

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Maj QEM JOSÉ ANTONIO DE SOUSA FERNANDES

**ANÁLISE COMPARATIVA DOS PROCESSOS CBD E CSS DE
CRESCIMENTO DE FILMES FINOS DE CdS PARA FABRICAÇÃO DE
CÉLULAS SOLARES DE CdS/CdTe**

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

Orientadora: Prof^ª. Leila Rosa de Oliveira Cruz - D.C.
Co-orientador: Prof. Carlos Luiz Ferreira - D. C.

Rio de Janeiro

2009

c2009

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

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

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

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

F363a Fernandes, José Antonio de Sousa

Análise comparativa dos processos CBD e CSS de crescimento de filmes finos de CdS para fabricação de células solares de CdS/CdTe / José Antonio de Sousa Fernandes. – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2009.

164 p.: il.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2009.

1. Filmes Finos. 2. CdS. 3. Processos de Deposição. 4. Células Fotovoltaicas. I. Título. II. Instituto Militar de Engenharia.

CDD 621.38152

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Maj QEM JOSÉ ANTONIO DE SOUSA FERNANDES

**ANÁLISE COMPARATIVA DOS PROCESSOS CBD E CSS DE
CRESCIMENTO DE FILMES FINOS DE CdS PARA FABRICAÇÃO DE
CÉLULAS SOLARES DE CdS/CdTe**

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

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

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

Aprovada em 13 de fevereiro de 2009 pela seguinte Banca Examinadora:

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

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

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

Prof. André Luiz Pinto – D. C. do IME

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

Prof. Leandro José Raniero – Ph. D. da Univap

Rio de Janeiro

2009

Dedico este trabalho a Deus, por todos os momentos de minha vida; ao meu querido pai, que mesmo não estando mais entre nós é responsável por tudo que sou hoje; e a minha família pelo apoio durante este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Exército Brasileiro pela oportunidade do curso.

Ao Instituto Militar de Engenharia (IME) por proporcionar as condições necessárias para chegar até aqui.

À minha orientadora, Prof.^a Leila Rosa de Oliveira Cruz, que sempre esteve ao meu lado nos bons e nos maus momentos, que com sua paciência e sabedoria me mostrou o caminho a ser seguido. Seus ensinamentos e seus exemplos, não só técnicos, mas também pessoais, certamente serão muito úteis no futuro e, se algum dia conseguir aplicar um pouco do que aprendi com ela, tenho certeza de que serei um bom profissional. Neste período final de Tese, suas críticas, sempre construtivas, e sua atuação como revisora deste documento, abrindo mão de suas férias, serviram de motivação para a conclusão deste trabalho.

Ao meu co-orientador, Prof. Carlos Luiz Ferreira, que com sua segurança, capacidades técnica e intelectual e, acima de tudo, como pessoa, acompanhou de perto meu trabalho, sempre apoiando e cobrando nas horas certas. Fico muito grato pelos ensinamentos práticos no Laboratório de Filmes Finos, tendo se tornado, para mim, uma referência em Laboratório.

Ao amigo Wagner Anacleto Pinheiro, um muito obrigado especial. Ele me acompanhou durante toda jornada, onde tivemos um convívio muito fácil e bastante produtivo. Pessoa extremamente inteligente, prestativa, responsável e educada, por diversas vezes foi um grande interlocutor para discutir assuntos técnicos durante o trabalho, além de que, sempre pude contar com sua inestimável ajuda quando precisei. Ele acompanhou as medidas de eficiência das células realizadas no NREL, durante sua visita de intercâmbio a este laboratório, o que tornou viável a utilização destes resultados na Tese, mostrando um alto espírito de trabalho em grupo.

À amiga Liliane Paiva Panetto, grande companheira de trabalho, por sua paciência e amizade, me apoiando em momentos difíceis do último ano. Pessoa alegre, capaz e de boa vontade, ajudou sobremaneira a produção das células solares utilizadas nesta Tese.

Ao amigo Marcelo Bortolini de Castro, companheiro, amigo e irmão para todas as horas, foi sempre uma pessoa com quem pude contar nos momentos mais difíceis.

Aos amigos Samuel, Gisele, Alexandre e Rodrigo pela companhia e pelo apoio prestado neste período.

Aos amigos do Laboratório de Filmes Finos do IME, Irani e Rosangela, pelo apoio constante no laboratório, sempre me incentivando e passando suas experiências.

A todos os professores do IME que participaram em algum momento de minha formação.

Aos colegas e amigos de pós-graduação do IME, pela convivência durante este período de Tese.

A todo corpo técnico da Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, funcionários e técnicos do IME, SE-4, principalmente ao Cap. Veltri, pela dedicação à sua função e ao Tecnologista Joel, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao meu pai Antonio Pinto (em memória) por ter servido de exemplo para mim.

À minha mãe Almerinda e à minha irmã Tatiana por estarem sempre presentes em todos os momentos de minha vida.

Às minhas filhas Ana Carolina e Giovanna e à minha esposa Ana Lúcia por terem suportado com carinho os momentos difíceis e minha ausência durante a Tese.

Aos membros da Banca Examinadora pelas correções e sugestões.

À PETROBRAS e ao CNPq pelo apoio financeiro ao projeto.

À PUC (RJ), ao CBPF e ao NREL (EUA) pelas análises realizadas nas amostras.

À Indústria de Material Bélico do Brasil / Fábrica de Material de Comunicações e Eletrônica (IMBEL/FMCE), pelo apoio na confecção dos aquecedores e usinagem dos blocos de grafite e de Teflon.

À Ultracura Lâmpadas Especiais Ltda. pela adaptação das lâmpadas halógenas utilizadas nos aquecedores do sistema CSS.

"Nada mais difícil de manejar, mais perigoso de conduzir, ou de mais incerto sucesso, do que liderar a introdução de uma nova ordem de coisas. Pois o inovador tem contra si todos os que se beneficiavam das antigas condições e apoio apenas túbio dos que se beneficiarão com a nova ordem."

NICOLAU MAQUIAVEL (1469-1527): "O Príncipe"

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	11
LISTA DE TABELAS.....	16
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	18
LISTA DE SIGLAS.....	20
1 INTRODUÇÃO.....	24
1.1 Breve Histórico.....	24
1.2 Energia Fotovoltaica no Brasil.....	27
1.3 Motivação.....	28
1.4 Posicionamento do Trabalho.....	32
1.5 Objetivo.....	36
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	37
2.1 Introdução.....	37
2.2 A Célula Solar Fotovoltaica.....	38
2.3 Medida de Eficiência de uma Célula Solar.....	44
2.4 Tipos de Células Solares.....	47
2.5 Células Solares de CdS/CdTe.....	51
2.6 Fabricação da Célula Solar de CdS/CdTe.....	56
2.7 A Camada de CdS e seus Elementos Químicos: Cd e S.....	62
2.7.1 Cádmio.....	62
2.7.2 Enxofre.....	64
2.8 Processos de Deposição da Camada de CdS.....	65
2.8.1 Deposição por Banho Químico (CBD).....	66
2.8.2 Deposição por Sublimação em Espaço Reduzido (CSS).....	72
2.9 Tratamento Térmico no CdS.....	80
2.10 CBD x CSS.....	81
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	83
3.1 Deposição de CdS por CBD.....	83
3.2 Deposição de CdS por CSS.....	89

3.3	Fabricação das Células Solares.....	99
3.4	Métodos de Caracterização.....	99
3.4.1	Análise Morfológica e Microestrutural.....	99
3.4.2	Medidas de Espessura.....	100
3.4.3	Caracterização Ótica.....	100
3.4.4	Medidas de Eficiência.....	101
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	103
4.1	Introdução.....	103
4.2	Filmes de CdS Crescidos por CBD.....	103
4.2.1	Espessura.....	103
4.2.2	Morfologia e Continuidade.....	106
4.2.3	Transmitância e Banda Proibida.....	110
4.2.4	Difração de Raios X.....	112
4.2.5	Eficiência das Células de CdS-CBD/CdTe.....	113
4.3	Filmes de CdS Crescidos por CSS.....	118
4.3.1	Espessura.....	119
4.3.2	Morfologia e Continuidade.....	123
4.3.3	Transmitância e Banda Proibida.....	127
4.3.4	Difração de Raios X.....	129
4.3.5	Eficiência das Células de CdS-CSS/CdTe.....	135
5	CONCLUSÕES.....	142
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	144
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	145
8	ANEXOS.....	157
8.1	ANEXO 1: ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO GRAFITE (POCO GRAPHITE, Inc.).....	158
8.2	ANEXO 2: ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO SUBSTRATO DE BOROSSILICATO CORNING GLASS 7059.....	159

9	APÊNDICES.....	160
9.1	APÊNDICE 1: PROJETO DOS BLOCOS DE GRAFITE.....	161
9.2	APÊNDICE 2: PROJETO DOS AQUECEDORES.....	162

