrato;  $T_s$  a transmitância do substrato e,  $R_{sub}$  e  $R_f$  são as refletâncias do substrato e do filme, respectivamente.

A energia do fóton foi determinada pela EQ 3.6:

$$E = h\nu \quad (3.6)$$

em que:  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência da radiação incidente.

Para transições diretas o coeficiente de absorção  $\alpha$  e a energia do fóton incidente estão relacionados de acordo com a EQ. 3.7:

$$\alpha = c[h\nu - E_g]^{1/2} \quad (3.7)$$

Assim, através do gráfico do quadrado do coeficiente de absorção ( $\alpha^2$ ) versus energia do fóton ( $E$ ) foi possível obter a energia da banda proibida ( $E_g$ ) de cada filme a partir da extrapolação da região linear do gráfico até o valor de ordenada zero (MATHEW et al, 2001).

### 3.2.6 OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DA CÉLULA

As células fabricadas foram presas por um par de garras e conectadas a um circuito como o mostrado na FIG. 3.10. Uma lâmpada halógena de potência de 300 W foi usada para simular a potência de incidência solar de  $100 \text{ mW/cm}^2$ . Isto foi feito com o auxílio de uma célula solar padrão ajustando-se simultaneamente a distância entre a célula padrão e a fonte de iluminação e a tensão aplicada à lâmpada. Quando a luz incide sobre a célula, é gerada uma tensão, denominada tensão de circuito aberto, medida por meio de um multímetro diretamente nos terminais da célula. A corrente gerada pela célula passa através de uma resistência padrão de  $1\Omega$ . Com o multímetro conectado em paralelo a esta resistência, a tensão medida fornece a corrente de curto circuito. Para obtenção da curva  $I \times V$ , a tensão fornecida por um conjunto de pilhas foi variada entre  $-3,6$  e  $3,6$  V por meio de um potenciômetro. À medida que a tensão fornecida pelas pilhas é variada os valores de corrente e tensão em cada ponto são enviados para um registrador que plota a curva  $I \times V$  em papel milimetrado.

As curvas foram então digitalizadas por meio de um programa computacional desenvolvido no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e os parâmetros, fator de preenchimento ( $FF$ ) e eficiência ( $\eta$ ), foram calculados de acordo com as equações descritas na seção 2.5.

A potência máxima, correspondente à máxima potência fornecida pela célula, foi obtida por meio de uma curva potência x tensão como a mostrada na FIG. 3.11 e dada pelo produto da tensão máxima,  $V_{max}$ , pela corrente máxima,  $I_{max}$ , as quais correspondem, respectivamente, à tensão e corrente na máxima potência.

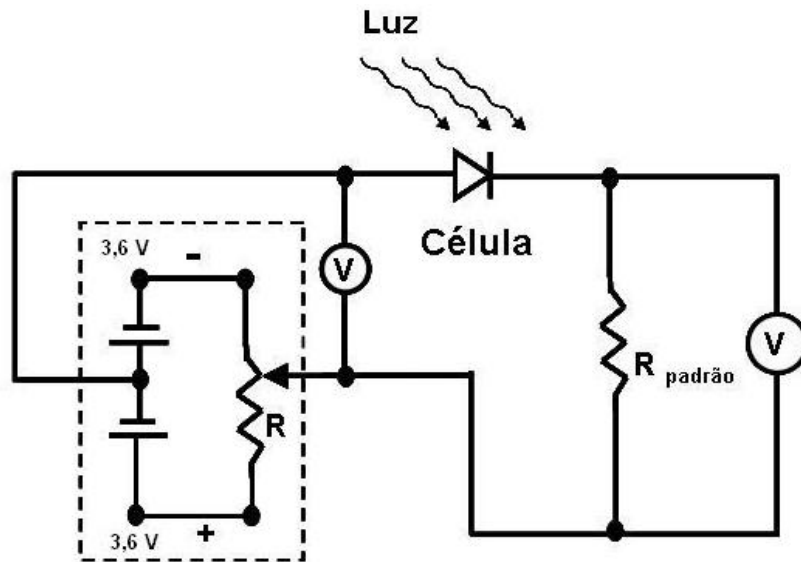


FIG. 3.10 Montagem experimental para obtenção da curva  $I \times V$ .

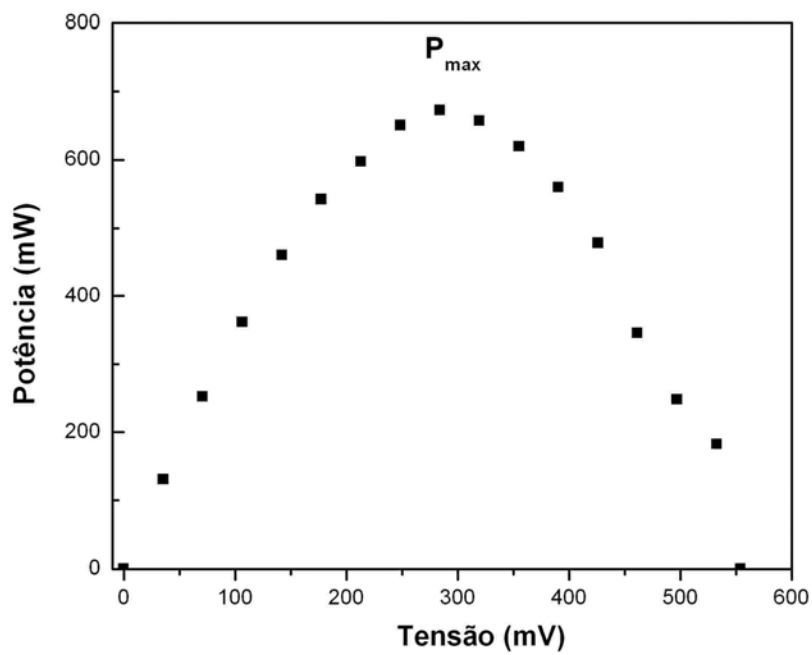


FIG. 3.11 Curva potência x tensão para obtenção da potencia máxima.



## 4 RESULTADOS

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS INDIVIDUAIS

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes às análises realizadas em cada camada da célula solar. Estas análises objetivaram verificar se as camadas fabricadas atendiam aos requisitos mínimos para se obter uma célula solar eficiente.

#### 4.1.1 CAMADA DE TCO

##### 4.1.1.1 ESPESSURA

A espessura dos filmes de ITO depositados sobre vidro foi de 0,32  $\mu\text{m}$ , de acordo com leitura fornecida pelo cristal de quartzo disponível no equipamento de deposição. Este valor foi confirmado por medidas feitas por interferometria óptica e mostrou-se bem próximo (0,33  $\mu\text{m}$ ), o que indica que o cristal de quartzo oferece uma medida de espessura confiável. Foram também depositados filmes de ITO com espessura de 0,70  $\mu\text{m}$ , valor fornecido pelo cristal de quartzo.

A espessura total dos filmes de  $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{SnO}_2$ , também depositados sobre vidro, foi de 0,60  $\mu\text{m}$ , sendo 0,15  $\mu\text{m}$  de  $\text{SnO}_2$  e 0,45  $\mu\text{m}$  de  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , valores fornecidos pelo NREL.

#### 4.1.1.2 TRANSMITÂNCIA ÓPTICA

Os espectros de transmitância dos filmes de ITO com espessura de  $0,32 \mu\text{m}$  e de  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{SnO}_2$  em função do comprimento de onda são mostrados na FIG. 4.1. Observa-se que ambos os filmes apresentam elevada transmitância óptica, acima de 90%, na região de comprimento de onda do visível até o infravermelho próximo, como desejado para um TCO.

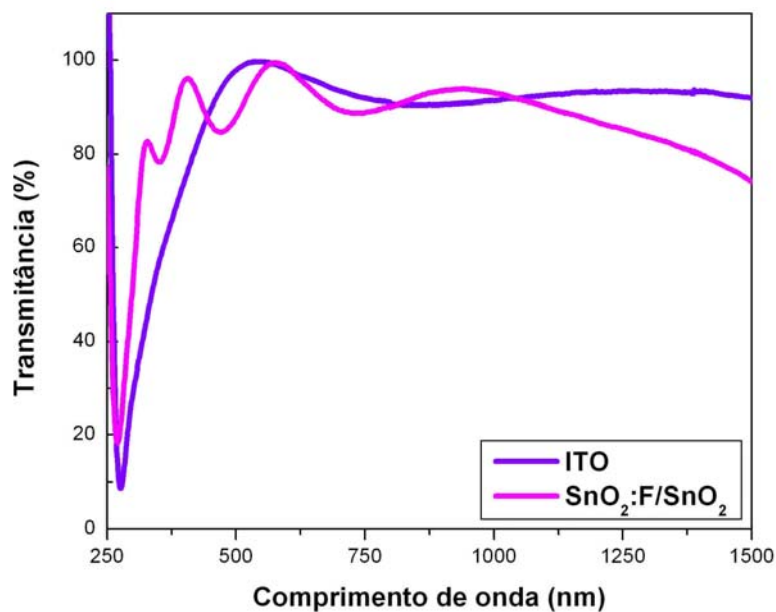


FIG. 4.1 Espectro de transmitância dos filmes de ITO ( $0,32 \mu\text{m}$ ) e  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{SnO}_2$  depositados sobre borossilicato.

#### 4.1.1.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

A resistência superficial dos filmes de ITO com espessuras iguais a  $0,32 \mu\text{m}$  e  $0,70 \mu\text{m}$  são mostradas na TAB. 4.1. Para ambos os filmes o valor da resistência superficial ( $R_{\square}$ ) encontrado está bem acima dos valores relatados na literatura, os quais se encontram na faixa de  $10 \Omega/\square$  (ROMEO et al, 2004).

TAB. 4.1 Resistência superficial dos filmes de ITO depositados à temperatura ambiente, potência de 40 W e pressão de  $3,8 \cdot 10^{-3}$  Torr, com diferentes espessuras.

Espessura ( $\mu\text{m}$ )	$R_{\square}$ ( $\Omega/\square$ )
0,32	67,8
0,70	61,0

A resistência superficial do filme de  $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{SnO}_2$  encontra-se entre 10 e 15  $\Omega/\square$ , valor fornecido pelo NREL.

#### 4.1.2 CAMADA DE CdS

##### 4.1.2.1 ESPESSURA

A camada de CdS, como descrito no capítulo anterior, foi obtida por meio de três deposições consecutivas. Após cada deposição foi medida a espessura da camada formada e os valores encontrados são mostrados na TAB 4.2.

Optou-se por fabricar as células com o filme de CdS com maior espessura para garantir uma cobertura uniforme sobre a camada vidro/TCO. O objetivo era evitar possível curto circuito da célula, devido à formação de junções CdTe/TCO em regiões onde o filme de CdS não estivesse contínuo em virtude da espessura reduzida.

TAB. 4.2 Espessura da camada de CdS.

Número de camadas	Espessura total ( $\mu\text{m}$ )
1	0,09
2	0,19
3	0,29

Observa-se que a espessura obtida para três camadas é aproximadamente igual ao triplo da espessura da primeira camada, o que demonstra a reprodutibilidade do procedimento de deposição adotado.

#### 4.1.2.2 TRANSMITÂNCIA E REFLETÂNCIA

A FIG. 4.2 mostra os espectros de transmitância óptica dos filmes de CdS com uma camada ( $0,09 \mu\text{m}$ ), depositados sobre vidro/ITO( $0,32 \mu\text{m}$ ) e sobre vidro/ $\text{SnO}_2\text{:F/SnO}_2$ . Na FIG. 4.3 são mostrados os espectros de transmitância de filmes de CdS com uma, duas e três camadas, depositados sobre vidro/ITO( $0,32 \mu\text{m}$ ). Estas medidas foram realizadas inserindo-se, no feixe de referência do espectrofotômetro, os substratos vidro/ITO ou vidro/ $\text{SnO}_2\text{:F/SnO}_2$  sobre os quais os filmes de CdS foram depositados. Desta forma, os dados apresentados nas FIGs. 4.2 e 4.3 se referem somente ao filme de CdS.

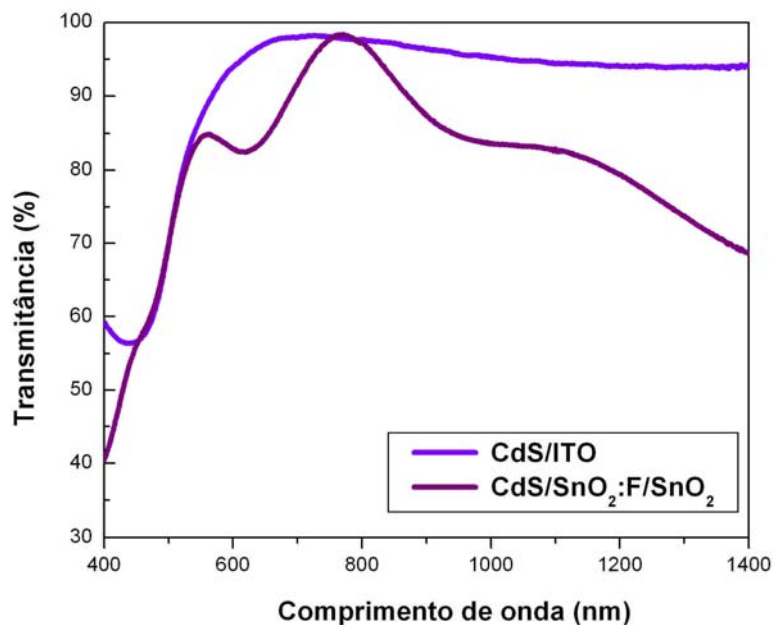


FIG. 4.2 Espectro de transmitância dos filmes de CdS de uma camada depositados sobre vidro/ITO( $0,32 \mu\text{m}$ ) e sobre vidro/ $\text{SnO}_2\text{:F/SnO}_2$ .

Observa-se que a transmitância dos filmes depositados sobre vidro/ITO é ligeiramente superior à dos filmes depositados sobre vidro/SnO<sub>2</sub>:F/SnO<sub>2</sub>. Em relação ao efeito da espessura, verifica-se que a transmitância do filme de CdS crescido com duas camadas é ligeiramente menor que a do filme crescido com uma camada, mostrando um pequeno efeito do aumento da espessura. O fato de os filmes de CdS crescidos com uma e duas camadas apresentarem transmitâncias semelhantes pode ser indicativo de que o coeficiente de absorção nos dois filmes não seja o mesmo. No entanto verifica-se uma grande redução na transmitância do filme de CdS crescido com três camadas. Para este filme, foi medida também a refletância, cujo espectro obtido é mostrado na FIG. 4.4. Observa-se uma refletância média em torno de 17% para a região do visível.

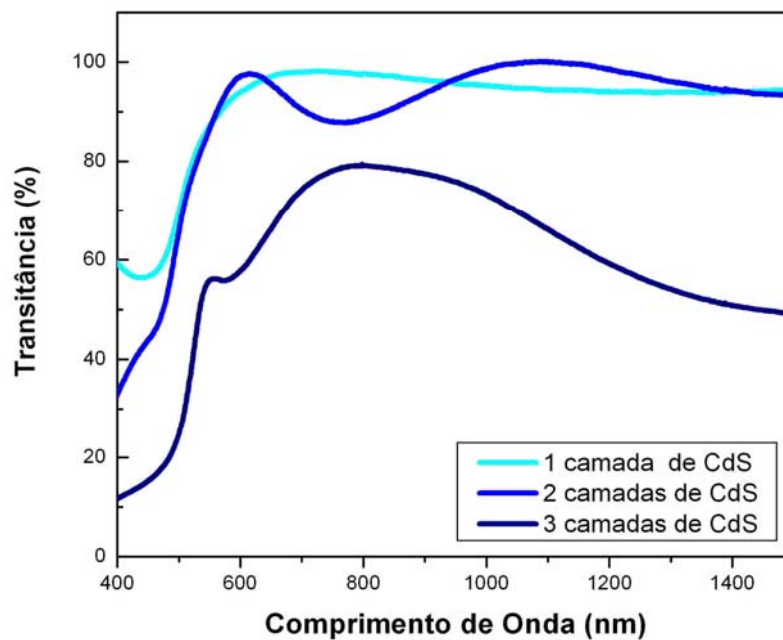


FIG. 4.3 Espectro de transmitância dos filmes de CdS depositados sobre vidro/ITO(0,32  $\mu\text{m}$ ) com uma, duas e três camadas.

A partir dos dados de transmitância e refletância foi calculado o valor do coeficiente de absorção,  $\alpha$ , do filme de CdS. A FIG. 4.5 mostra os resultados obtidos em função do comprimento de onda. A partir deste gráfico, obteve-se o gráfico apresentado na FIG. 4.6 no qual a energia da banda proibida do filme foi calculada de acordo com o método descrito na seção 3.2.1.5. O valor da energia da banda

proibida obtido, 2,32 eV, é bem próximo do valor teórico (2,42 eV) previsto para o CdS (MADELUNG, 1996).

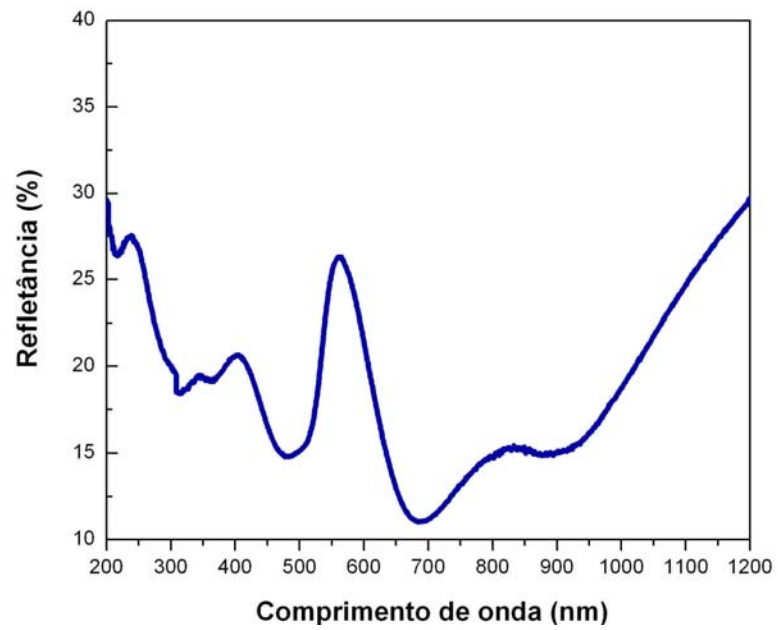


FIG. 4.4 Espectro de refletância do filme de CdS com três camadas (0,29  $\mu\text{m}$ ).

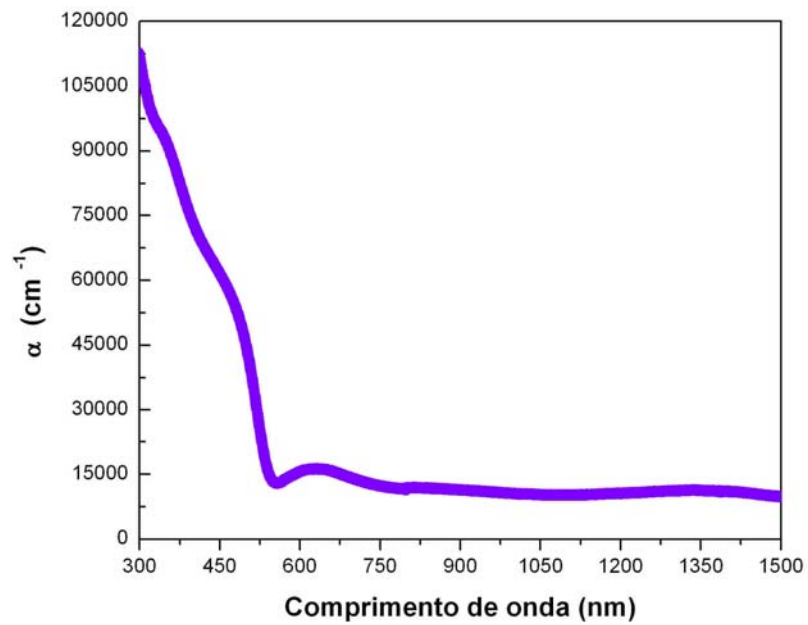


FIG. 4.5 Coeficiente de absorção do filme de CdS com três camadas (0,29  $\mu\text{m}$ ).

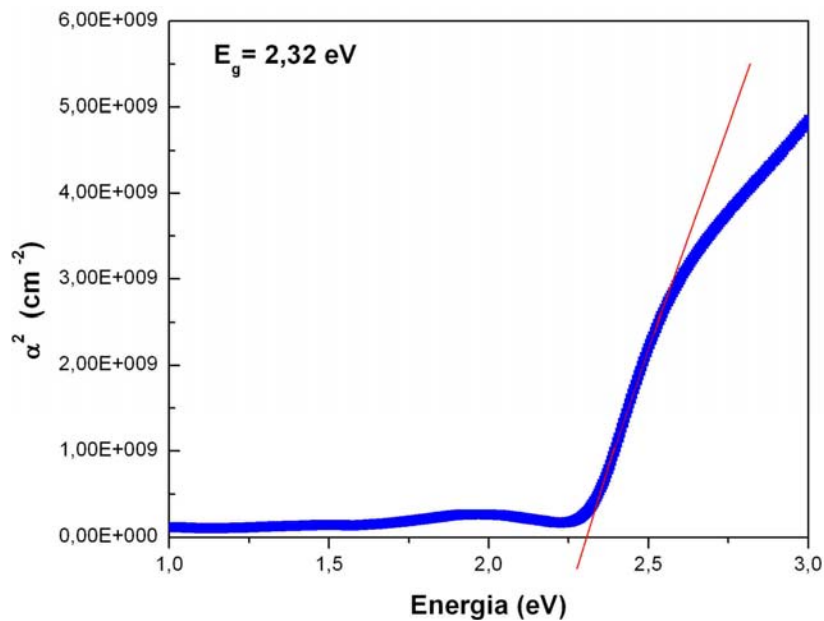


FIG. 4.6 Energia da banda proibida do filme de CdS com três camadas (0,29  $\mu\text{m}$ ).

#### 4.1.2.3 MORFOLOGIA

A FIG. 4.7 mostra as imagens obtidas no MFA da superfície do filme de CdS depositado sobre vidro/ITO (0,32  $\mu\text{m}$ ) com (a) uma camada (0,09  $\mu\text{m}$ ) e (b) com três camadas (0,29  $\mu\text{m}$ ). A rugosidade e o tamanho de grão obtidos no MFA são mostrados na TAB. 4.3. Observa-se que, para ambas as espessuras, o filme apresenta grãos bem pequenos, da ordem de nanômetros. Houve uma diminuição da rugosidade e um aumento do tamanho de grão com o aumento da espessura.

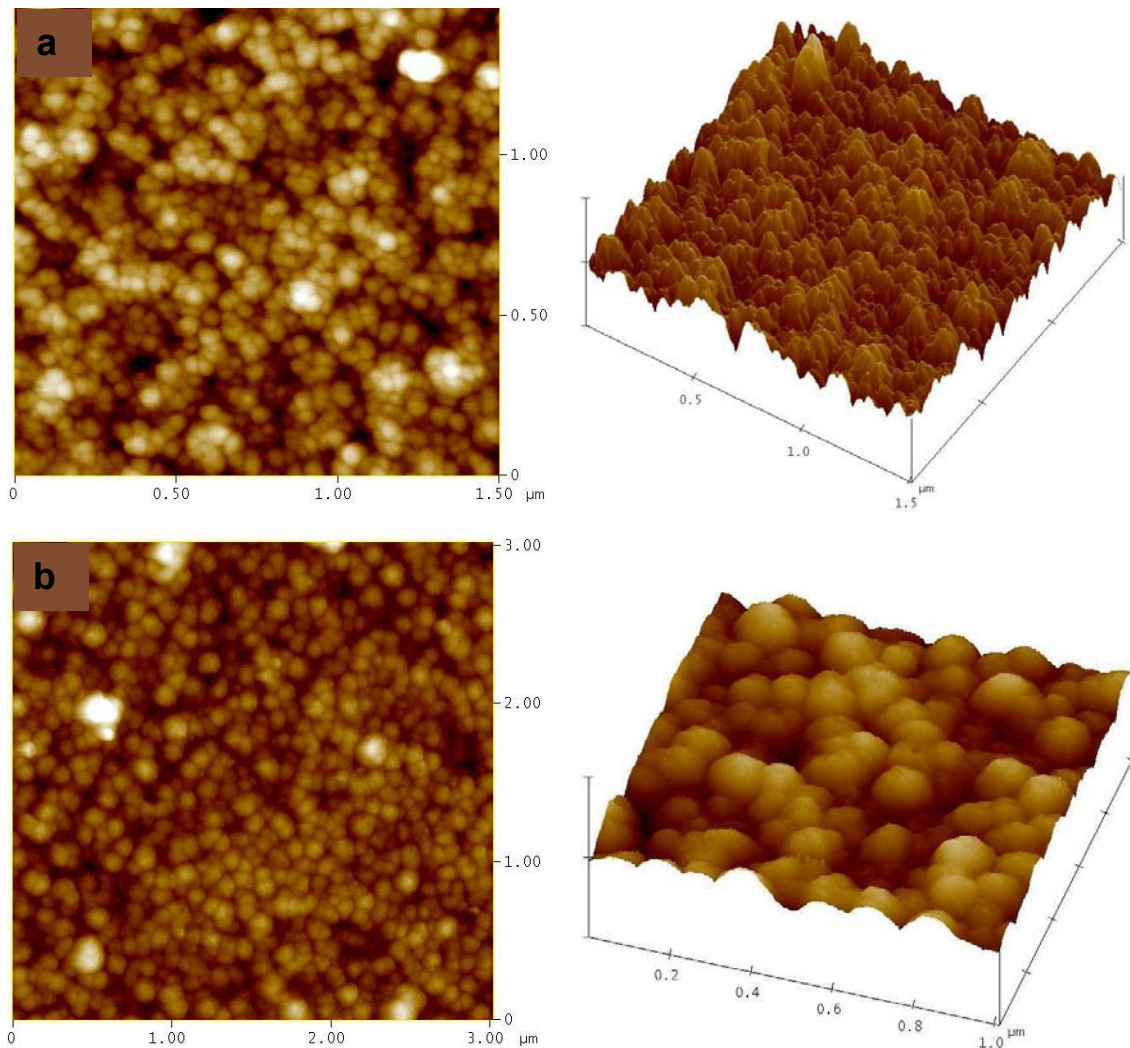


FIG. 4.7 Imagem obtida no MFA da superfície do filme de CdS com (a) uma camada (0,09  $\mu\text{m}$ ) e (b) três camadas (0,29  $\mu\text{m}$ ).

TAB. 4.3 Rugosidade e tamanho de grão dos filmes de CdS depositados sobre vidro/ITO(3226 Å).

Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Rugosidade (nm)	Tamanho de grão (nm)
0,09	10,681	49,701
0,29	8,940	70,86



### 4.1.3 CAMADA DE CdTe

A camada de CdTe utilizada na fabricação das células solares desta dissertação foi depositada sobre as estruturas vidro/ITO/CdS e vidro/SnO<sub>2</sub>:F/SnO<sub>2</sub>/CdS com os seguintes parâmetros:

- ✓ atmosfera: argônio puro ou mistura de 90% Ar + 10% O<sub>2</sub>;
- ✓ pressão total: 1 Torr,
- ✓ temperatura da fonte: 750°C ,
- ✓ temperatura do substrato: 560°C,
- ✓ tempo de deposição: 10 minutos para as deposições em atmosfera inerte e 30 minutos para as deposições em atmosfera contendo oxigênio.

#### 4.1.3.1 ESPESSURA

As espessuras dos filmes de CdTe depositados sobre as estruturas vidro/ITO/CdS e vidro/SnO<sub>2</sub>:F/SnO<sub>2</sub>/CdS foram de cerca de 6 µm.