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 1.1	(a) Anotações de Fuller para Chapin sugerindo um modelo para as células solares (KAZMERSKI, 2006); (b) Foto do primeiro módulo solar do Bell Laboratory (KAZMERSKI, 2006); (c) Extrato da patente da primeira célula solar, registrada em 1954 por D. M. Chapin e colaboradores, do Bell Laboratories (BRITO, 2005).....	25
FIG. 1.2	Fábrica da Honda e seus módulos de CIGS (HONDA, 2007) (HONDA, 2008).....	31
FIG. 2.1	Movimento dos elétrons na junção em uma célula fotovoltaica.....	39
FIG. 2.2	(a) Representação das bandas de energia na junção p-n; (b) Curva I x V.....	39
FIG. 2.3	Curva J x V de uma célula solar ideal (CORWINE, 2006).....	40
FIG. 2.4	Circuito equivalente de uma célula solar, representada por um diodo não iluminado (SHAH, 1999).....	41
FIG. 2.5	Efeito das resistências em série e em paralelo nas curvas J-V: (a) resistência em série; (b) resistência em paralelo; (c) ambas as resistências (DEMTSU, 2006).....	42
FIG. 2.6	Curva densidade de corrente (J) x tensão (V) para uma célula solar com e sem iluminação.....	43
FIG. 2.7	Montagem experimental para obtenção da curva I x V, adaptada de (SMESTED, 1998).....	47
FIG. 2.8	Evolução das pesquisas em células solares (ROEDERN, 2005).....	50
FIG. 2.9	Recordes de eficiência obtidos em células solares de filmes finos, e seus respectivos detentores (KAZMERSKI, 2006).....	50

FIG. 2.10	Representação esquemática de uma célula solar de CdS/CdTe (SEMICONDUCTORS, 2003).....	51
FIG. 2.11	Posicionamento do substrato em relação à incidência da luz solar. (BC = “Back Contact” – Contato traseiro) adaptado de (ROMEIO, 2006).....	52
FIG. 2.12	Representação esquemática do transporte e recombinação de portadores de carga em heterojunções policristalinas.....	58
FIG. 2.13	Curva I x V de duas células solares diferentes mostrando o efeito da presença de uma barreira no contato; a linha pontilhada refere-se a um contato ôhmico e a linha cheia refere-se a um contato retificador, com a presença do “rollover” (POTLOG, 2003).....	62
FIG. 2.14	Representação esquemática das reações químicas envolvidas na técnica CBD (KOSTOGLU, 2001).....	67
FIG. 2.15	Representação esquemática da câmara de deposição de filmes finos por CSS (PINHEIRO, 2004).....	79
FIG. 3.1	Conjunto dos equipamentos empregados na deposição por CBD.....	85
FIG. 3.2	Destaque para: (a) suportes de Teflon; (b) medidor de pH; e (c) pastilha de agitação magnética.....	85
FIG. 3.3	Visão geral do sistema de deposição por CBD. Destaque para a capela onde é realizado o processo de deposição.....	86
FIG. 3.4	Equipamento inicialmente montado para as deposições por CSS (PINHEIRO, 2004).....	90
FIG. 3.5	Sistema de vácuo do equipamento CSS destacando: (a) bomba de vácuo; (b) armadilha criogênica.....	91

FIG. 3.6	Aquecedores antigos: (a) aquecedor superior refrigerado a ar; (b) aquecedor inferior refrigerado a água, com as lâmpadas posicionadas lado-a-lado.....	91
FIG. 3.7	Aquecedores novos: (a) aquecedores individuais antes de serem montados; (b) aquecedor inferior (com 3 lâmpadas), pronto para ser montado no sistema.....	92
FIG. 3.8	Aquecedor inferior montado, com as mangueiras de conexão de água para a refrigeração e contatos elétricos.....	92
FIG. 3.9	Blocos de grafite utilizados como suporte para a fonte e para o substrato. (a) base; (b) tampa.....	94
FIG. 3.10	Representação esquemática da montagem da placa-fonte e do substrato no interior dos blocos de grafite.....	94
FIG. 3.11	Sistema de deposição por CSS em funcionamento.....	98
FIG. 3.12	Sistema de medida de eficiência das células de CdS/CdTe.....	101
FIG. 3.13	(a) Célula padrão utilizada na calibração do sistema de medida de eficiência; (b) Aparato de fixação das células para medida da eficiência.....	102
FIG. 4.1	Imagens de AFM de filmes de CdS depositados sobre vidro e vidro/TCO, conforme TAB. 4.1.....	107
FIG. 4.2	Imagens de AFM de filmes de CdS depositados sobre vidro com diferentes valores de pH, conforme TAB. 4.1.....	108
FIG. 4.3	Imagem de AFM de filme de CdS depositado sobre vidro com gotejamento da tiouréia, conforme TAB. 4.1.....	109
FIG. 4.4	Imagens de AFM de filmes de CdS depositados sobre vidro/TCO com diferentes formas de introdução da tiouréia, conforme TAB. 4.1.....	109
FIG. 4.5	Espectro de transmitância de filmes de CdS-CBD.....	111

FIG. 4.6	Coeficiente de absorção de filmes de CdS-CBD: obtenção da banda proibida.....	111
FIG. 4.7	Difratograma de raios X de filme de CdS-CBD: Dep. 11, conforme TAB. 4.1.....	112
FIG. 4.8	Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme de CdTe crescido por CSS sobre o CdS para produção das células solares.....	113
FIG. 4.9	Célula produzida com filmes de CdS-CBD da deposição 11.....	114
FIG. 4.10	Curvas I x V (a) e P x V (b) de uma célula solar produzida com filmes de CdS-CBD da deposição 11.....	114
FIG. 4.11	Curvas J xV da célula TU380-3 da TAB. 4.2 obtidas no IME e no NREL.....	118
FIG. 4.12	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de filmes de CdS crescidos conforme parâmetros da TAB. 4.4: a) 660.540.15.0.4; b) 660.540.5.0.3; c) 670.550.5.0.1; d) 670.550.5.2.1.....	124
FIG. 4.13	Imagens obtidas por AFM da superfície de filmes de CdS crescidos conforme parâmetros da TAB. 4.4: a) 660.540.15.0.4; b) 660.540.5.0.3.....	125
FIG. 4.14	Imagens obtidas por AFM da superfície de filmes de CdS crescidos conforme parâmetros da TAB. 4.4: a) 670.550.5.0.1; b) 670.550.5.2.1.....	126
FIG. 4.15	Transmitância de filmes de CdS crescidos conforme parâmetros da TAB. 4.4: a) 660.540.15.0.4; b) 660.540.5.0.3; c) 670.550.5.0.1; d) 670.550.5.2.1..	128
FIG. 4.16	Valor da banda proibida de filmes de CdS crescidos conforme parâmetros da TAB. 4.4: a) 660.540.15.0.4; b) 660.540.5.0.3; c) 670.550.5.0.1; d) 670.550.5.2.1.....	129
FIG. 4.17	Difratogramas de raios X de filmes de CdS-CSS (a) 670.550.5.0.1 e (b) 670.550.5.2.1. h = CdS hexagonal; c = CdS cúbico; s = substrato de SnO ₂	131

- FIG. 4.18 Difractogramas de raios X de filmes de CdS-CSS (a) 660.540.5.0.3 e (b) 660.540.5.2.2. h = CdS hexagonal; c = CdS cúbico; s = substrato de SnO₂..... 132
- FIG. 4.19 Difractogramas de raios X de filmes de CdS-CSS (a) 650.530.5.0.2 e (b) 650.530.5.2.3. h = CdS hexagonal; c = CdS cúbico; s = substrato de SnO₂..... 133
- FIG. 4.20 Difractogramas de raios X de filmes de CdS-CSS (a) 660.540.15.0.4 e (b) 660.540.15.0.7. h = CdS hexagonal; c = CdS cúbico; s = substrato de SnO₂... 134
- FIG. 4.21 Perfil de espessura da célula formada com o CdS 660.540.15.0.4 no substrato da Flexitec..... 135
- FIG. 4.22 Curvas I x V de células solares fabricadas no sistema CSS com a estrutura substrato/TCO/CdS-CSS/CdTe/ouro: a) e c) TCO do NREL; b) e d) TCO da Flexitec. Filmes de CdS depositados conforme TAB. 4.4. V_{OC} - tensão de circuito aberto; J_{SC} - densidade de corrente de curto circuito; A - área; P_{max} - potência máxima; FF - fator de preenchimento; η - eficiência..... 138

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1	Propriedades de alguns materiais usados como TCO.....	66
TAB. 2.2	Rugosidade obtida por AFM de filmes de CdS, tratados e não tratados, depositados por CSS e CBD em substratos de SnO ₂ /Si.....	82
TAB. 3.1	Parâmetros utilizados para deposição de filmes de CdS por CBD.....	88
TAB. 3.2	Parâmetros de deposição de filmes de CdS crescidos pela técnica CSS.....	98
TAB. 4.1	Espessura de filmes de CdS-CBD crescidos a 90 °C. F = tiouréia introduzida em 4 frações; G = tiouréia introduzida por gotejamento; 1X = tiouréia introduzida de uma só vez; VB = Volume Base dos reagentes na solução.....	104
TAB. 4.2	Parâmetros fotovoltaicos de células vidro/TCO/CdS-CBD/CdTe/Au fabricadas no LFF/IME com o filme de CdS da deposição 11. J _{SC} = densidade de corrente de curto-circuito; V _{OC} = tensão de circuito aberto; FF = fator de preenchimento; A = área; η = eficiência.....	117
TAB. 4.3	Parâmetros fotovoltaicos, medidos no NREL, de células semi-prontas vidro/TCO/CdS-CBD/CdTe fabricadas com o filme de CdS da deposição 11 e finalizadas no NREL. J _{SC} = densidade de corrente de curto-circuito; V _{OC} = tensão de circuito aberto; FF = fator de preenchimento; η = eficiência.....	117
TAB. 4.4	Parâmetros fotovoltaicos, medidos no NREL, de células vidro/TCO/CdS-CBD/CdTe do NREL e finalizadas no NREL na mesma fornada das células do IME. J _{SC} = densidade de corrente de curto-circuito; V _{OC} = tensão de circuito aberto; FF = fator de preenchimento; A = área; η = eficiência.....	118

TAB. 4.5	Espessura e taxa de deposição de filmes de CdS-CSS depositados sobre contatos transparentes de SnO ₂ :F (Flexitec). A distância fonte-substrato foi mantida em 2 mm.....	121
TAB. 4.6	Taxas de deposição prevista e real em função da pressão e das temperaturas da fonte e do substrato.....	122
TAB. 4.7	Parâmetros fotovoltaicos de células vidro/TCO/CdS-CSS/CdTe/Au. CdTe sem oxigênio e CdS 660.540.15.0.4.....	139
TAB. 4.8	Parâmetros fotovoltaicos de células vidro/TCO/CdS-CSS/CdTe/Au. CdTe sem oxigênio e CdS 660.540.5.2.1.....	140
TAB. 4.9	Parâmetros fotovoltaicos de células vidro/TCO/CdS-CSS/CdTe/Au. CdTe com oxigênio e CdS 660.540.5.2.1.....	140
TAB. 4.10	Parâmetros fotovoltaicos de células vidro/TCO/CdS-CSS/CdTe/Au. CdTe com oxigênio e CdS 660.540.15.0.4.....	141

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

A	-	fator de idealidade do diodo
Γ_D	-	taxa de deposição por difusão
ΔG	-	variação de energia livre
D	-	coeficiente de difusão
E	-	campo elétrico
E_g	-	banda proibida
F	-	fluxo de material
h	-	distância fonte-substrato
I_m	-	corrente máxima
IR	-	Infravermelho
I_s	-	corrente de saturação
I_{SC}	-	corrente de curto circuito
J	-	densidade de corrente
J_D	-	densidade de corrente do diodo
J_L	-	densidade de corrente fotogerada
J_{SC}	-	densidade de corrente de curto circuito
M	-	massa molecular
MEK	-	metiletilcetona
N	-	densidade de estados
NP	-	nitro-fosfórico
N_A	-	número de Avogadro
P_{inc}	-	potência dos fótons incidentes
P_m	-	potência máxima
q	-	carga do elétron
R_p	-	resistência em paralelo
rpm	-	rotações por minuto
R_q	-	rugosidade média quadrática
R_s	-	resistência em série

T	-	temperatura
UV	-	ultravioleta
V	-	tensão
VB	-	volume base
VIS	-	visível
V_m	-	tensão máxima
V_{OC}	-	tensão em circuito aberto
W_p	-	Watt-pico

SÍMBOLOS

α	-	coeficiente de absorção
η	-	eficiência solar
λ	-	comprimento de onda
k	-	constante de Boltzmann
v	-	velocidade dos portadores
ρ	-	densidade
R	-	constante dos gases
σ	-	diâmetro molecular de colisão
τ	-	tempo de vida dos portadores minoritários
ϕ	-	função trabalho

LISTA DE SIGLAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
AM	Massa de ar (air mass)
APCSS	Sublimação em Espaço Reduzido à Pressão Atmosférica
BC	Contato Traseiro
CBD	Deposição por Banho Químico
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CIGS	Seleneto de gálio cobre e índio
CIS	Disseleneto de cobre e índio
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CRESESB	Centro de Referência para Energia Solar e Eólica Sérgio de Salvo Brito
CSS	Sublimação em Espaço Reduzido
CTO	Estanato de Cádmiio
DRX	Difração de raios X
ELETROBRÁS	Centrais Elétricas Brasileiras S. A.
FF	Fator de Preenchimento
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
IMBEL/FMCE	Indústria de Material Bélico do Brasil / Fábrica de Material de Comunicações e Eletrônica
IME	Instituto Militar de Engenharia
ITO	Óxido de Índio-Estanho
JCPDS	Joint Commitee for Powder Diffraction Standard
LFF/IME	Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia
LPCVD	Deposição Química a Vapor em Baixas Pressões
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOCVD	Deposição Química a Vapor de Organometálicos
NREL	National Renewable Energy Laboratory
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S. A.
PRODEEM	Programa de Desenvolvimento de Estados e Municípios

PUC-RJ	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
PVC	Poli Cloreto de Vinila
TCO	Óxido Transparente Condutivo
TELEBRAS	Telecomunicações Brasileiras S. A.

RESUMO

Na última década, aumentou o interesse em novas formas de produção de energia elétrica baseadas em fontes limpas e renováveis, motivado pelo impacto ambiental causado pela queima dos combustíveis fósseis e de sua previsível escassez. Dentre todas as fontes limpas de energia renovável, a energia solar é uma das mais promissoras devido a sua disponibilidade e abundância. Vários materiais podem ser usados na fabricação de células solares. Dentre eles, a junção CdS/CdTe surge como uma alternativa promissora. Nestas células, o CdS funciona como janela ótica, permitindo que a energia luminosa que nela incide alcance a camada seguinte, que é o filme absorvedor de CdTe. Para atingir o desempenho necessário, o filme de CdS deve ser bem fino, para garantir que a maior parte da luz incidente atravesse a junção fotovoltaica promovendo uma alta fotocorrente. Ao mesmo tempo, este filme tem que ser contínuo, para evitar curto-circuito na célula.

Este trabalho compara duas técnicas de deposição de filmes de CdS: banho químico (CBD), freqüentemente usada nas células CdS/CdTe de alta eficiência, e sublimação em espaço reduzido (CSS). Como a camada de CdTe é, em geral, crescida pela técnica CSS, o objetivo da comparação é verificar a vantagem de se fabricar toda a junção dentro de um único sistema, o que seria adequado em um processo industrial em linha, de baixo custo.

A influência dos parâmetros de deposição CBD - temperatura, tempo de deposição, concentração dos reagentes, pH da solução - nas propriedades dos filmes foi investigada. Os resultados mostraram que a espessura dos filmes CdS-CBD, que nesta técnica ficou limitada a 100 nm, foi afetada somente pela temperatura e pela concentração de reagentes na solução. Filmes com transmitâncias na faixa de 85-90%, no visível, foram obtidos. No processo CSS, foram investigados os efeitos das temperaturas da fonte e do substrato, da pressão e da atmosfera de deposição nas propriedades dos filmes. Os resultados mostraram que os filmes CdS-CSS possuem grãos bem maiores que os observados em filmes CdS-CBD. A espessura pôde ser controlada na faixa de 100 a 300 nm, tendo sido fortemente influenciada pelas temperaturas da fonte e do substrato, assim como pela pressão. A transmitância dos filmes CdS-CSS também ficou em torno de 80-90% e o valor da banda proibida foi de 2,43 eV, inferior ao valor de 2,50 eV encontrado para os filmes depositados por CBD. As células fabricadas com os filmes obtidos pelas duas técnicas apresentaram eficiências semelhantes, cujo maior valor foi 5 %. As curvas J x V das células iluminadas indicaram a presença de altas resistências em série e baixas resistências em paralelo, o que explica o baixo valor de eficiência alcançado. No entanto, o fato de os filmes CdS-CSS apresentarem propriedades semelhantes às dos filmes CdS-CBD, assim como proporcionarem dispositivos de mesma eficiência, mostra a vantagem de se crescer a junção CdS/CdTe no sistema CSS. Este é um importante passo para projetar a fabricação de todo o dispositivo no sistema CSS, sem quebra de vácuo, o que minimizaria os custos em uma linha de produção.

ABSTRACT

The interest in new forms of energy generation based on clean and renewable sources has increased in the last decade, mainly motivated by the environmental impact caused by the fossil fuels burning and its probable scarcity. Amongst all the renewable energy clean sources, the solar energy is one of the most promising due to its availability and abundance. Several materials can be used in solar cells production. Among them, the CdS/CdTe junction appears as a promising alternative. In these cells, the CdS acts as a window layer, allowing that the incident light reaches the following CdTe absorber layer. To obtain high performances, the CdS film must be very thin, to guarantee that most of the incident light crosses the photovoltaic junction promoting high photocurrent. Also, this film must be continuous, to prevent short circuit in the cell.

This work compares two CdS deposition techniques: chemical bath deposition (CBD), which usually gives high efficiency cells, and close spaced sublimation (CSS). Since CdTe layer is grown in most devices by CSS technique, this work also evaluates advantage of depositing the whole junction inside the CSS system; this would meet the requirements for a low cost, in-line industrial process.