#### 4.1.3.2 MORFOLOGIA

A morfologia do filme de CdTe depositado sobre vidro/ITO/CdS é mostrada na FIG. 4.8. Observa-se que o filme apresenta grãos facetados e com tamanho da ordem de 1µm, como esperado para filmes depositados pela técnica CSS.

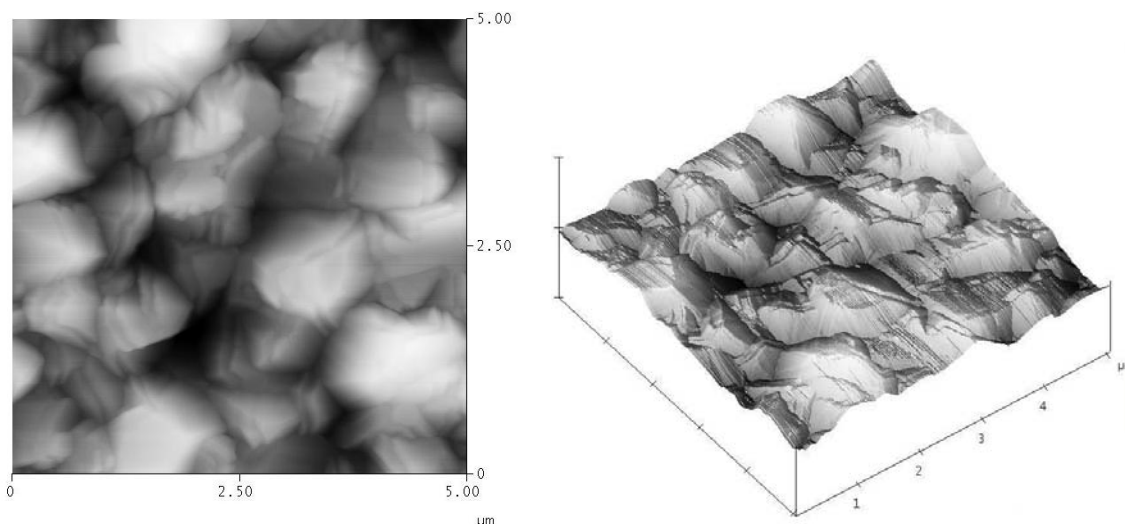


FIG. 4.8 Imagem obtida no MFA da superfície do filme de CdTe depositado sobre vidro/ITO/CdS sendo  $P = 1$  Torr de Ar,  $T_{fo} = 750^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{sub} = 560^{\circ}\text{C}$  e  $t_{dep} = 10$  min.

#### 4.1.3.3 COMPOSIÇÃO

A composição do filme, determinada por meio de análise semiquantitativa por EDS é mostrada na TAB 4.4. Verifica-se que o filme fabricado nas condições descritas é levemente rico em telúrio.

TAB. 4.4 Composição do filme de CdTe depositado sobre vidro/ITO/CdS sendo  $P = 1$  Torr de Ar,  $T_{fo} = 750^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{sub} = 560^{\circ}\text{C}$  e  $t_{dep} = 10$  min.

% at. Cd	%at. Te
47,08	52,92

#### 4.1.3.4 TRANSMITÂNCIA E REFLETÂNCIA

Os espectros de transmitância e refletância do filme de CdTe são mostrados, respectivamente, nas FIGs. 4.9 e 4.10. Uma estrutura vidro/CdTe foi preparada

especialmente para esta análise sendo a espessura do filme de CdTe igual a 6  $\mu\text{m}$ . Como amostra de referência foi utilizado vidro borossilicato. Em virtude da elevada espessura do filme, a transmitância do mesmo é baixa, como pode ser observado na FIG. 4.9. A partir dos dados de transmitância e refletância, assim como feito anteriormente para a camada de CdS, foi calculado o valor do coeficiente de absorção,  $\alpha$ , do filme e a energia de banda proibida. As FIGs. 4.11 e 4.12 mostram, respectivamente, os resultados obtidos para o coeficiente de absorção em função do comprimento de onda e o quadrado do coeficiente de absorção em função do comprimento de onda utilizado na determinação da energia da banda proibida do filme. O valor da energia da banda proibida obtido, 1,46 eV, é bem próximo do valor teórico de 1,5 eV, previsto para o CdTe (MADELUNG, 1996).

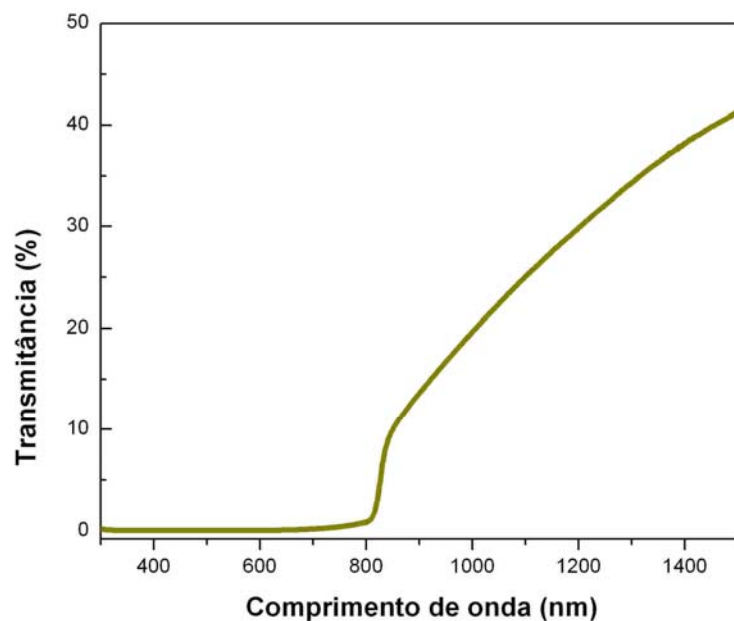


FIG. 4.9 Espectro de transmitância do filme de CdTe.

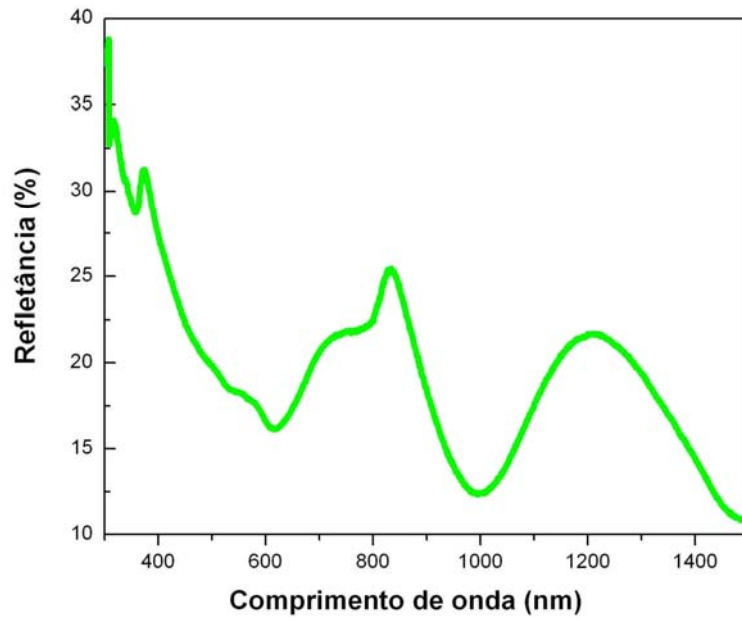


FIG. 4.10 Espectro de refletância do filme de CdTe.

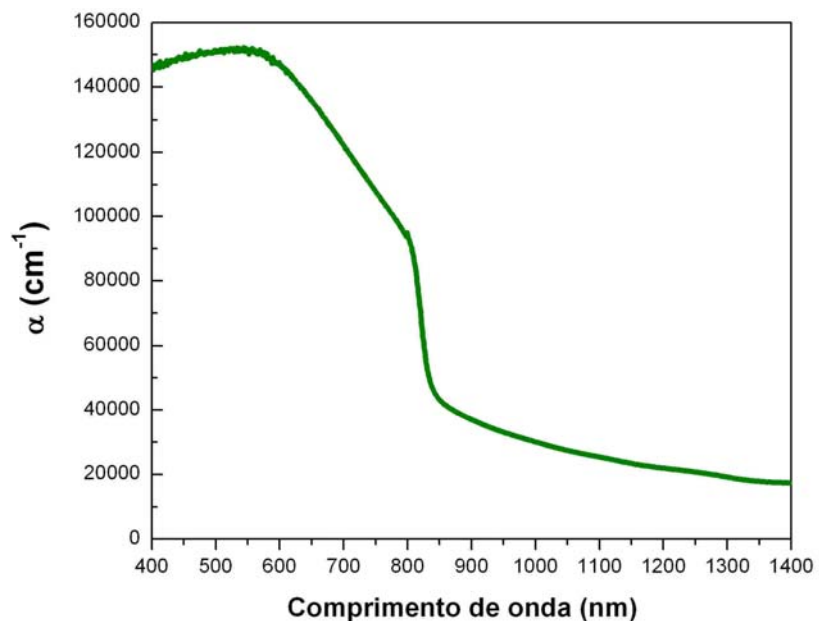


FIG. 4.11 Coeficiente de absorção do filme de CdTe.

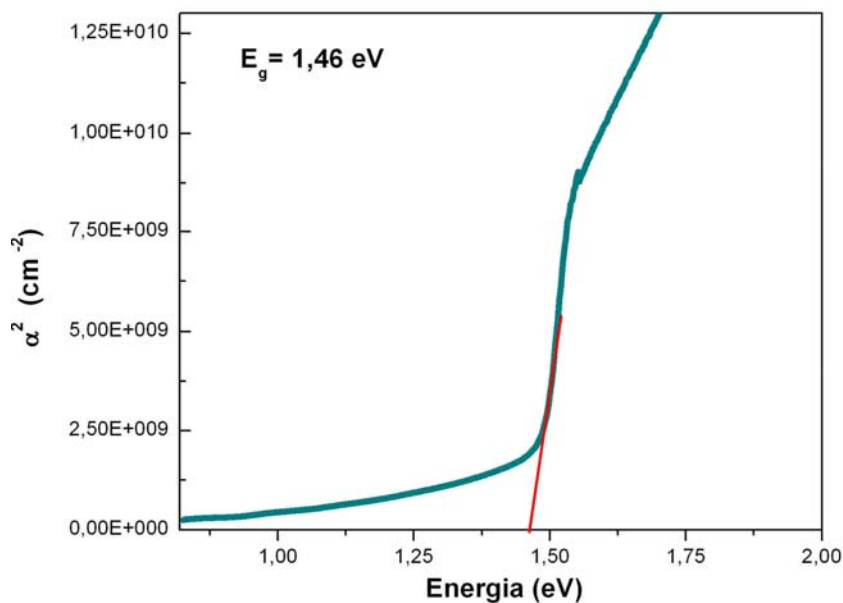


FIG. 4.12 Energia da banda proibida do filme de CdTe.

#### 4.1.3.5 EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO-QUÍMICO COM CdCl<sub>2</sub> NA CAMADA DE CdTe

O tratamento térmico-químico em presença de CdCl<sub>2</sub>, como já mencionado, é de grande importância na obtenção de células solares de elevada eficiência. O efeito deste tratamento em filmes de CdTe depositados por CSS foi extensamente estudado em dissertação anterior (LIMA, 2000). Foram observados efeitos importantes na microestrutura como, por exemplo, decréscimo das tensões não homogêneas, e na densidade de defeitos no interior da banda proibida, evidenciado pelas análises de catodoluminescência. Neste trabalho, apenas a camada de CdTe foi submetida ao recozimento em presença de CdCl<sub>2</sub> como descrito no capítulo anterior.

A FIG. 4.13 mostra a morfologia do filme de CdTe depositado sobre a estrutura vidro/ITO/CdS (a) antes do tratamento térmico-químico em presença de CdCl<sub>2</sub> e (b) após o tratamento. Observa-se que houve um pequeno decréscimo no tamanho de grão.