The influence of CBD deposition parameters - temperature, deposition time, reactants concentration, pH of the solution - on the properties of the films was investigated. The results showed that the thickness of the CdS-CBD films was limited at 100nm and was affected only by the temperature and the reactants concentration in the solution. Films with transmittance of 85-90% were obtained in the visible range. In CSS process, the effects of the source and substrate temperatures, pressure, and deposition atmosphere on the properties of the films were investigated. The results showed that grain size in CdS-CSS films is bigger than in CdS-CBD films. The thickness was controlled in the 100-300 nm range, being strongly influenced by the source and substrate temperatures, as well as by the pressure. The transmittance of the CdS-CSS films was also in the 80-90% range, and the value of the bandgap was 2.43 eV, lower than the value of 2.50 eV found for CdS-CBD films. The solar cells produced with both the films had similar efficiencies, whose highest value was 5%. The JxV curves of the illuminated cells indicated the presence of high-series and low-parallel resistances, that explains the low value of the efficiency. However, the fact that CdS-CSS and CdS-CBD films had similar properties and led to devices with comparable efficiencies shows that it is advantageous to grow the CdS/CdTe junction in CSS systems. This is an important step to design an all-CSS processing of CdS/CdTe thin-film solar cells, without interruption of the vacuum process, which would minimize the costs in a production line.

1 INTRODUÇÃO

1.1 BREVE HISTÓRICO

O efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez no ano de 1839. O responsável por esta descoberta foi o físico experimental francês Edmund Becquerel (BECQUEREL, 1839). Ele expôs à luz dois eletrodos de prata imersos em um eletrólito e observou uma corrente elétrica.

Pouco mais de três décadas após a descoberta de Becquerel, em 1873, o efeito fotovoltaico em um material semicondutor (selênio) foi descoberto por Willoughby Smith. Entretanto, a primeira célula solar só foi construída quatro anos mais tarde por W. G. Adams e R. E. Day. Ela era formada por dois eletrodos de selênio. Nesta época, os primeiros passos para o aproveitamento da energia solar já estavam sendo dados. Porém, as eficiências alcançadas nos sistemas pesquisados até então eram muito baixas (cerca de 1%). O desenvolvimento das células solares somente foi possível com uma maior compreensão dos conceitos dos semicondutores, o que só veio a ocorrer no século seguinte, em 1947, com a descoberta dos transistores, por Shockley, Bardeen e Brattain.

Os anos seguintes foram marcados pelo início de uma intensa atividade na tecnologia de células solares. Em 1951, o desenvolvimento da junção p-n permitiu a produção de uma célula, partindo-se de um único cristal de germânio. Em maio de 1954, foi confeccionada a primeira célula solar de silício monocristalino por Pearson, Fuller e Chapin, do Bell Laboratory (CHAPIN, 1954). Os autores registraram a patente desta célula que possuía uma eficiência de 4,5%. A FIG. 1.1 mostra, além de um extrato desta patente, fotos históricas do primeiro módulo solar e de uma anotação extraída dos documentos de projeto do laboratório, onde Fuller sugere a Chapin um modelo para montagem da célula solar. Neste mesmo ano, Welker descobriu o efeito fotovoltaico no arseneto de gálio, e Reynolds e Leies descobriram este mesmo efeito em sulfeto de cádmio.

Em 1956 foram realizadas as primeiras aplicações terrestres da conversão fotovoltaica (luzes de flash, bóias de navegação, telecomunicações). Dois anos depois surgiram as

primeiras aplicações espaciais, nos satélites VANGUARD-1 e EXPLORER-6, na nave espacial NIMBUS (1964), no observatório ORBITING (1966) e no satélite OVI-13 (1968).

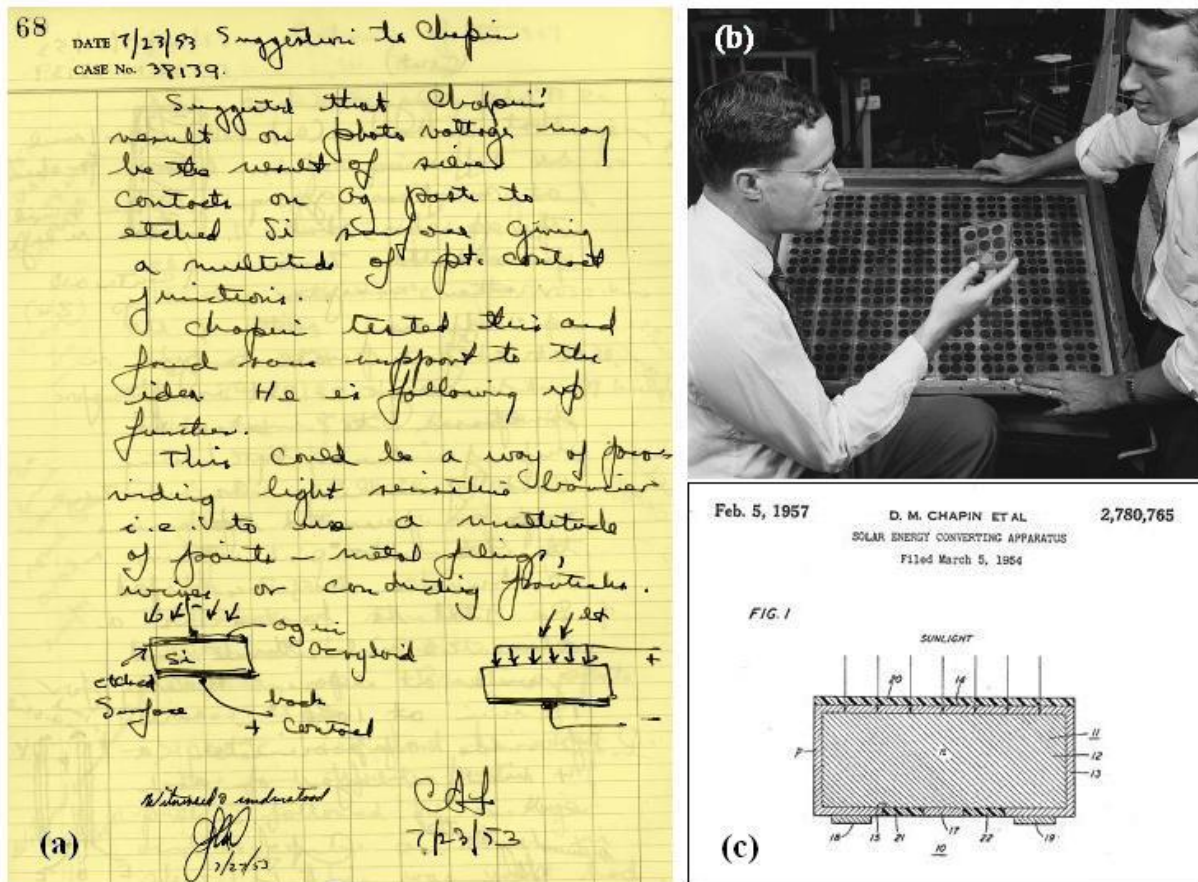


FIG. 1.1: (a) Anotações de Fuller para Chapin sugerindo um modelo para as células solares (KAZMERSKI, 2006); (b) Foto do primeiro módulo solar do Bell Laboratory (KAZMERSKI, 2006); (c) Extrato da patente da primeira célula solar, registrada em 1954 por D. M. Chapin e colaboradores, do Bell Laboratories (BRITO, 2005).

Ao longo dos anos, com a evolução da tecnologia, a eficiência das células solares foi aumentando consideravelmente, tendo atingido o valor de 10% em 1959 (BRITO, 2005). Nesta época, o preço das células solares era exorbitante. A primeira célula solar comercial custou US\$ 25,00 e produzia 14 mW (US\$ 1.785,71/Watt) (BRITO, 2005). A sua utilização era apenas em aplicações específicas e de alto valor agregado, como por exemplo, para gerar energia elétrica em satélites.

Este quadro sofreu uma forte mudança a partir de 1973, com a chamada “crise do petróleo”. Esta época foi marcada por uma acentuada alta no preço do barril de petróleo, impulsionada pelos países membros da Organização dos Países Exportadores de Petróleo

(OPEP), gerando uma crise mundial. Isto fez com que surgisse a necessidade de que fossem incrementadas as pesquisas em produção de energia não baseadas nos combustíveis fósseis, facilitando-lhe o desenvolvimento. Assim, tanto órgãos públicos como privados foram motivados a realizar altos investimentos em projetos e institutos de tecnologias solares.

Até aquele momento, o principal empecilho à utilização generalizada de células e de painéis solares na produção de eletricidade era o custo. Assim, o maior desafio do momento passou a ser a redução dos custos operacionais. Esta meta passou a ser parte integrante dos trabalhos e pesquisas nesta área, de forma a popularizar o uso desta energia. Alguns exemplos de processos tecnológicos que tiveram origem neste período pós-choque petrolífero são a produção de silício policristalino (mais barato que o silício monocristalino) e a utilização de métodos de processamento de células mais baratos, tais como o uso da serigrafia em lugar da evaporação para a colocação dos contatos, entre outros.

No período de 1981-1983 foram instalados, de forma experimental, sistemas de eletrificação de edifícios, produção de água potável etc. Neste momento, a produção mundial fotovoltaica já ultrapassava os 9,3 MW. Entretanto, a tecnologia solar demorou muito para apresentar uma relação custo/eficiência atrativa em comparação à da energia gerada por combustíveis fósseis, o que levou a uma desaceleração no interesse por esta tecnologia. Além disso, a descoberta de novos campos de petróleo ao redor do mundo, permitindo adiar em alguns anos a data prevista para o esgotamento das reservas petrolíferas, e a construção de centrais nucleares também contribuíram para que o fervor das pesquisas e da produção de energia solar caísse em uma relativa discricção durante os anos oitenta.

Na última década, a energia solar voltou a ter um novo destaque no cenário internacional. Agora, o impacto ambiental causado pela utilização desenfreada do petróleo e as conseqüentes mudanças climáticas associadas à emissão de gases poluentes, provenientes da queima dos combustíveis fósseis, provocaram uma nova percepção, por parte da população e dos governantes, acerca da utilização destes recursos energéticos. Além disso, mais uma vez passou a ser considerada a limitação das reservas dos combustíveis fósseis. Estes dois fatores contribuíram para a retomada do interesse em novas formas de produção de energia elétrica baseadas em fontes limpas e renováveis, entre elas a energia solar.

O prazo para o esgotamento das reservas mundiais de petróleo ainda é muito incerto. Segundo a United States Geological Survey, em estudos realizados entre 1997 e 2000, as reservas mundiais já identificadas de petróleo ainda devem durar cerca de 50 anos. Corroborando com estes dados, as pesquisas realizadas pelo Grupo Shell e pela Agência

Internacional de Energia mostraram que é muito improvável acontecer a escassez de petróleo antes de 2025. Este prazo pode ser estendido até 2040 devido à melhoria de desempenho dos veículos e máquinas à combustão (IEA, 2008). Entretanto, uma única coisa certa e de consenso mundial é que “a escassez irá ocorrer”.

1.2 ENERGIA FOTOVOLTAICA NO BRASIL

No Brasil, a energia fotovoltaica começou a ser explorada por volta de 1978. Foi neste ano que a Telebrás importou a tecnologia solar para eletrificar uma de suas estações retransmissoras no interior de Goiás. Nessa mesma época, os sinalizadores e bóias da Marinha também foram eletrificados por um sistema semelhante. A partir de 1980, com a criação da Heliodinâmica, o Brasil não só passou a produzir células e painéis solares de silício cristalino, como também começou a exportar células para países como Índia, Canadá, Alemanha e Estados Unidos. Um dos projetos pioneiros da Heliodinâmica foi a criação de um sistema fotovoltaico de bombeamento de água, implantado em Caicó, no Rio Grande do Norte, em 1981. Os agricultores no sertão passaram a dispor de água o ano todo para a lavoura. Este sistema, mesmo que de forma lenta, foi sendo levado a outras localidades do Nordeste e até mesmo à Ilha de Marajó, onde, além de irrigar a terra, abastece bebedouros para o consumo do gado (HELIODINÂMICA, 2008).

No Pantanal, muitas fazendas estão equipadas com módulos solares que alimentam televisores e sistemas de radiocomunicação, refrigeração, iluminação e recepção de sinais via satélite por antenas parabólicas. É uma opção bem mais barata do que fazer chegar até lá a rede elétrica, ou mesmo fornecer energia com um gerador a diesel.

O Exército Brasileiro também entrou na era da energia solar a partir de 1988, quando equipou, com energia fotovoltaica, dois pelotões na Amazônia no projeto de ocupação militar das fronteiras, conhecido como “Calha Norte”. Os sistemas suprem os acampamentos com energia elétrica para iluminação externa de emergência, refrigeradores, radiocomunicação e recepção de televisão via satélite. Para o Exército Brasileiro, a energia solar representa uma forma alternativa de viabilizar não só a ocupação de regiões inóspitas no norte do país, bem como as operações militares. Nestas situações, existe a necessidade de se alimentar

equipamentos modernos, os quais nem sempre podem ser conectados à rede de distribuição ou mesmo a geradores, devido ao alto grau de sigilo de algumas operações.

O maior programa de eletrificação rural dos países em desenvolvimento, fazendo uso somente de fontes renováveis de energia - em especial, a solar - foi desenvolvido no Brasil (GALDINO, 2003). Instituído em dezembro 1994, pelo Ministério das Minas e Energia e pela Eletrobrás, o Programa de Desenvolvimento de Estados e Municípios (PRODEEM) levou energia elétrica às comunidades rurais situadas em localidades cujo suprimento por energia elétrica convencional era inviável devido ao elevado custo das extensões das redes elétricas e ao baixo consumo dessas populações. Como resultado, 8.700 sistemas fotovoltaicos - distribuídos entre iluminação pública, bombeamento d'água e domésticos - foram instalados em todo o território nacional, totalizando 5,2 MW de potência instalada (Informe CRESESB, no.7, 2002). Vale também destacar um outro programa de menor porte, o Projeto Ribeirinhas, concebido em dezembro 2000, especialmente voltado para atendimento a residentes nas proximidades de rios no Estado do Amazonas. Também neste programa, a energia solar mostrou ser a forma mais adequada de assegurar energia elétrica à população através de tecnologias alternativas que utilizavam recursos disponíveis localmente. Entretanto, todo este investimento ainda está muito abaixo do aplicado por países desenvolvidos.

1.3 MOTIVAÇÃO

As pesquisas atuais na busca por fontes limpas de energia para solucionar a futura escassez de petróleo, bem como para minorar os impactos ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis, têm sido a principal motivação para este tipo de trabalho.

Dentre todas as fontes de energia renováveis, a energia solar é uma das mais promissoras devido à sua disponibilidade e abundância. A energia proveniente do Sol corresponde a 10.000 vezes a demanda de energia global atual. A temperatura da superfície solar pode chegar a aproximadamente 6.000 °C, o que permite que o Sol forneça, a cada segundo, uma energia equivalente a 1 kJ/m² na superfície terrestre (HINRICHS, 2003).

Boa parte da energia que incide sobre a Terra é espalhada ou absorvida ao chegar à atmosfera terrestre, provocando, mesmo em um dia claro, uma perda de energia que alcança a

superfície da Terra de aproximadamente 30% do seu valor nominal. Esta intensidade depende da região do planeta e também da condição do tempo e do horário do dia.

Para que se possa ter uma idéia do que representa esta energia, considerando a milionésima parte da energia média recebida pelo Brasil durante um ano (aproximadamente 15 trilhões de MW) isto representaria um suprimento de energia equivalente a 54% do petróleo nacional ou a 2 vezes a energia obtida com o carvão mineral ou ainda a 4 vezes a energia gerada no mesmo período por uma usina hidrelétrica (VIVAVIVER, 2008).

A energia solar é incomparável a qualquer outro sistema de energia convencional por tratar-se de uma fonte abundante, gratuita, inesgotável e que não agride o meio ambiente. Para cada 1 m² de coletor solar instalado, evita-se a inundação de 56 m² de terras férteis, na construção de novas usinas hidrelétricas, ou economiza-se 55 kg de GLP/ano ou 66 litros de diesel/ano ou 215 Kg de lenha/ano (HELIOSSOL, 2008). Uma área de cerca de 259 km² coberta por células fotovoltaicas pode produzir a metade da demanda de pico de energia elétrica necessária para abastecer o estado da Califórnia, ou seja, 25.000 MW de energia (McCABE, 2001).

Existem três tecnologias diferentes de captura da energia solar: solar-térmica, usando energia solar para aquecimento; solar-fotovoltaica, que é a geração de eletricidade pela luz solar; e a solar-passiva, que envolve o aquecimento de ambientes pelo design consciente de suas construções.

As células e módulos fotovoltaicos têm como principais vantagens o fato de possuírem uma longa vida útil, serem resistentes a condições climáticas extremas, não possuírem peças móveis, o que exige pouca manutenção (só a limpeza do painel) e permitirem aumentar a potência instalada por incorporação de novos módulos. Estas células são constituídas por pequenas lâminas delgadas feitas de um material semicondutor como, por exemplo, o silício (Si). Quando estas células são expostas à luz solar, pares elétrons-buraco são gerados no semicondutor gerando corrente elétrica.

“A Honda Motor anunciou na segunda-feira que planeja começar a produção em massa de células solares em 2007, de olho na crescente demanda por fontes de energia renováveis. A terceira maior montadora do Japão informou em comunicado que vai construir uma nova fábrica de células solares no local onde há uma fábrica de automóveis, em Kumamoto. A companhia quer gerar vendas anuais de 40 milhões a 70 milhões de dólares com células solares assim que a produção da fábrica atingir capacidade total de 27,5 MW, suficiente para abastecer 8 mil casas. A Honda competirá com grandes fabricantes de células solares como

Kyocera Corp., Sharp Corp. e Mitsubishi Electric Corp. Uma porta-voz da Honda não informou quando a fábrica atingirá capacidade total e não revelou o tamanho do investimento que a companhia está fazendo. Segundo o diário econômico Nihon Keizai, o valor é um pouco menos que 80 milhões de dólares. A companhia informou que suas células fotovoltaicas serão fabricadas com materiais que não incluem o silício, o que faz com que elas consumam metade da energia e gerem um volume de gás carbônico 50% menor durante sua produção, quando comparado com células solares convencionais produzidas com silício. A Honda pretende vender as células fotovoltaicas para uso em residências e indústrias. A empresa está focando o mercado japonês inicialmente (TÓQUIO - Agência Reuters, Seg., 19 Dez 2005)'' .