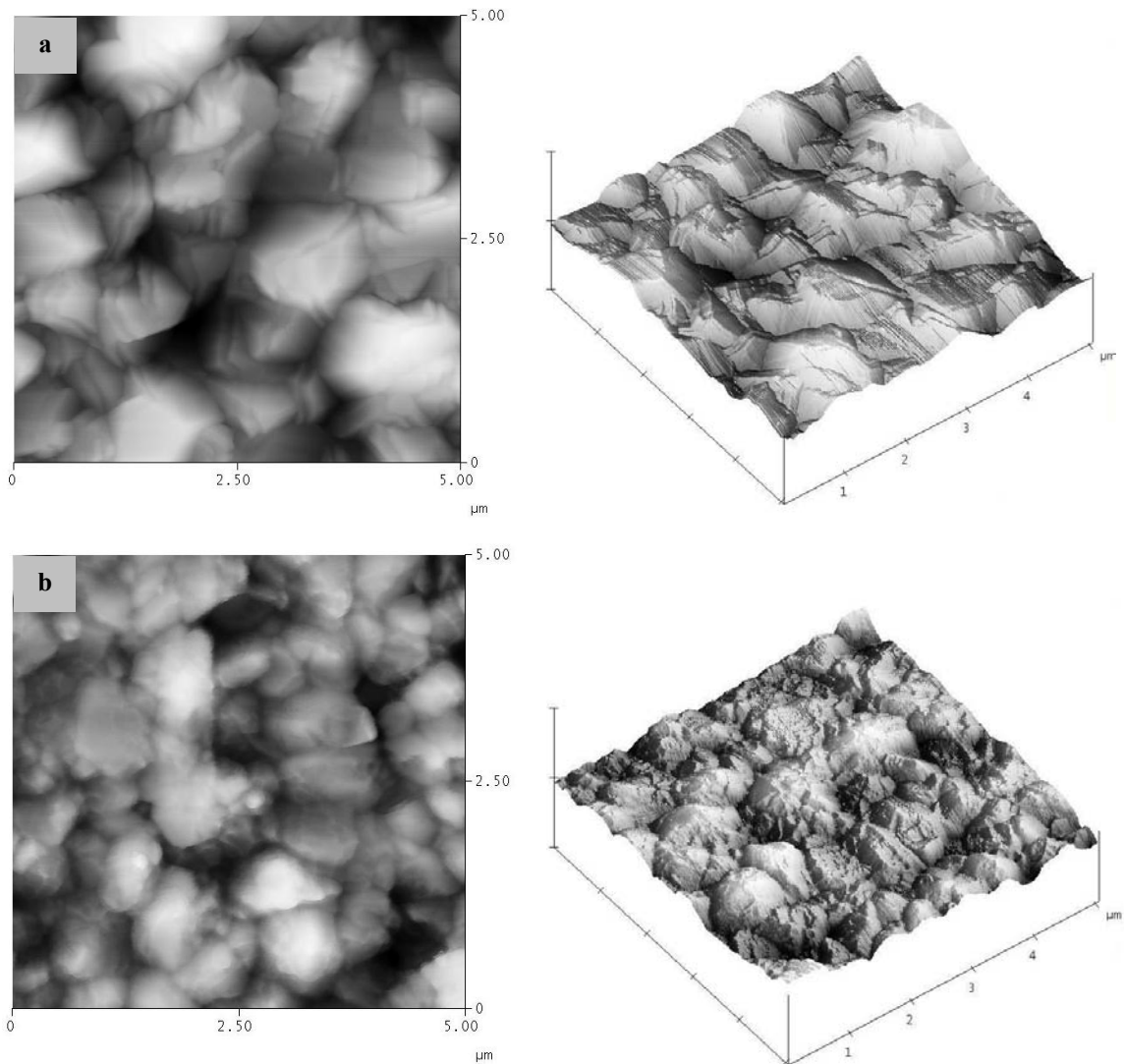


FIG. 4.13 Imagens obtidas no MFA da superfície de filmes de CdTe depositados com  $P = 1$  Torr de Ar puro,  $T_{fo} = 750^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{sub} = 560^{\circ}\text{C}$ : (a) como depositado e (b) após tratamento térmico-químico em presença de  $\text{CdCl}_2$ .

#### 4.1.4 EFEITO DO OXIGÊNIO NA CAMADA DE CdTe

Conforme mencionado anteriormente na seção 2.6.3.4, a presença de oxigênio no processo de fabricação de células solares de alta eficiência é de grande importância. Neste trabalho, o efeito do oxigênio sobre as propriedades dos filmes de CdTe foi investigado, misturando-se este gás com o argônio durante a deposição

por CSS. Para este estudo, os filmes de CdTe foram depositados sobre vidro/ITO com os seguintes parâmetros:

- ✓ atmosfera: mistura de Ar+O<sub>2</sub> com vários percentuais de O<sub>2</sub>;
- ✓ pressão total da mistura: 10 Torr;
- ✓ temperatura da fonte: 750°C;
- ✓ temperatura do substrato: 600°C;
- ✓ tempo de deposição: 15 minutos.

A quantidade de oxigênio na mistura foi variada entre 0 e 100%. O valor de 10 Torr foi adotado para a pressão total da mistura para facilitar a variação do percentual de oxigênio em virtude da dificuldade de controlar esse percentual para pressão total de 1 Torr, devido a limitações no equipamento.

O efeito da adição de oxigênio na atmosfera gasosa sobre o crescimento dos filmes pode ser visto na TAB. 4.5, a qual mostra a taxa de deposição de filmes de CdTe crescidos com diferentes percentuais de oxigênio na mistura (% O<sub>2</sub>), e com pressão total da mistura ( $P_{mist}$ ) igual a 10 Torr. Para adições de até 10% de oxigênio, não se verifica uma variação significativa na taxa de deposição. Adições maiores levam a um decréscimo da taxa, sendo que para filmes depositados em presença de oxigênio puro, a taxa de deposição decresce drasticamente.

A composição dos filmes de CdTe depositados com pressão total da mistura igual a 10 Torr e com diferentes percentuais de oxigênio na mistura são mostradas na TAB. 4.6. Verifica-se que os filmes ficam mais ricos em Te (conseqüentemente deficientes de Cd) à medida que o percentual de oxigênio na mistura gasosa aumenta. O resultado indica que a introdução de O<sub>2</sub> resulta em uma maior concentração de vacâncias de cádmio ( $V_{Cd}$ ), levando a filmes com excesso de telúrio, o que aumentaria o caráter tipo p dos filmes de CdTe.

A FIG. 4.14 mostra as micrografias obtidas no MEV de filmes de CdTe depositados com pressão da mistura igual a 10 Torr e com percentuais de oxigênio respectivamente iguais a (a) 0% (10 Torr de Ar) e (b) 10% (1 Torr de O<sub>2</sub> e 9 Torr de Ar). Imagens da superfície destes filmes obtidas por MFA são mostradas na FIG. 4.15 para diferentes percentuais de oxigênio: (a) 0% (10 Torr de Ar), (b) 10% (1 Torr de O<sub>2</sub> e 9 Torr de Ar) e (c) 20% (2 Torr de O<sub>2</sub> e 8 Torr de Ar).

TAB. 4.5 Taxa de deposição de filmes de CdTe depositados com  $P_{\text{mist}} = 10$  Torr,  $T_{\text{fo}} = 750^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{sub}} = 600^{\circ}\text{C}$  em função do percentual de oxigênio.

%O <sub>2</sub>	0	10	20	100
Taxa de deposição (μm/min)	0,20	0,19	0,15	0,08

TAB. 4.6 Análise composicional por EDS de filmes de CdTe depositados com  $P_{\text{mist}} = 10$  Torr,  $T_{\text{fo}} = 750^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{sub}} = 600^{\circ}\text{C}$ , com diferentes percentuais de O<sub>2</sub>.

% O <sub>2</sub>	Cd (% at.)	Te (% at.)
0	48,34	51,66
10	46,71	53,29
20	44,20	55,80

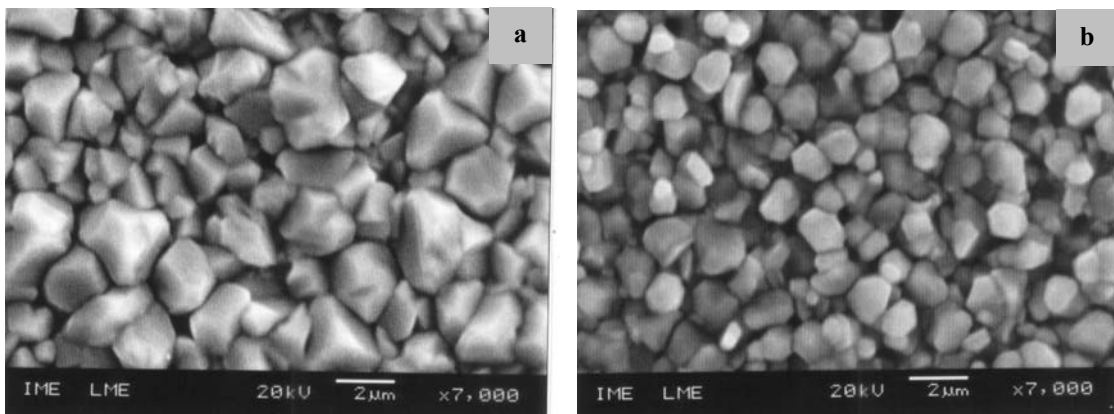


FIG. 4.14 Micrografias obtidas no MEV de filmes de CdTe depositados com  $T_{\text{fo}} = 750^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{sub}} = 600^{\circ}\text{C}$  e  $P_{\text{mist}} = 10$  Torr: (a) 0% O<sub>2</sub> e (b) 10% O<sub>2</sub>.

Estas figuras permitem observar regiões de diferentes extensões do filme, respectivamente 18 μm para as imagens obtidas no MEV e 50 μm para as imagens obtidas no MFA. Em ambas as figuras, pode-se observar que a presença de O<sub>2</sub> na mistura ocasionou uma diminuição do tamanho de grão. O decréscimo também foi observado para maiores adições de O<sub>2</sub>. Assim, apesar de a introdução de O<sub>2</sub> causar um decréscimo na taxa de deposição (ver TAB. 4.5), isso não contribuiu para um aumento no tamanho de grão como, a princípio, poderia ser esperado. Ao contrário, adições de O<sub>2</sub> na atmosfera gasosa levam a uma redução no tamanho de grão.



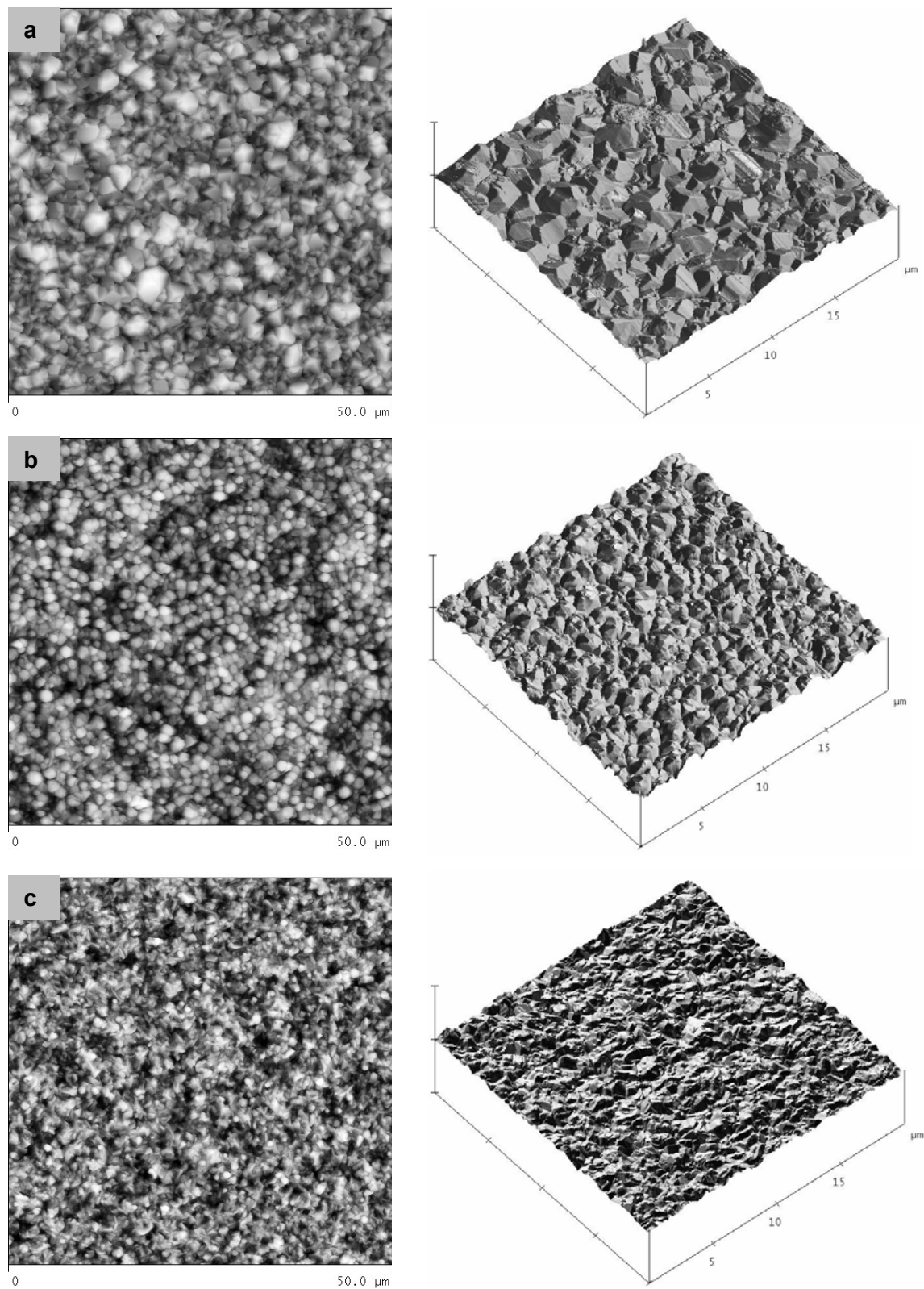


FIG. 4.15 Imagem obtida no MFA dos filmes de CdTe depositados com  $T_{fo} = 750^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{sub} = 600^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{mist} = 10$  Torr e com diferentes percentuais de  $\text{O}_2$  na mistura: (a) 0%; (b) 10% e (c) 20%.

Os espectros de difração de raios X de filmes de CdTe depositados com pressão total da mistura igual a 10 Torr e com diferentes percentuais de oxigênio na mistura são mostrados na FIG. 4.16. As análises foram feitas na geometria de incidência rasante, com ângulo de incidência de  $1^\circ$  para todas as amostras, o que significa que o volume iluminado pelos raios X foi o mesmo. Todas as reflexões pertencem à fase cúbica do CdTe, exceto a do substrato de ITO, identificada nos espectros. Apesar da presença de oxigênio na atmosfera gasosa, não se verifica a formação de fases de óxidos, o que significa que os mesmos ou não estão presentes, ou estão presentes em pequena quantidade ou estão na forma amorfa. Verifica-se também que os filmes crescem orientados na direção [111], sendo que aquele depositado com 10% de oxigênio na mistura gasosa foi o que apresentou um maior grau de orientação. Isto favoreceria um aumento da mobilidade dos portadores de carga, comparado a um filme depositado em concentrações maiores de oxigênio.