A reportagem acima ilustra bem a tendência mundial para este início de século. Esta fábrica foi inaugurada em 12 de novembro de 2007 com a produção de painéis solares de filmes finos de seleneto de cobre-índio-gálio (CIGS). A planta possui uma capacidade máxima de produção de 27,5 MW/ano, conforme noticiado (FIG. 1.2). Ela produz painéis de 115 W e 125 W, ambos com tamanho de 1,40 m x 0,80 m. O preço de venda de cada um destes painéis, no Japão, em dezembro de 2007, era de US\$ 458,00 e US\$ 529,00, respectivamente (THEIREARTH, 2007) (HONDA, 2007). Em 24 de outubro de 2008, a empresa passou a comercializar, fora do Japão, painéis solares produzidos com a técnica de filmes finos (HONDA, 2008).

O preço da eletricidade gerada por sistemas fotovoltaicos ainda é alto na maioria das aplicações. Por isso, as pesquisas hoje estão voltadas para melhorar a eficiência das células solares, de forma que a energia fotovoltaica se torne cada vez mais competitiva em relação à energia gerada por combustíveis fósseis. Ela também ainda é mais cara do que a proveniente de usinas nucleares ou hidroelétricas (SHAYANI, 2006). Na primeira grande crise do petróleo, no começo da década de 70, a energia fotovoltaica custava, nos Estados Unidos, US\$ 60,00/kWh. Hoje, com os avanços tecnológicos e o aumento da produção, ela está custando cerca de US\$ 0,30/kWh. Apesar de baixo, este valor ainda é cinco vezes superior ao das formas de energia convencionais. A redução deste preço foi uma consequência direta do grande avanço registrado desde os anos 50, quando a eficiência das primeiras células solares girava em torno de 1 a 2%, até hoje, quando sistemas atuais já são capazes de converter acima de 14% como é o caso dos módulos de silício (JESTER, 2007) (Q-CELLS, 2009). Os processos de fabricação de módulos solares também evoluíram, contribuindo para a queda do preço e para a disseminação da tecnologia.



FIG. 1.2: Fábrica da Honda e seus módulos de CIGS (HONDA, 2007) (HONDA, 2008).

A costa americana possui hoje mais de 11.000 sinalizadores marítimos alimentados por energia fotovoltaica. No caso destes sinalizadores, a principal vantagem está na sua manutenção. Antes das células solares, eram substituídos aproximadamente 200 kg de baterias por ano. Com a utilização das células solares é suficiente trocar apenas 30 kg de bateria a cada cinco anos (ARAUJO, 2004).

Hoje já existem, inclusive no Brasil, estações retransmissoras das redes de telecomunicações em locais isolados, e de difícil acesso, dotadas de células solares, para a produção da eletricidade necessária ao seu funcionamento. Esta é uma solução economicamente mais viável do que estender até lá a linha de uma rede elétrica.

Outro setor no qual a geração de eletricidade por meio da tecnologia fotovoltaica já é economicamente viável é o da eletrificação rural e remota, onde o pequeno consumo local e a distância da rede elétrica contribuem para tornar esta tecnologia mais adequada e competitiva em diversos países. Na Índia, um projeto levou energia elétrica fotovoltaica a 700 vilarejos distantes de grandes centros, o que permitiu aos povoados terem acesso a televisão comunitária, bombeamento de água, iluminação pública e postos telefônicos. No setor de aplicação remota a energia produzida não é conectada à rede (off grid), fazendo que seja necessário o seu armazenamento, para posterior consumo.

O segmento do mercado fotovoltaico que apresenta o maior crescimento nos últimos 10 anos é o de geração distribuída, com os módulos conectados à rede elétrica (grid connected), onde cada usuário, possuidor de módulos fotovoltaicos, “vende” o excedente de energia elétrica produzida à concessionária local. Embora a energia gerada por estes sistemas ainda não seja competitiva, vários países já adotaram esta tecnologia nos grandes centros urbanos, motivados pela necessidade de atender a demanda crescente de energia projetada para as próximas décadas de forma segura e sustentável, além de contarem com apoio governamental, feito por intermédio de legislações pertinentes ao tema. Japão, Estados Unidos, Espanha e Alemanha são os maiores exemplos de países com legislação e regulamentação unicamente voltadas para incentivar este setor. Estes países são também os maiores mercados para energia fotovoltaica. De 1999 a 2007, a produção de módulos fotovoltaicos saltou de 201 para 4279 MWp, mostrando que a energia solar é uma alternativa real (PREVIEW, 2008).

A idéia que move as pesquisas e as aplicações da energia fotovoltaica não é substituir toda fonte de energia do mundo pela solar. Mesmo assim, os pesquisadores com olhos no futuro divisam, por exemplo, grandes usinas fotovoltaicas instaladas em regiões desérticas com grande insolação, sendo que a estocagem desta eletricidade seria feita a partir da produção de hidrogênio por eletrólise.

1.4 POSICIONAMENTO DO TRABALHO

Vários tipos de materiais podem ser usados na fabricação de células solares. O silício, já citado anteriormente, é um dos materiais mais abundantes na natureza e mais empregado nesta fabricação. Além disto, as células de silício possuem alta eficiência. Já foram produzidas, em laboratório, células solares de silício monocristalino com rendimento de 24,7% (KAZMERSKI, 1999). O processo de fabricação assemelha-se ao da fabricação de diodos e de outros componentes eletrônicos (transistores e circuitos integrados). Entretanto, as células solares de silício, para ter uma alta eficiência, necessitam de uma tecnologia muito complexa de fabricação como, por exemplo, processos especiais de texturização da superfície para reduzir a refletividade, ou a criação de campos elétricos na parte de trás da célula para reduzir a recombinação (BRITO, 2005). As células solares também podem ser fabricadas com arseneto de gálio. Estas são mais caras que as de silício, entretanto têm maior eficiência.

Além das células cristalinas citadas anteriormente, existem as de filme fino, como, por exemplo, as células de silício amorfo, que foram fabricadas primeiramente em 1976 (CARLSON, 1976). Mais recentemente, as heterojunções de filme fino de sulfeto de cádmio com telureto de cádmio (CdS/CdTe) e com CIGS também foram implementadas comercialmente.

A maior produtora mundial de módulos fotovoltaicos de CdS/CdTe é a First Solar, com fábricas nos Estados Unidos, Malásia e Alemanha. Juntas elas têm uma capacidade de produção de 735 MWp/ano. Devido à grande escala de produção e às inovações tecnológicas - dentre elas, o processo mais rápido de produção de um módulo na indústria fotovoltaica - a First Solar tem hoje o custo de produção mais barato do mundo: US\$ 1,08/Wp.

Apesar de todo este avanço, as células de CdS/CdTe enfrentam um grande desafio que é o de entrar em um mercado dominado pelo silício. Vários são os argumentos apresentados para justificar esta dificuldade. Um deles está relacionado ao uso do cádmio, um metal pesado e tóxico (cancerígeno) (FTHENAKIS, 2003). Entretanto, para oferecer risco à saúde, o cádmio deveria ser absorvido via oral ou inalado, aumentando assim a absorção pelo organismo. Desta forma, os módulos produzidos apresentam um risco baixo devido ao fato de o Cd estar na forma de um composto, o qual está protegido entre duas placas de vidro, além de, à pressão atmosférica e à temperatura ambiente, a chance de os vapores de compostos de Cd escaparem é pequena. Assim sendo, baseadas na falta de sustentação do argumento dos riscos para a saúde, as indústrias têm investido muito em pesquisa e divulgação de dados relativos às quantidades de cádmio constantes do módulo solar e também as eventualmente emitidas e manuseadas durante a fabricação dos módulos. Os resultados mostram que as quantidades de cádmio são muito pequenas para produzir algum perigo para o ser humano (FTHENAKIS, 2003). A espessura dos filmes de CdS/CdTe é muito pequena, o que implica em uma quantidade de material ativo menor ainda. A estimativa é de que se 10% da energia mundial fosse obtida através de células de filmes finos de CdS/CdTe, apenas 10% do cádmio usado no mundo estaria nestas células (SEMICONDUCTORS, 2003). A empresa alemã Antec Solar possui uma fábrica cuja produção é de 10 MWp por ano, onde são necessários cerca de 3 toneladas de cádmio, o que fica muito aquém da atual produção mundial de cádmio livre, que é de 20.000 toneladas por ano (POTTER, 2000).

Desde a década de 50, o CdTe é citado como um material promissor para a fabricação de células solares (LOFERSKI, 1956). Este semicondutor tem despertado interesse para aplicações fotovoltaicas devido ao valor da banda proibida, cerca de 1,5 eV a 27 °C (LEE,

1994), o que é considerado próximo do ideal para este tipo de aplicação. Um outro fator de interesse é que o CdTe é um material de banda direta, o que leva a um alto coeficiente de absorção, $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ para $\lambda < 850 \text{ nm}$ (RAKSHANI, 1997). Isto significa que um filme fino de CdTe com espessura de apenas 1 μm pode absorver quase 90% da luz incidente. Para se obter os mesmos valores de absorção, o silício, que apresenta uma banda de energia indireta, necessita de uma espessura mínima de 100 μm . Assim sendo, uma célula solar pode ser confeccionada com um filme fino de CdTe com espessura entre 1 e 3 μm (FEREKIDES, 1994).

O CdS, que é o semiconductor tipo n, é utilizado na célula com uma espessura da ordem de 100 nm (BIRKMIRE, 1997). Esta espessura é realmente importante, já que a camada de CdS deve possuir uma alta transmitância ótica. Entretanto, apesar de fina, a camada de CdS tem que ser contínua e uniforme para evitar possível curto circuito. O CdS possui uma banda proibida relativamente grande, cerca de 2,42 eV à temperatura ambiente. Com isto, este material é transparente aos comprimentos de onda maiores que 515 nm. Isto faz com que o CdS se comporte como uma “janela” na célula.

A proposta de se utilizar o CdS como semiconductor do tipo n da célula de CdTe surgiu após o insucesso da configuração CdTe/Cu_{2-x}Te. Esta célula, que consistia em um filme de CdTe tipo n, crescido quimicamente, com uma fina camada de Cu_{2-x}Te sobre sua superfície, foi apresentada por Cusano (CUSANO, 1963) e teve eficiência próxima de 6% (BASOL, 1990). Entretanto, devido ao fato de a camada de Cu_{2-x}Te possuir uma baixa estabilidade, foi pesquisada uma nova configuração CdS/CdTe que surgiu como uma alternativa promissora. A primeira célula solar baseada nesta heterojunção foi fabricada por Adirovic (ADIROVIC, 1971). A primeira célula de CdS/CdTe com eficiência significativa (cerca de 5%) foi construída por Bonnet e Rabenhorst (BONNET, 1972). A primeira célula CdS/CdTe de alta eficiência, fabricada pela técnica CSS, foi reportada por Tyan e Perez-Albuerne, da Kodak (TYAN, 1982). Posteriormente, células CdS/CdTe preparadas pela técnica CSS com eficiência de 10,5% e 15,8% foram reportadas por Chu, em 1987 (CHU, 1987) e em 1991 (CHU, 1991), respectivamente.

As propriedades da camada de CdS são dependentes do método de deposição. Dentre os diversos processos de deposição, dois em especial merecem destaque neste trabalho: deposição por banho químico (CBD) e sublimação em espaço reduzido (CSS).

A deposição do CdS por CBD ocorre em uma solução aquosa contendo íons de cádmio e de enxofre. Uma vantagem desta técnica é a presença natural do oxigênio no ambiente de

deposição, o que permite que o mesmo difunda para o interior do filme, melhorando suas propriedades (YAN, 2001).

A deposição do CdS por CSS ocorre pela sublimação do material a partir de uma fonte separada do substrato por uma distância da ordem de milímetros. A deposição é geralmente conduzida em baixo vácuo ou em pressões próximas à atmosférica. Além disso, altas taxas de deposição são possíveis de serem obtidas devido à pequena distância fonte-substrato. É comum a formação de filmes com elevado tamanho de grão devido às temperaturas de substrato envolvidas (normalmente acima de 450 °C). A técnica não requer um equipamento complexo devido às altas pressões e temperaturas não muito altas para a deposição. Finalmente, esta é uma técnica adequada para o processamento contínuo em larga escala.

As células solares de CdS/CdTe apresentam uma eficiência máxima teórica de 29,7% (DE VOS, 1994), mas o recorde atual de eficiência em laboratório é 16,5% (WU, 2001). Isto tem incentivado os pesquisadores ao redor do mundo a obter eficiências superiores, tentando se aproximar da eficiência máxima teórica. Um dos fatores que influenciam a eficiência destas células, podendo até mesmo atuar como limitador, causando perdas de potência, ou por absorção indesejada da luz solar ou pela redução da resistência em paralelo da célula, é a qualidade da camada de CdS. As propriedades desta camada, tais como espessura, rugosidade, continuidade, composição e microestrutura, desempenham um papel fundamental na obtenção de altas eficiências. Só para efeitos de comparação, os filmes crescidos por CBD, apesar de apresentarem grãos bem menores do que os crescidos por CSS, fornecem células mais eficientes, o que é explicado pela maior banda proibida dos filmes obtidos por CBD (MOUTINHO, 2003) (OLIVA, 2003). Por outro lado, filmes crescidos por CSS possuem uma melhor cristalinidade, o que também poderia, a princípio, contribuir para um aumento de eficiência. Além disso, ao crescer os filmes de CdS por CSS, abre-se a possibilidade de uma fabricação sequencial da célula sem quebra de vácuo, o que facilitaria a implementação de um processo em linha, que seria vital para a redução de custos. Assim, um estudo da viabilidade de se fabricar todas as camadas no sistema CSS em muito contribuiria para propor um processo de obtenção de células que conjugasse eficiência e adequação a um processo industrial, reduzindo os custos por unidade produzida.

1.5 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é avaliar a vantagem de fabricar células solares de CdS/CdTe no sistema CSS. Para esta avaliação, serão comparadas as propriedades de filmes finos de CdS crescidos por meio das técnicas de deposição por banho químico (CBD) e de sublimação em espaço reduzido (CSS), assim como as eficiências dos dispositivos fabricados com estes filmes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO

Este trabalho, como já citado anteriormente, tem por objetivo levantar os parâmetros ótimos na deposição de filmes de CdS para emprego em células solares, valendo-se das técnicas de deposição por CBD e CSS. Para iniciar esta revisão bibliográfica, é interessante que sejam tecidos alguns comentários sobre a tecnologia de filmes finos que podem ser vastamente encontrados na literatura. Algumas características importantes dos filmes finos são (SUSUMU, 2005):

- Necessitam de um substrato para serem depositados;
- Suas características dependem da condição de superfície do substrato;
- São bastante finos (espessura de $0,01\mu\text{m}$ a $0,1\mu\text{m}$), o que permite mudar algumas de suas propriedades;
- São formados através da decomposição dos materiais componentes em escala atômica/molecular por meios físicos e/ou químicos;
- Podem ser cristalinos ou amorfos.

Devido a estas características, os filmes finos tornaram-se uma boa opção para serem empregados em células solares. Sua utilização faz parte da segunda geração da tecnologia solar e tem como principal argumento, como não poderia deixar de ser, a economia de material. A tecnologia de filmes finos pode, em alguns casos, usar apenas a centésima parte do material usado para produzir uma célula solar cristalina tradicional. Entretanto, esta tecnologia ainda não produziu células com eficiências maiores que as das células tradicionais, como é o caso do silício. Entre os materiais atuais mais utilizados para compor células solares de filmes finos, podem-se incluir o silício amorfo, o sulfeto de cádmio (CdS), o telureto de cádmio (CdTe) e o seleneto de gálio cobre e índio (CIGS).

Nas seções subseqüentes serão vistos alguns conceitos gerais de células solares, bem como serão citados alguns tipos de células solares que são pesquisadas nos dias de hoje. Dentre estas células, uma em especial será destacada na seção seguinte, que é a célula de

CdS/CdTe, em especial a camada de CdS fruto da pesquisa deste trabalho. Em seguida será feita uma rápida abordagem dos elementos químicos Cádmiio (Cd) e Enxofre (S), empregados neste trabalho. O passo seguinte é abordar, dentre os processos existentes para deposição de filmes finos, os processos de CBD e o de CSS. Estes são os processos que serão empregados na deposição dos filmes de CdS deste trabalho. Para encerrar esta revisão, será vista uma rápida comparação destes processos de deposição.

2.2 A CÉLULA SOLAR FOTOVOLTAICA

Uma célula solar fotovoltaica é formada, em geral, pela junção de dois semicondutores, um tipo n e outro tipo p, e tem seu funcionamento baseado no efeito fotovoltaico, a conversão de energia luminosa em eletricidade (FAHRENBRUCH, 1983). A junção destes dois semicondutores gera um campo elétrico embutido, na região da interface, o qual surge devido ao desequilíbrio de cargas existentes de cada lado da junção. Quando a luz incide sobre a célula e consegue alcançar a camada absorvedora da mesma, fótons são absorvidos gerando pares elétron-buraco. A maior parte destes pares é separada pela ação de um campo elétrico embutido, dando origem a uma diferença de potencial que varia proporcionalmente à intensidade da luz incidente. A FIG. 2.1 mostra o esquema desta geração de tensão.

Assim, uma célula solar, ao receber a luz com energia superior à da banda proibida, gera pares elétron-buraco adicionais. Se a geração destes pares ocorrer na região de depleção, os portadores fotogerados são capturados pelo campo elétrico e, conseqüentemente, buracos atingem a região quase neutra p assim como elétrons vão para a região quase neutra n. Estes buracos e elétrons são portadores majoritários, podendo assim ser coletados nos contatos elétricos. Ao contrário, se a geração ocorrer na região quase neutra p ou n, os portadores são ditos minoritários. Estes devem chegar à região de depleção antes de recombinar. Isto dependerá da qualidade do material, do tempo de vida do portador ou da distância de difusão.