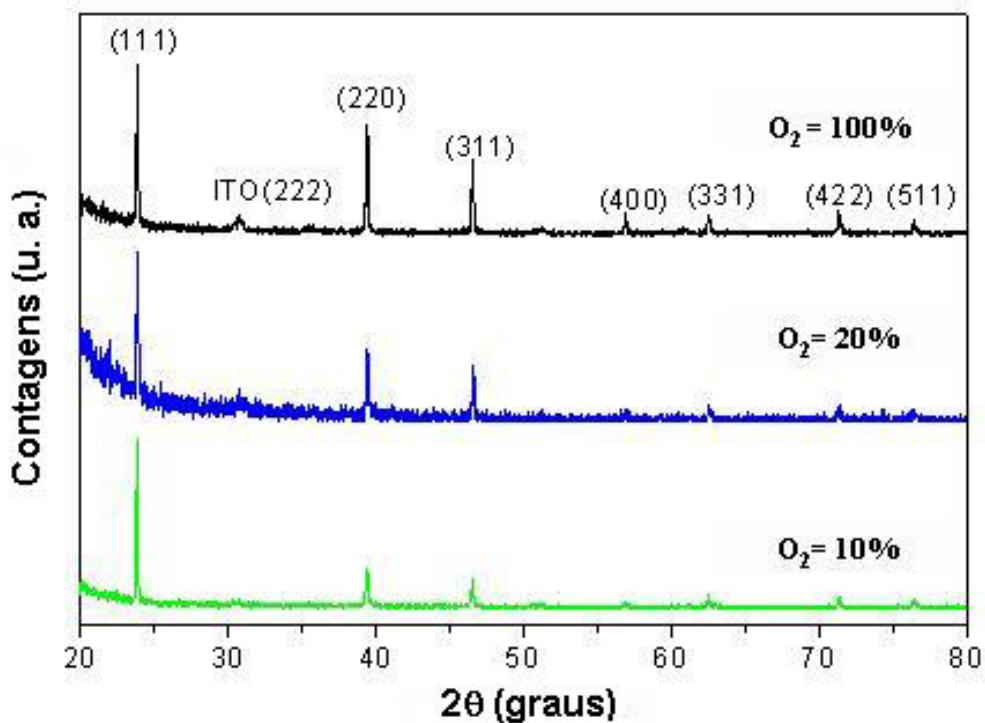


FIG. 4.16 Espectro de difração de raios X de filmes de CdTe depositados com  $P_{\text{mist}} = 10$  Torr,  $T_{\text{fo}} = 750^\circ\text{C}$  e  $T_{\text{sub}} = 600^\circ\text{C}$ , com diferentes percentuais de  $O_2$ .

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES

Nesta seção serão apresentados os parâmetros medidos e as curvas  $I \times V$  das células fabricadas no Laboratório de Filmes Finos do IME. Estes parâmetros foram medidos no próprio laboratório, de acordo com o procedimento descrito anteriormente na seção 3.2.1.6, e também no NREL, para efeitos de comparação.

### 4.2.1 PARÂMETROS FOTOVOLTAICOS MEDIDOS NO IME

As FIG. 4.17 e 4.18 mostram as curvas  $I \times V$  sob iluminação de um primeiro conjunto de células solares fabricado seguindo-se todas as etapas do procedimento de fabricação descrito na seção 3.1. Neste primeiro conjunto dois TCOs foram utilizados: o filme de ITO com espessura de  $0,70 \mu\text{m}$  e a estrutura  $\text{SnO}_2\text{:F/SnO}_2$ . O tratamento térmico químico em presença de  $\text{CdCl}_2$  foi realizado ao ar, apenas selando-se o sistema CSS, e adotando-se uma configuração para o recozimento que excluía o bloco de grafite superior e os espaçadores de quartzo.

Na FIG. 4.17 é mostrada a curva  $I \times V$  sob iluminação de uma célula solar com estrutura vidro/ITO( $0,70 \mu\text{m}$ )/CdS/CdTe/Au. A curva  $I \times V$  de uma célula com estrutura vidro/ $\text{SnO}_2\text{:F/SnO}_2$ /CdS/CdTe/Au é mostrada na FIG. 4.18. Observa-se que, embora os TCOs utilizados na fabricação destas células sejam diferentes, os valores de eficiência são próximos. Entretanto, o valor do  $FF$  é menor para a célula cujo TCO é o  $\text{SnO}_2\text{:F/SnO}_2$ . Verifica-se ainda que a curva  $I \times V$  de ambas as células apresenta o sinal característico de saturação conhecido como “rollover”.

Na TAB. 4.7 são mostrados os valores dos parâmetros fotovoltaicos das células apresentadas nas FIGs 4.17 e 4.18. As áreas iluminadas são diferentes pelo fato de não ter sido possível delimitar, utilizando-se fita de teflon, áreas idênticas para deposição do contato. Os valores da densidade de corrente,  $J_{sc}$ , foram determinados dividindo-se o valor medido da corrente de curto-circuito,  $I_{sc}$ , pela área da célula.

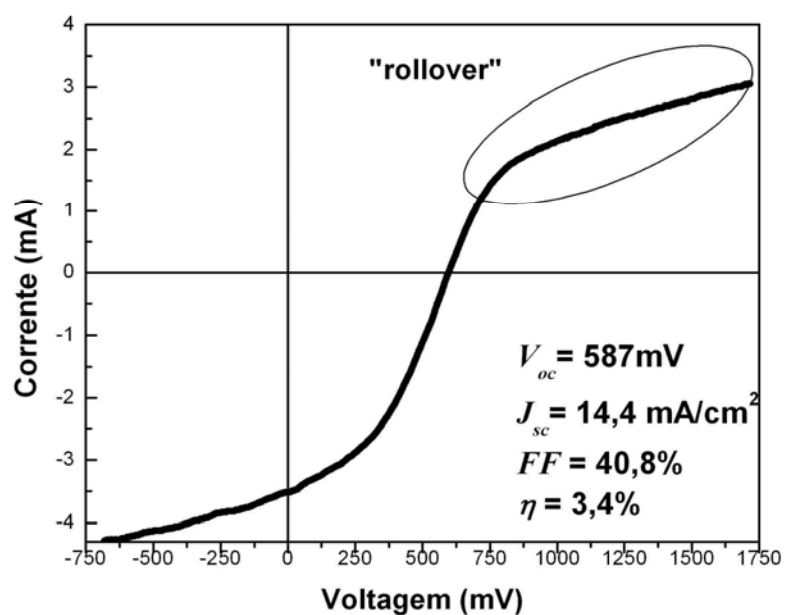


FIG. 4.17 Curva I x V de uma célula vidro/ITO (0,70  $\mu\text{m}$ )/CdS/CdTe/Au.

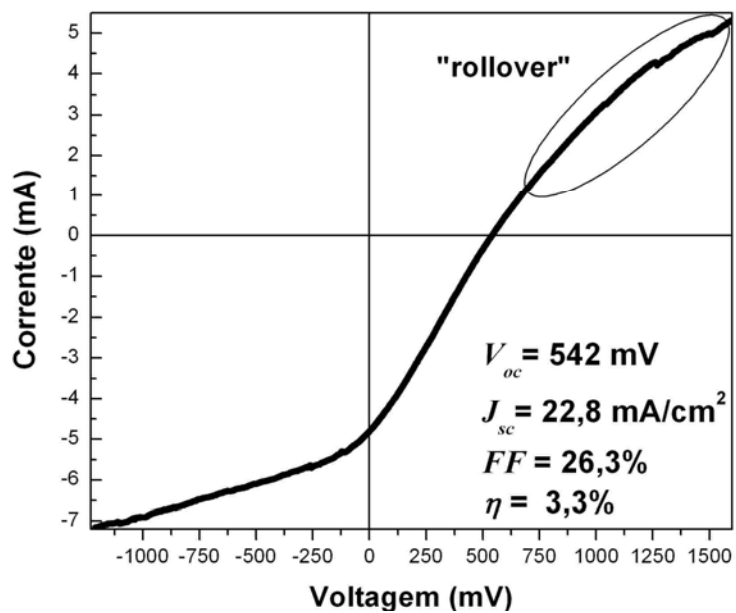


FIG. 4.18 Curva I x V de uma célula vidro/SnO<sub>2</sub>:F/SnO<sub>2</sub>/CdS/CdTe/Au.

TAB. 4.7 Parâmetros fotovoltaicos do primeiro conjunto de células fabricadas.

	vidro/ITO(0,70 $\mu\text{m}$ )/CdS/CdTe/Au	vidro/SnO <sub>2</sub> :F/SnO <sub>2</sub> /CdS/CdTe/Au
$V_{oc}$ (mV)	587	542
$I_{sc}$ (mA)	3,6	4,8
$V_{max}$ (mV)	339,6	292,6
$I_{max}$ (mA)	2,54	2,34
$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	14,4	22,8
$P_{max}$ (mW)	0,86	0,68
$FF$ (%)	40,8	26,3
$\eta$ (%)	3,4	3,3
Área (cm <sup>2</sup> )	0,25	0,21

As FIGs. 4.19 a 4.22 mostram curvas  $I \times V$  sob iluminação de um segundo conjunto de células fabricado. Para este segundo conjunto procurou-se verificar o efeito dos tratamentos químicos pós-deposição e da introdução de oxigênio na atmosfera gasosa durante a deposição da camada de CdTe na eficiência das células. Foi utilizado o filme de ITO com espessura de 0,32  $\mu\text{m}$ . O tratamento térmico químico em presença de CdCl<sub>2</sub>, diferentemente do primeiro conjunto, foi realizado em uma mistura de Ar e O<sub>2</sub>, com pressão de 320 Torr de Ar e 80 Torr de oxigênio, adotando-se uma configuração para o recozimento no sistema CSS tal como mostrado na FIG. 3.6, incluindo-se o bloco superior e os espaçadores de quartzo. Tal procedimento visava um melhor controle da temperatura durante o recozimento por meio de um termopar inserido no bloco de grafite superior.

O efeito dos tratamentos pós-deposição pode ser observado nas FIGs. 4.19 e 4.20. Na FIG. 4.19 é mostrada a curva  $I \times V$  da célula solar com estrutura vidro/ITO (0,32  $\mu\text{m}$ )/CdS/CdTe/Au, fabricada segundo os procedimentos descritos na seção 3.1, excetuando-se as etapas dos tratamentos químicos pós-deposição; ou seja, nesta célula, a camada de CdTe não foi submetida nem ao tratamento térmico-químico em presença de CdCl<sub>2</sub> e nem ao ataque químico NP pré-contato, além de ter sido depositada em atmosfera inerte. O objetivo era verificar a importância destas etapas de processo na eficiência do dispositivo. Na FIG. 4.20 é mostrada a

curva I x V desta mesma estrutura, agora submetida aos tratamentos pós-deposição descritos na seção 3.1. Verifica-se que a célula fabricada sem os tratamentos apresenta baixos valores de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , e  $FF$ , o que demonstra a importância da inclusão destes procedimentos no processo de fabricação para melhorar a eficiência das células como sugerido por Basol (1992). Verifica-se ainda que a curva I x V de ambas as células não apresenta o sinal característico de saturação conhecido como “rollover”.

A curva I x V da FIG. 4.21 refere-se à célula com estrutura vidro/SnO<sub>2</sub>:F/SnO<sub>2</sub>/CdS/CdTe/Au obtida seguindo-se todas as etapas do procedimento de fabricação descrito na seção 3.1, sendo a camada de CdTe depositada em atmosfera inerte. Esta célula difere da mostrada na FIG. 4.20 apenas pelo TCO utilizado. Uma comparação com a FIG. 4.20 mostra que o TCO praticamente não influenciou os parâmetros fotovoltaicos. Verifica-se também que a presença do sinal “rollover”.

A curva da FIG. 4.22 refere-se à célula com estrutura vidro/ITO(0,32 μm)/CdS/CdTe/Au, obtida seguindo-se todas as etapas do procedimento de fabricação, mas cuja camada de CdTe foi depositada em presença de oxigênio nas seguintes condições:  $P_{mist} = 1\text{Torr}$  (0,1 Torr de O<sub>2</sub> + 0,9 Torr de Ar),  $T_{fo} = 750\text{ °C}$ ,  $T_{sub} = 560\text{ °C}$  e  $t_{dep} = 30\text{ min}$ . O maior tempo de deposição foi necessário para garantir a espessura desejada, uma vez que, nestas condições de deposição, a presença de oxigênio na atmosfera gasosa diminuiu drasticamente a taxa de deposição. Uma comparação desta figura com a FIG. 4.20 mostra que, ao contrário do que é reportado na literatura, a presença de oxigênio na atmosfera gasosa durante a deposição do CdTe não contribuiu para aumentar a eficiência da célula. Assim, embora a presença deste gás tenha afetado as propriedades microestruturais dos filmes de CdTe, como foi mostrado na seção 4.1.4, não houve variação significativa dos parâmetros fotovoltaicos. Para esta célula, verifica-se também o sinal “rollover”.

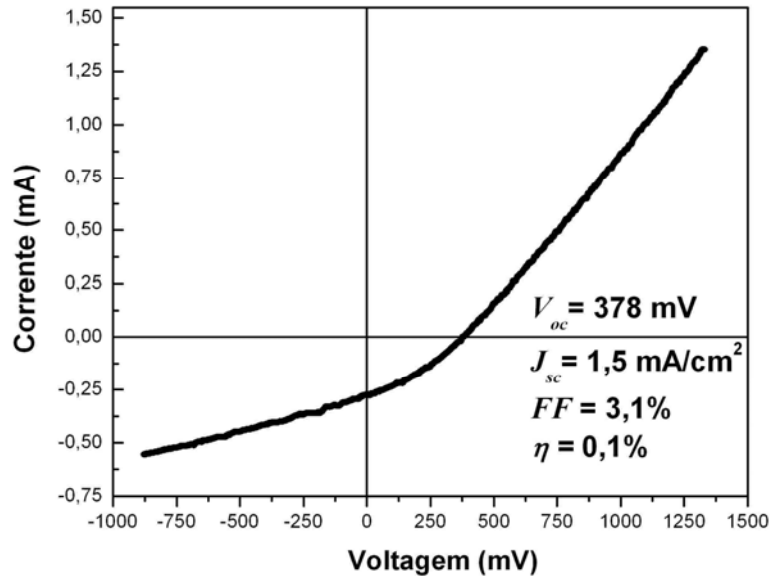


FIG. 4.19 Curva I x V de uma célula vidro/ITO(0,32  $\mu$ m)/CdS/CdTe/Au sem tratamento térmico-químico com CdCl<sub>2</sub> e sem ataque químico NP pré-contato sendo a camada de CdTe depositada em atmosfera inerte.

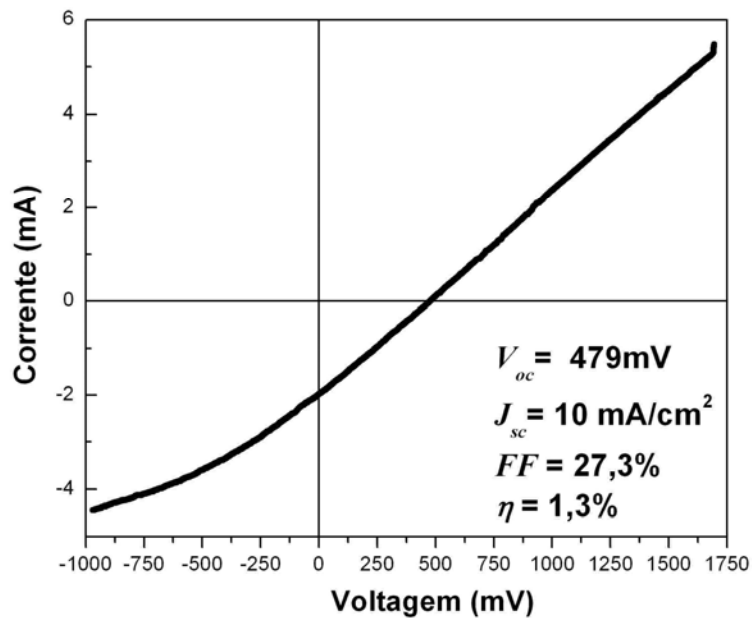


FIG. 4.20 Curva I x V de uma célula vidro/ITO(0,32  $\mu$ m)/CdS/CdTe/Au submetida ao tratamento térmico-químico com CdCl<sub>2</sub> e ao ataque químico NP pré-contato sendo a camada de CdTe depositada em atmosfera inerte.

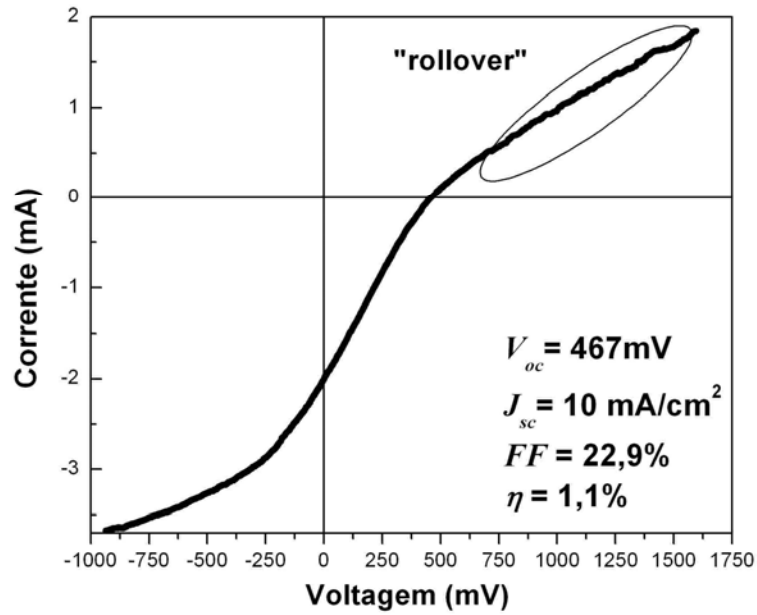


FIG. 4.21 Curva I x V de uma célula vidro/SnO<sub>2</sub>:F/SnO<sub>2</sub>/CdS/CdTe/Au submetida ao tratamento térmico-químico com CdCl<sub>2</sub> e ao ataque químico NP pré-contato sendo a camada de CdTe depositada em atmosfera inerte.

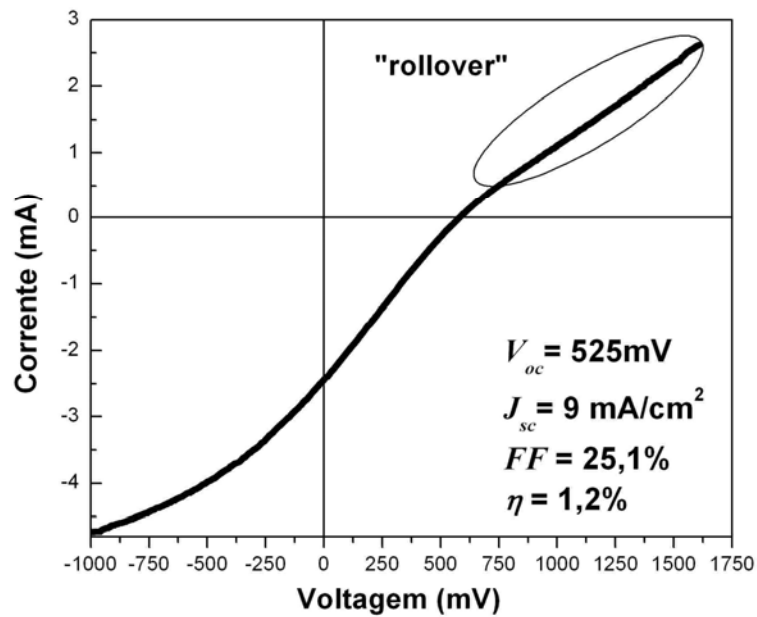


FIG. 4.22 Curva I x V de uma célula vidro/ITO(0,32 μm)/CdS/CdTe/Au submetida ao tratamento térmico-químico com CdCl<sub>2</sub> e ao ataque químico NP pré-contato sendo a camada de CdTe depositada em atmosfera contendo oxigênio.



Os parâmetros fotovoltaicos medidos para as células das FIG. 4.19 a 4.22 são resumidos na TAB. 4.8.

TAB. 4.8 Parâmetros fotovoltaicos do segundo conjunto de células fabricadas.

	vidro/ITO/CdS/CdTe/Au sem tratamentos CdTe atmosfera inerte (ITO 0,32 $\mu$ m)	vidro/ITO/CdS/CdTe/Au com tratamentos CdTe atmosfera inerte (ITO 0,32 $\mu$ m)	vidro/SnO <sub>2</sub> :F/SnO <sub>2</sub> /CdS/CdTe/Au com tratamentos CdTe atmosfera inerte	vidro/ITO/CdS/CdTe/Au com tratamentos CdTe atmosfera c/ O <sub>2</sub> (ITO 0,32 $\mu$ m)
$V_{oc}$ (mV)	378	479	467	525
$I_{sc}$ (mA)	0,3	2	2	1,8
$V_{max}$ (mV)	236	254,2	195,1	254,4
$I_{max}$ (mA)	0,15	1,03	1,1	0,93
$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	1,5	10	10	9
$P_{max}$ (mW)	0,03	0,26	0,21	0,23
$FF$ (%)	3,1	27,3	22,9	25,1
$\eta$ (%)	0,1	1,3	1,1	1,2
Área (cm <sup>2</sup> )	0,23	0,20	0,20	0,21

#### 4.2.2 PARÂMETROS FOTOVOLTAICOS MEDIDOS NO NREL

Para efeito de comparação, os parâmetros fotovoltaicos de algumas células selecionadas também foram medidos no National Renewable Energy Laboratory - NREL. Foram escolhidas as células: vidro/ITO(0,70  $\mu$ m)/CdS/CdTe/Au, do primeiro conjunto fabricado (mostrada na 1<sup>a</sup> coluna da TAB. 4.7) e as células vidro/ITO(0,32  $\mu$ m  $\text{\AA}$ )/CdS/CdTe/Au e vidro/SnO<sub>2</sub>:F/SnO<sub>2</sub>/CdS/CdTe/Au, do segundo conjunto (mostradas, respectivamente, nas 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> colunas da TAB. 4.8). Os parâmetros das células mencionadas anteriormente, medidos no IME e no NREL, são comparados na TAB. 4.9. Alguns parâmetros tais como resistência em série ( $R_s$ ) e resistência em paralelo ( $R_{sh}$ ) não foram medidos no IME. Observa-se que os parâmetros medidos utilizando-se o sistema de medidas disponível no Laboratório de Filmes Finos do IME estão ligeiramente abaixo daqueles medidos no NREL.

A célula com estrutura vidro/ITO(0,70  $\mu\text{m}$ )/CdS/CdTe foi a que apresentou melhores parâmetros. Verifica-se que as células fabricadas neste trabalho apresentam baixos valores de resistência em paralelo.

TAB. 4.9 Comparação dos parâmetros fotovoltaicos medidos no IME e no NREL.

	vidro/ITO/CdS/CdTe/Au (ITO 07 $\mu\text{m}$ )		vidro/SnO <sub>2</sub> :F/SnO <sub>2</sub> /CdS/CdTe/Au		vidro/ITO/CdS/CdTe/Au (ITO 0,32 $\mu\text{m}$ )	
	IME	NREL	IME	NREL	IME	NREL
$V_{oc}$ (mV)	587	605,56	467	562,95	479	450,44
$I_{sc}$ (mA)	3,6	5,14	2	2,89	2	3,85
$V_{max}$ (mV)	339,6	340	195,1	320	254,2	240
$I_{max}$ (mA)	2,54	3,66	1,1	1,77	1,03	2,28
$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	14,4	18	10	13,31	10	13,33
$P_{max}$ (mW)	0,86	1,24	0,21	0,57	0,26	0,55
$FF$ (%)	40,8	39,92	22,9	34,79	27,3	31,59
$\eta$ (%)	3,4	4,35	1,1	2,61	1,3	1,9
Área (cm <sup>2</sup> )	0,25	0,29	0,20	0,22	0,20	0,29
$R_s$ ( $\Omega$ )	—	67,32	—	22,16	—	21,16
$R_{sh}$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	—	665,91	—	489,67	—	297,55

## 5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As análises das camadas individuais das células fabricadas mostraram que os filmes produzidos apresentam os requisitos mínimos necessários para a obtenção de dispositivos eficientes, visto que as propriedades obtidas, tais como transparência, absorção, espessura, resistência e valor de banda proibida, ficaram próximas aos valores teóricos e aos divulgados na literatura.

O filme de ITO utilizado como TCO apresentou elevada transmitância óptica (FIG. 4.1). Entretanto, a resistência superficial dos filmes, em torno de  $65 \Omega/\square$ , ficou bem acima do valor de  $10 \Omega/\square$ , desejável para um TCO, de acordo com ROMEIO e colaboradores (2004). A resistência superficial dos filmes de ITO obtidos neste trabalho não deve ter sido o principal fator limitador da eficiência das células, uma vez que a célula solar fabricada utilizando-se o TCO  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{SnO}_2$ , fornecido pelo NREL e com resistência de  $10 \Omega/\square$ , apresentou eficiência próxima à da célula na qual o TCO utilizado foi ITO. Sobre a influência do TCO na eficiência das células, a literatura destaca ainda as diferenças de estabilidade química entre os diversos TCOs, em função das altas temperaturas envolvidas na deposição do filme de CdTe por CSS. Segundo VISOLY-FISHER e colaboradores (2003), filmes de ITO não são estáveis a temperaturas tão elevadas podendo haver difusão do In para o CdTe e/ou CdS. Sob este aspecto, o  $\text{SnO}_2:\text{F}$  é um TCO mais estável que o ITO, sendo que a estrutura  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{SnO}_2$  é ainda melhor, pois a camada de  $\text{SnO}_2$  funciona como um “buffer” entre a camada condutora e a camada de CdS, minimizando o curto-circuito (shunt) entre o CdS e o TCO, principalmente quando a camada de CdS é muito fina. No entanto, neste trabalho não foram observadas diferenças significativas na eficiência dos dispositivos fabricados com ITO e com  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{SnO}_2$ . Isto indica que os principais mecanismos que limitaram a eficiência dos dispositivos fabricados devem estar atuando nas camadas ou interfaces subsequentes.

A camada de CdS obtida por CBD apresentou transmitância um pouco abaixo de 80%, o que pode ter comprometido o seu papel de atuar como “janela” da célula. O TCO utilizado não teve grande influência na transmitância dos filmes de CdS (FIG. 4.2), a qual foi bastante afetada pela espessura. A espessura de  $0,29 \mu\text{m}$  dos filmes

de CdS utilizados na fabricação das células, bem maior que os  $0,1\ \mu\text{m}$  recomendados na literatura por BIRKMIRE e colaboradores (1997), pode ter sido um dos fatores responsáveis pelas baixas eficiências encontradas. A espessura de  $0,29\ \mu\text{m}$  foi utilizada para garantir uma cobertura mais uniforme do CdS, evitando possível curto-circuito da célula em virtude da formação de junções CdTe/TCO. No entanto, este procedimento levou a uma grande redução da transmitância da luz incidente através da “janela” da célula. Sabe-se que quanto maior a espessura do CdS, mais fótons com energia acima da banda (na região do azul) são absorvidos. MOUTINHO e colaboradores, 2003, verificaram que o aumento da espessura da camada de CdS aumenta a absorção na região de comprimentos de onda curtos, reduzindo a eficiência quântica na região do azul no espectro o que diminui o  $I_{sc}$  e, conseqüentemente, a eficiência da célula.

Os valores obtidos para o coeficiente de absorção e para a banda proibida dos filmes de CdTe depositados por CSS, assim como a análise de sua microestrutura, permitem concluir que os mesmos apresentam propriedades adequadas para atuar como camada absorvedora da célula solar. Quanto ao papel do tratamento térmico-químico em presença de  $\text{CdCl}_2$  não se observou crescimento significativo dos grãos o que está de acordo com a literatura. Segundo MOUTINHO e colaboradores (1999) para filmes de CdTe depositados por CSS com temperaturas de substrato elevadas, como as utilizadas neste trabalho, não se observa crescimento dos grãos uma vez que a força motriz não é suficiente para causar recristalização dos grãos levando apenas a uma recuperação. Entretanto, a literatura mostra que este tratamento é fundamental para o aumento da eficiência da célula, o que também foi constatado nesta dissertação, como mostrado nas FIGs. 4.19 e 4.20.

Em relação ao efeito do oxigênio na camada de CdTe, os resultados obtidos estão de acordo com a literatura. O decréscimo da taxa de deposição, mostrado na TAB 4.5, deve-se possivelmente às reações das moléculas de telúrio e cádmio com as de oxigênio, durante o transporte das moléculas em direção ao substrato, o que também tem sido observado por CONTRERAS-PUENTE e colaboradores (2001) e também por CHUNG e colaboradores (1995). O aumento da quantidade de Te com o aumento do percentual de oxigênio, mostrado na TAB. 4.6, deve-se provavelmente à formação preferencial do óxido de cádmio, uma vez que de acordo com CHUNG e colaboradores (1995) a variação de energia livre da reação de oxidação do cádmio é

mais negativa que a do telúrio. O decréscimo do tamanho de grão observado nas FIGs. 4.14 e 4.15 também foi observado por FERKIDES e colaboradores (2000) e por ROMEO e colaboradores (2000). Segundo esses autores o oxigênio afeta o processo de nucleação, resultando num aumento do número de sítios de nucleação ou tornando mais lento o crescimento do CdTe, o que por fim, resulta em filmes mais densos e, portanto, em uma melhor cobertura. O papel do oxigênio nas propriedades físicas e microestruturais dos filmes de CdTe é bastante discutido na literatura. Os resultados deste trabalho indicam que a introdução de O<sub>2</sub> na atmosfera gasosa favoreceu a geração de vacâncias de cádmio, provavelmente através da formação de óxidos de cádmio, os quais não apareceram nas análises de difração de raios X mostradas na FIG. 4.16 ou porque são amorfos ou porque estão em pouca quantidade.

Embora a microestrutura dos filmes de CdTe tenha sido bastante afetada pela presença do oxigênio durante a deposição, a eficiência dos dispositivos fabricados com estes filmes não aumentou, conforme verificado nas FIGs. 4.20 e 4.22. Isto indica que há outros fatores que estão limitando a eficiência das células de modo tão significativo a ponto de compensar o aumento na eficiência esperado em virtude da adição de oxigênio. Dentre estes fatores podem estar a elevada espessura da camada de CdS, estados na interface CdS/CdTe e alta resistência do contato traseiro Au/CdTe.

As eficiências encontradas neste trabalho foram baixas quando comparadas ao recorde mundial atual (16,5%). A maior eficiência obtida foi de 4,35%, apresentada pela célula vidro/ITO(0,70 μm)/CdS/CdTe/Au, pertencente ao primeiro conjunto fabricado. O fato de esta ter sido a célula com mais elevada eficiência pode estar relacionado não só à maior espessura do filme de ITO como também à forma pela qual o tratamento térmico químico em presença de CdCl<sub>2</sub> realizado neste dispositivo. Embora o filme de ITO com 0,70 μm de espessura apresente resistividade próxima à do filme com 0,32 μm, o filme mais espesso pode ser mais uniforme o que reduziria as perdas devido a descontinuidades do contato. O tratamento térmico químico em presença de CdCl<sub>2</sub> a que foi submetido o primeiro conjunto de células, mostrado nas FIGs. 4.17 e 4.18 e na TAB. 4.7, foi realizado ao ar. Além disso, a configuração do sistema CSS utilizada para este tratamento não incluía o bloco de grafite superior. Em virtude disto, o recozimento pode ter ocorrido em uma atmosfera mais rica em

oxigênio que no caso do segundo conjunto (FIGs. 4.19 a 4.22), o que pode ter sido benéfico para a célula. No segundo conjunto, a configuração utilizada no tratamento incluía o bloco de grafite superior, o que pode ter contribuído para limitar a quantidade de oxigênio. A presença de oxigênio durante o tratamento com  $\text{CdCl}_2$  é de grande importância agindo no controle da extensão da interdifusão do CdS e do CdTe, durante a formação da liga  $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ , o que afeta as propriedades da junção CdS/CdTe. Deve-se ainda levar em conta que ambos os tratamentos térmico químicos foram realizados por imersão, um método que apresenta as desvantagens de ser pouco reprodutível, em virtude da dificuldade de se manter a temperatura e a concentração da solução causada pela evaporação do metanol, além de poder levar à degradação devido à umidade envolvida no processamento.

As curvas  $I \times V$  obtidas apresentam comportamento exponencial, característico de uma célula solar e a maioria delas apresenta também o sinal característico de saturação, conhecido como “rollover”. Este sinal é devido à formação de uma barreira Schottky no contato de Au, em virtude da alta resistividade do CdTe tipo p. Esta barreira atua como um diodo aumentando a resistência do contato e reduzindo a eficiência da célula como observado por POTLOG e colaboradores (2003).

Os parâmetros fotovoltaicos medidos no IME são próximos aos medidos no NREL (TAB. 4.9). Isto mostra que o sistema para obtenção dos parâmetros fotovoltaicos disponível no IME fornece medidas confiáveis. As diferenças encontradas podem ser devido à imprecisão na medida da área das células e também na potência incidente simulada. A potência incidente simulada por meio de uma lâmpada halógena e ajustada por meio de uma célula solar padrão pode não estar correspondendo exatamente à potência de incidência solar de  $100 \text{ mW/cm}^2$ .

Os baixos valores de resistência em paralelo ( $R_{sh}$ ) medidos no NREL (TAB. 4.9) explicam os baixos valores encontrados para o  $V_{oc}$  e para o  $FF$ . Uma das maiores contribuições à existência de uma baixa resistência em paralelo em junções fotovoltaicas de filmes finos advém dos “shunt paths”, ou seja, caminhos alternativos de transporte de corrente, os quais podem levar a curtos-circuitos entre a camada de CdTe e a do TCO. A principal consequência é o decréscimo do  $FF$ . A hipótese mais provável é a existência de micro-buracos nos filmes. O valor da resistência em paralelo,  $R_{sh}$ , deve ser o mais alto possível para evitar perdas por meio dos “shunt

paths” e aumentar o  $FF$ . Para uma célula solar ideal o valor de  $R_{sh}$  é infinito. De fato, a célula com maior eficiência obtida foi a que apresentou  $R_{sh}$  mais elevado.

Embora a eficiência dos dispositivos fabricados tenha sido principalmente limitada pelos mecanismos acima relatados, há que se considerar ainda as perdas devido à cristalinidade. Para células solares policristalinas, como as de CdS/CdTe, a estrutura policristalina por si apresenta maior número de contornos de grão, maior densidade de defeitos e maior rugosidade o que tem grande influência nas propriedades eletrônicas do dispositivo. Entretanto, os mecanismos de perda ainda não são bem compreendidos. Segundo SITES e colaboradores (1998) estas perdas reduzem principalmente o  $V_{oc}$  e a fotocorrente. Os baixos valores encontrados para o  $V_{oc}$  e também para o  $FF$  podem ser devido a perdas resultantes do excesso de corrente reversa de recombinação. Este tipo de perda é claramente devido à policristalinidade e é particularmente grande em células de CdTe, sendo atribuído à recombinação de elétrons e buracos em estados de “trapping” na região de depleção do diodo. Há ainda as perdas que levam ao decréscimo na fotocorrente em virtude da reflexão e também da absorção na “janela” da célula. As perdas por reflexão são consequência direta da policristalinidade e se originam da reflexão ocorrida no substrato de vidro. Já a absorção na “janela” da célula é um tipo de perda atribuído indiretamente à policristalinidade. Em células policristalinas de filmes finos, a janela da célula, formada pelo TCO e pelo semicondutor tipo n, nesse caso o CdS, absorve uma fração mensurável dos fotos incidentes reduzindo a fotocorrente, principalmente se a camada de CdS não é muito fina, como a utilizada neste trabalho. Embora estas perdas não tenham sido quantificadas neste trabalho, todas elas contribuem para as baixas eficiências encontradas.

## 6 CONCLUSÕES

- ✓ O processo de fabricação das células solares de filmes finos de CdS/CdTe foi totalmente desenvolvido no Laboratório de Filmes Finos do IME.
- ✓ A melhor eficiência de conversão obtida foi de 4,35%, valor confirmado pelo NREL.
- ✓ O tratamento térmico em presença de  $\text{CdCl}_2$ , ao qual os filmes de CdTe são submetidos após a deposição, aumenta a eficiência do dispositivo.
- ✓ Os resultados deste trabalho indicam que a introdução de oxigênio na atmosfera gasosa durante o crescimento dos filmes de CdTe favorece a formação de filmes mais ricos em telúrio, o que, a princípio, levaria a dispositivos mais eficientes. No entanto, a eficiência dos dispositivos fabricados com estes filmes não foi alterada, provavelmente devido à atuação de outros mecanismos de perda mais dominantes.
- ✓ A utilização de um TCO de baixíssima resistência ( $10 \Omega/\square$ ) com uma camada “buffer” – o  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{SnO}_2$  – não contribuiu para aumentar a eficiência da célula; ou seja, estas células possuem eficiências semelhantes às aquelas fabricadas com ITO de maior resistência ( $65 \Omega/\square$ ) e sem camada “buffer”. Isto permite concluir que os fatores que limitaram a eficiência das células atuam nas camadas ou interfaces subsequentes.
- ✓ Os mecanismos de perda de eficiência dominantes são devido:
  - à elevada resistência em série,  $R_s$ , observada nos dispositivos, provavelmente resultante da interface Au/CdTe, visto que várias curvas  $I \times V$  apresentaram o sinal “rollover”;



- à baixa resistência em paralelo,  $R_{sh}$ , observada nos dispositivos, resultante dos curto-circuitos (shunts) possivelmente existentes entre o CdTe/TCO;
  - à elevada espessura da camada de CdS, visto que a transmitância foi relativamente baixa.
- ✓ Embora os filmes componentes da célula tenham individualmente apresentado os requisitos mínimos necessários para a obtenção de dispositivos eficientes, as eficiências obtidas foram baixas, se comparadas ao recorde mundial de 16,5%, mas podem ser melhoradas otimizando-se algumas etapas do processo tais como: redução da camada de CdS e fabricação de um contato metálico ôhmico e de baixa resistência para o CdTe.
- ✓ O sistema disponível no Laboratório de Filmes Finos do IME para obtenção dos parâmetros fotovoltaicos forneceu valores bastante próximos aos medidos no NREL.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Diminuir a espessura da camada de CdS para 800 –1000 Å, a fim de reduzir a absorção na região de comprimentos de onda curtos. Para isso, será necessário otimizar o processo de deposição para se obter filmes finos, uniformes e contínuos. Testar tratamentos térmicos em presença de CdCl<sub>2</sub> também nesta camada, uma vez que a literatura reporta uma melhora na interface do dispositivo.
- ✓ Testar contatos ôhmicos alternativos para o CdTe, uma vez que o ouro é muito caro. Uma alternativa seria pasta de grafite dopada com Cu. O recozimento deste tipo de contato é importante, e sendo assim, um estudo do perfil de difusão do Cu no filme de CdTe é fundamental para controlar a temperatura e tempo de recozimento a fim de se evitar difusão excessiva do Cu.
- ✓ Reduzir a temperatura do substrato durante as deposições de CdTe por CSS a fim de se utilizar vidro do tipo sodalime como substrato, que é mais barato.
- ✓ Testar outras formas de tratamentos térmico-químicos em presença de CdCl<sub>2</sub>, como por exemplo, o tratamento em presença de vapor de CdCl<sub>2</sub> no próprio sistema CSS.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADIROVIC, E. I., YUABOV, Y. M., YAGUDAEV, G. R. **Investigation of n-CdS-p-CdTe thin film heterojunctions**. Physica Status Solidi A - Applied Research 6 (1), 1971. 311-317.
- AL-JASSIM, M. M., YAN, Y., MOUTINHO, H. R., ROMERO, M. J., DHERE, R. D., JONES, K. M. **TEM, AFM, and cathodoluminescence characterization of CdTe thin films**. Thin Solid Films 387, 2001. 246-250.
- ALNAJJAR, A, JAWAD, S. A., YUSUF, N. **Investigation of ohmic contact to p-type CdTe using ac and dc techniques**. Renewable Energy 27, 2002. 417-425.
- ANTHONY, T. C., FAHRENBRUCH, A. L., BUBE, R. H. **Growth of CdTe films by close spaced vapor transport**. Journal of Vacuum Science and Technology. A 2 (2), 1984. 1296-1302.
- ARAMOTO, T., ADURODIJA, F., NISHIYAMA, Y., ARITA, T., HANAFUSA, A., MORITA, A. **A new technique for large-area thin film solar cells**. Solar Energy Materials and Solar Cells 75, 2003. 211-217.
- BASOL, B. M. **Processing high efficiency CdTe solar cells**. International Journal of Solar Energy 12, 1992. 25-35.
- BÄTZNER, D.L., ROMEO A., TERHEGGEN M., DOBELI M., ZOGG H., TIWARI A.N. **Stability aspects in CdTe CdS solar cells**. Thin Solid Films 451-452, 2004. 536-543.
- BECQUEREL, E. **On electric effects under influence of solar radiation**. C. R. Hebd. Seances Academy of Science 9, 1839. 561-566.
- BIRKMIRE, R.W., ESER, E. **Polycrystalline thin films solar cells: Present status and future potential**. Annual Review of Materials Science 27, 1997. 625-653.
- BONNET, D., RABENHORST, H. **New results on the development of a thin film p-CdTe n-CdS heterojunction solar cell**. 9<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1972. 129-131.
- BONNET, D., HENRICHS, B., JAGER, K., RITCHER, H. **Methods of making p-n CdTe/CdS thin film solar cells**. United Stated Patent. No 5304499. 1994.
- BONNET, D. **Manufacturing CSS CdTe solar cells**. Thin Solid Films 361-362, 2000. 547-552.

- CHAPIN, D. M., FULLER, C. S., PEARSON, G. L. **A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power.** Journal of Applied Physics 25, 1954. 676-681.
- CHOU, H. C., ROHATGI, A., THOMAS, E. W., KAMRA, S., BHAT, A. K. **Effects of Cu on CdS/CdTe heterojunction solar cells with Au/Cu contacts.** Journal of Electrochemical Society 142, nº1, 1985. 254-259.
- CHU, T.L. **Thin film cadmium telluride solar cells by two chemical vapor deposition techniques.** Solar Cells 23, 1988. 31-48.
- CHUNG, G.Y., PARK, S.C., CHO, K., ANH, T. **Electrical properties of CdTe films prepared by close-spaced sublimation with screen printed source layers.** Journal of Applied Physics 78, 1995. 5493-5498.
- CONTRERAS-PUENTE, G., VIGIL-GALÁN, O., VIDAL-LARRAMENDI, J., CRUZ-GANDARILLA, F., HESQUIO-GARDUÑO, M., AGUILAR-HERNÁNDEZ, J., CRUZ-OREA, A. **Influence of the growth conditions in the properties of the CdTe thin films deposited by CSVT.** Thin Solid Films 387, 2001. 50-53.
- CUSANO, D. A. **CdTe solar cells photovoltaic heterojunction in II-VI compound.** Solid State Electron 6, 1963. 217.
- DE VOS, A., PARROT, J. E., BARUCH, P., LANDSBERG, P. T. **Band gap effects in the thin film heterojunction solar cells.** 12<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1994.
- DHERE, R.G., AL-JASSIM, M. M., YAN Y., JONES, K. M., MOUTINHO, H.R., GESSERT, T. A., SHELDON, P., KAZMERSKI, L. L. **CdS/CdTe interface analysis by transmission electron microscopy.** Journal of Vacuum Science and Technology A 18 (4), 2000. 1604-1608.
- DOBSON, K. D., FISHER, I. V., HODES, G., CAHEN, D. **Stability of CdS/CdTe thin-film solar cells.** Solar Energy Materials and Solar Cells 62, 2000. 295-325.
- DUROSE, K., EDWARDS, P. R., HALLIDAY, D.P. **Materials aspects of CdS/CdTe solar cells.** Journal of Crystal Growth 197, 1999. 733-742.
- ENRÍQUEZ, J. P., MATHEW, X. **Influence of the thickness on structural, optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS thin films.** Solar Energy Materials and Solar Cells 76, 2003. 313-322.
- FAHRENBRUCH, M. B., BUBE, R. H. **Fundamentals of solar cells.** New York, Academic Press, 1983.
- FALCÃO, V. D., ALVES, J. L. A., PAIVA, R. de. **Espectros Teóricos de Raios X de Semicondutores III-Nitretos e II-VI.** Anais do XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2002. 460.
- FEREKIDES, C.S., BRITT, J. **CdTe solar cells with efficiencies over 15%.** Solar Energy Materials and Solar Cells 35, 1994. 255-262.

- FEREKIDES, C.S., MARINSKIY, D., VISWANATHAN, V., TETALI, B., PALEKIS, V., SELVARAJ, P., MOREL, D. L. **High efficiency CdTe solar cells**. Thin Solid Films 361-362, 2000. 520-526.
- FEREKIDES C.S, BALASUBRAMANIAN, U., MAMAZZA, R., VISWANATHAN, V., ZHAO, H., MOREL, D.L. **CdTe thin film solar cells: device and technology issues**. Solar Energy 77, 2004. 823-830.
- FRITSCHÉ, J., SCHULMEYER, T., THIBEN, A., KLEIN, A., JAEGERMANN W. **Interface Modification of CdTe thin film solar cells by CdCl<sub>2</sub> activation**. Thin Solid Films 431-432, 2003. 267-271.
- GORDILLO, G., FLÓREZ, J.M., HERNÁNDEZ, L.C. **Preparation and characterization of CdTe thin films deposited by CSS**. Solar Energy Materials and Solar Cells 37, 1995. 273-281.
- HERRERO, J., GUILLÉN, C. **Improved ITO thin films for photovoltaic applications with a thin ZnO layer sputtering**. Thin Solid films 451-452, 2004. 630-633.
- JANIK, E. TRIBOULET R. **Ohmic contacts to p-type cadmium telluride and cadmium mercury telluride**. Journal of Physics Applied Physics D 16 (12), 1983. 2333-2339.
- KAZMERSKI, L. L. **Photovoltaic devices: a 2000 overview**. Journal of Crystal Growth 197, 1999. 733-742.
- JOHNSON, D. R. **Microstructure of electrodeposited CdS/CdTe cells**. Thin Solid Films 361-362, 2000. 321-326.
- KOMIN, V., TETALI, B., VISWANATHAN, V., YU, S., MOREL, D. L., FERKIDES, C.S. **The effect of CdCl<sub>2</sub> treatment on CdTe/CdS thin film solar cells studied using deep level transient spectroscopy**. Thin Solid Films 431-432, 2003. 143-147.
- LANE, D.W., PAINTER, J. D., COUSINS, M. A., CONIBEER, G. J., ROGERS, K. D. **Sulfur diffusion in cadmium telluride thin films: Part 1: the grain boundary diffusion coefficient**. Thin Solid Films 431-432, 2003. 73-77.
- LEE, J. H., PARK, Y-K., SHIN, S. H., PARK, K-J. **Effects of the annealing temperature and CdCl<sub>2</sub> treatment on the photovoltaic properties of the CdS/CdTe Solar Cell**. Japanese Journal of Applied Physics, 37, Pt. 1, n<sup>o</sup>.6 A, 1998. 3357-3362.
- LEGNANI, C. **Propriedades de filmes finos de óxido de índio-estanho produzidos por pulverização catódica com radiofrequência assistida por um campo magnético constante**. Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia. 2002.

- LI, X., NILES, D. W., HASOON, F. S., MATSON, R. J., SHELDON, P. **Effect of nitric-phosphoric acid etches on material and back contact formation of CdTe/CdS-based solar cells.** Journal of Vacuum Science and Technology A 17 (3), 1999. 805-809.
- LIMA, S. M. **Variações Microestruturais em Filmes Finos de CdTe Submetido ao Tratamento Térmico com CdCl<sub>2</sub>.** Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia. 2000.
- MADELUNG, O. **Semiconductors Basic Data.** 2ed. Tokyo: Springer, 1996.
- MATHEW, X., ARIZMENDI, J. R., CAMPOS, J., SEBASTIAN, P. J., MATHEWS, N. R., JIMÉNEZ, C. R., JIMÉNEZ, M. G., GONZÁLEZ, R. S., TORRES, M. E. H., DHERE, R. **Shallow levels in the band gap of CdTe films deposited on metallic substrates.** Solar Energy Materials and Solar Cells 70, 2001. 379-393.
- MCCANDLESS, B.E., DOBSON, K. D. **Processing options for CdTe thin film solar cells.** Solar Energy 77, 2004. 839-856.
- MOUTINHO, H.R., AL-JASSIM, M. M., LEVI, D. H., DIPPO, P. C., KAZMERSKI, L. L. **Effects of CdCl<sub>2</sub> treatment on the recrystallization and electro-optical properties of CdTe thin films.** Journal of Vacuum Science and Technology A 16, 1998. 1251-1257.
- MOUTINHO, H.R., DHERE, R.G., AL-JASSIM, M. M., LEVI, D. H., KAZMERSKI, L. L. **Investigation of induced recrystallization and stress in close spaced sublimation and radio-frequency magnetron sputtered CdTe thin films.** J Journal of Vacuum Science and Technology A 17 (4), 1999. 1793-1798.
- MOUTINHO, H.R., DHERE, R.G., BALLIF, C., AL-JASSIM, M.M., KAZMERSKI, L. L. **Alternative procedure for the fabrication close-spaced sublimation CdTe solar cells.** Journal of Vacuum Science and Technology A 18 (4), 2000. 1599-1603.
- MOUTINHO, H.R., ALBIN, D., YAN, Y., DHERE, R.G., LI, X., PERKINS, C.-S., TO, B., AL-JASSIM, M. M. **Deposition and properties of CBD and CSS CdS thin films for solar cell application.** Thin Solid Film 436, 2003. 175-180.
- OLIVA, A. I., SOLIS-CANTO, O., CASTRO-RODRIGUEZ, R., QUINTANA, P. **Formation of the band gap energy on CdS thin films growth by two different techniques.** Thin Solid Films 391, 2001. 28-35.
- PAULSON, P. D., DUTRA, V. **Study of in situ CdTe treatment on CSS deposited CdTe films and CdS/CdTe solar cells.** Thin Solid Films 370, 2002. 299-306.
- PINHEIRO, W. A. **Produção e Caracterização de Filmes Finos de CdTe Por Sublimação em Espaço Reduzido.** Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia. 2004.

- POTLOG, T., GHIMPU, L., GASHIN, P., PUDOV, A., NAGLE, T., SITES, J. **Influence of annealing in different chlorides on photovoltaic parameters of CdS/CdTe solar cells.** Solar Energy Materials and Solar Cells 80, 2003. 327-334.
- RAMANATHAN K., DHERE R.G., COUTTS, T.J., CHU, T., CHU, S. **Solution Grown CdS Thin Films for Solar Cells.** NREL Photovoltaic Advanced Research and Development 11th Review Meeting, Denver, Colorado, May 13th-15th, 1992.
- ROMEO, N., BOSIO, A., TEDESCHI, R., CANEVERI, V. **Growth of polycrystalline CdS and CdTe thin layers for high efficiency thin film solar cells.** Materials Chemistry and Physics 66, 2000. 201-206.
- ROMEO, N., BOSIO, A., CANEVERI, V., TERHEGGEN, M., VAILLANT-ROCA, L. **Comparison of different conducting thin oxides as substrates for CdS/CdTe thin film solar cells.** Thin Solid Films 431-432, 2003. 364-368.
- ROMEO, N., BOSIO, A., CANEVERI, V., PODESTA, A. **Recent progress on CdS/CdTe thin film solar cells.** Solar Energy 77, 2004. 795-801.
- ROSE, D. H., HASOON, F. S., ALBIN, D. S., RIBELIN, R. M., LI, X. S., MAHATHONGDY, Y., GESSERT, T. A., SHELDON, P. **Fabrications procedures and process sensitivities for CdS/CdTe solar cells.** Progress in Photovoltaic Research and Applications 7, 1999. 331-340.
- SARLUND, J., RITALA, M., LESKELA, M., SIPONMAA, E., ZILLIACUA, R. **Characterization of etching procedure in preparation of CdTe solar cells.** Solar Energy Materials and Solar Cells 44, 1996. 177-190.
- SEMICONDUCTORS and ELECTROCERAMICS.** University of Durham. 2003. Disponível: <http://www.dur.ac.uk/~dph0www5/solar.html>.
- SETH, A., LUSH, G.B., McCLURE, J.C, SINGH, V.P., FLOOD, D. **Growth and characterization of CdTe by close spaced sublimation on metal substrates.** Solar Energy Materials and Solar Cells 59, 1999. 35-39.
- SHAH, A., TORRES, P., TSCHARNER, R., WYRSCH, N., KEPPNER, H. **Photovoltaic technology: the case for thin film solar cells.** Science 285, 1999. 692-698.
- SILVA, C. E. O. **Produção de Filmes Finos de Sulfeto de Cádmio por Banho Químico para Aplicações em Células Solares.** Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia, 2001.
- SITES, J. R., GRANATA, J. E., HILTNER, J. F. **Losses due to polycrystalline in thin-film solar cells.** Solar Energy Materials and Solar Cells 55, 1998. 43-50.
- SMESTED, G. P., GRÄTZEL, M. **Demonstrating electron transfer and nanotechnology: a natural dye-sensitized nanocrystalline energy converter.** Journal of Chemical Education 75, 1998. 751-756.

- SZE, S. M. **Physics of Semiconductor Devices**. 2<sup>a</sup> ed, John Wiley and Sons, 1981.
- TYAN, Y. S., PEREZ-ALBUERNE, E. A. **Efficient thin film CdS/CdTe solar cells**. 16<sup>th</sup> IEEE PVSC, 1982. 794-796.
- TYAN, Y. S. **Topics on thin film CdS/CdTe solar cells**. Solar Cells 23, 1988. 19-29.
- VISOLY-FISCHER, I., COHEN, S. R., CAHEN, D., FERKIDES, C. S. **Electronically active layers and interfaces in polycrystalline devices: cross section map of CdS/CdTe solar cells**. Applied Physics Letters 83, 2003. 4924-4926.
- WATERS, D. M., NILES, D., GESSERT, T. A., ALBIN, D., ROSE, D. H., SHELDON, P. **Surface analysis of CdTe after various pre contact treatments**. NREL/CP-530-2 5632. 1998.
- WOODS, L. M., LEVI, D. H., KAYDANOV, V., ROBINSON, G. Y., AHRENKIEL, R. K. **Electrical Characterization of Etched Grain-Boundary Properties from As-Processed p-CdTe Based Solar Cells**. NREL/CP-520-23915, 1998.
- WU, X., COUTTS, MULLIGAN, W.P., COUTTS, T.J. **Recent development in RF sputtered cadmium stannate films**. Thin Solid Films 286, 1996. 274-276.
- WU, X., DHERE, R.G., ALBIN, D.S., GESSERT, T.A., DEHART, C., KEANE, J.C., DUDA, A., COUTTS, T.J., ASHER, S., LEVI, D.H., MOUTINHO, H.R., YAN, Y., MORIARTY, T., JOHNSTON, S., EMERY, K., SHELDON, P. **High-Efficiency CTO/ZTO/CdS/CdTe Polycrystalline Thin-Film Solar Cells**. NREL/CP-520-31025, 2001.
- WU, X. **High-Efficiency CTO/ZTO/CdS/CdTe Polycrystalline Thin-Film Solar Cells**. Solar Energy 77, 2004. 803-814.
- YAN, Y., ALBIN, D. S., AL-JASSIM, M. M. **The effects of oxygen on junction properties in CdS/CdTe solar cells**. NREL/CP-520-31036. 2001. Disponível: [www.osti.gov/bridge](http://www.osti.gov/bridge).
- ZANIO, K. **Semiconductors and semimetals: cadmium telluride**. New York: Academic Press, 1978.