Assim sendo, devem-se procurar materiais em que a foto-geração ocorra, principalmente, na região de depleção. Isto pode ser obtido utilizando semicondutores do tipo n com alto valor de E_g e com espessura reduzida, e também semicondutores do tipo p de alto coeficiente de absorção, além do aumento na largura da região de depleção.

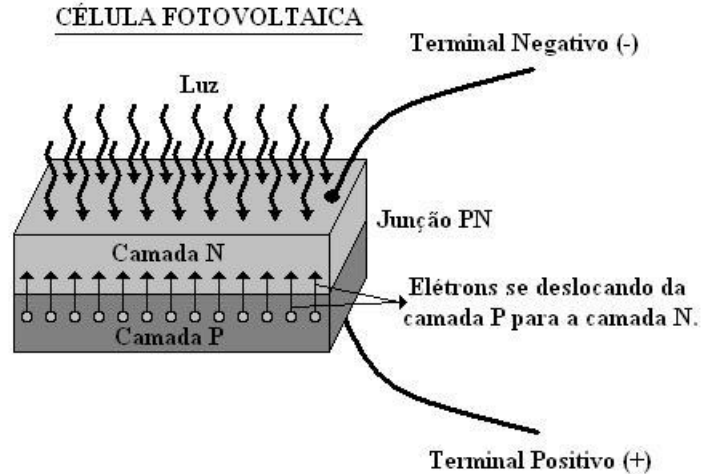


FIG. 2.1: Movimento dos elétrons na junção em uma célula fotovoltaica.

A FIG. 2.2 mostra uma representação esquemática do perfil das bandas de energia em uma junção p-n iluminada e a curva característica $I \times V$ da junção. Na FIG. 2.2 (a) E_C representa o limite inferior da banda de condução, E_V representa o limite superior da banda de valência e E é o campo elétrico embutido na junção. A FIG. 2.2 (a) mostra também a região conhecida como região de depleção. Esta região é caracterizada pela falta de portadores de carga livres, elétrons ou buracos. A carga elétrica desta região é dada apenas pela carga das impurezas que foram ionizadas por ação do campo elétrico na região da interface. Já a FIG. 2.2 (b) mostra o gráfico da curva $I \times V$ da junção p-n com e sem iluminação e a FIG. 2.3 mostra o gráfico da curva J (densidade de corrente) $\times V$ de uma célula solar ideal. Nesta figura P_m é a potência máxima, J_{SC} é a densidade de corrente de curto circuito (corrente que circula pela célula quando a tensão é nula) e V_{OC} é a tensão de circuito aberto (tensão nos terminais da célula iluminada quando a corrente é nula).

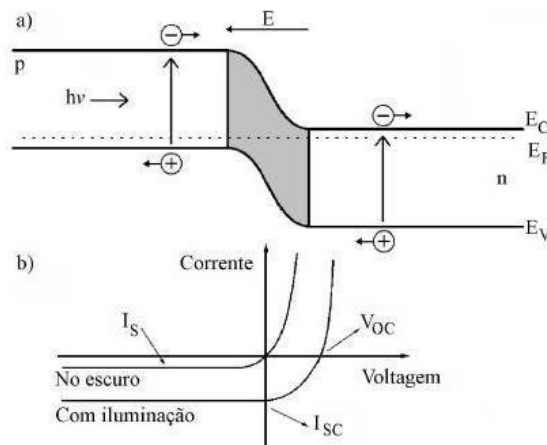


FIG. 2.2: (a) Representação das bandas de energia na junção p-n; (b) Curva $I \times V$.

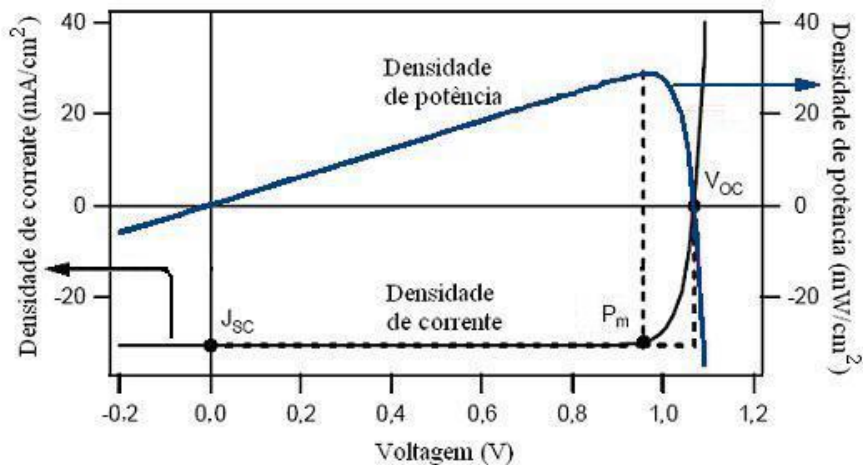


FIG.2.3: Curva $J \times V$ de uma célula solar ideal (CORWINE, 2006).

Os fótons incidentes no semicondutor que compõe a camada absorvedora da célula devem possuir uma energia igual ou superior à energia da banda proibida. Um outro ponto a ser considerado é que a maior parte dos fótons que conseguem atravessar as camadas atmosféricas da Terra possui comprimentos de onda entre o visível e o infravermelho próximo. Assim sendo, em termos de energia disponível para o funcionamento das células fotovoltaicas, tem-se valores entre 1,1 e 3,1 eV, os quais correspondem aos comprimentos de onda entre 390 a 1100 nm. Dentre os materiais semicondutores que possuem energia de banda proibida dentro dessa faixa estão o Si, GaAs, CdTe e o CuInSe₂. Os materiais com bandas de energia menores podem absorver uma maior parte do espectro visível, o que ocasiona a geração de uma maior corrente devido à maior quantidade de portadores. Por outro lado, quanto maior for a energia da banda proibida do material semicondutor, 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 (FAHRENBRUCH, 1983) (LOFERSKI, 1956).

O comportamento da densidade de corrente em função da tensão ($J \times V$) de uma célula solar sem iluminação é obtido através da equação geral do diodo. O circuito equivalente de uma célula solar é mostrado na FIG. 2.4. Nesta figura, R_S é a resistência em série e representa as perdas elétricas devido às resistências dos contatos frontal e de fundo e às resistências das camadas semicondutoras p e n. R_P é a resistência em paralelo, e representa as perdas elétricas devido a desvios da corrente através de caminhos alternativos tais como: condução pela

superfície, tunelamento através de imperfeições tridimensionais na junção e curto-circuito devido a buracos através da célula.

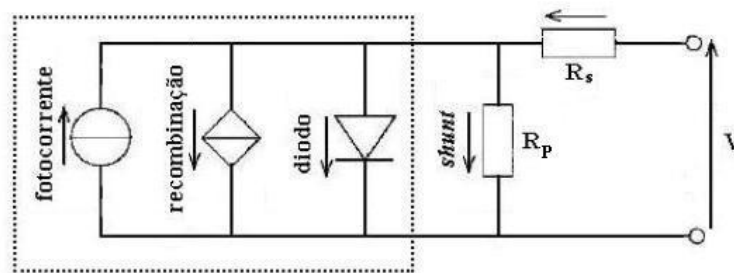


FIG. 2.4: Circuito equivalente de uma célula solar, representada por um diodo não iluminado (SHAH, 1999).

A resistência em série é devida as resistências das camadas e interfaces que compõem a célula. Na célula ideal, a resistência R_S tende a zero; porém, esta situação dificilmente é encontrada nas células reais, que, devido à presença de óxidos e/ou camadas de alta resistência, possuem esta resistência maior que zero.

A resistência em paralelo está relacionada à fuga de corrente por caminhos de menor resistência que podem levar ao curto-circuito da célula. Na célula ideal, a resistência R_P tende a infinito, porém em células reais seu valor é bem menor que o valor ideal. Esta queda ocorre devido aos desvios de corrente provocados por buracos ou contornos de grãos nos filmes.

Os gráficos da FIG. 2.5 mostram exemplos de curvas J-V, onde se pode observar a influência de R_S e R_P (DEMTSU, 2006). Observa-se que o maior efeito destas resistências é decrescer o fator de preenchimento (FF) da célula, conseqüentemente fazendo decrescer a eficiência. O FF é um parâmetro que mostra o quanto o retângulo de área P_m se aproxima do retângulo formado pela área $J_{SC} \cdot V_{OC}$ (FIG. 2.3).

Uma célula solar ideal, quando colocada no escuro, apresenta o comportamento de um diodo, com as características de densidade de corrente-voltagem (J x V) dadas pela equação geral do diodo, conforme EQ. 2.1:

$$J = J_s \left[e^{\frac{qV}{AkT}} - 1 \right], \quad (2.1)$$

onde J_s é a densidade de corrente de saturação, A é o fator de idealidade do diodo, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, q é a carga do elétron e V é a polarização externa aplicada à junção. Esta equação mostra qual é a corrente líquida na junção p-n (elétrons e buracos) se for aplicada uma polarização V. Entretanto, quando uma junção recebe uma

radiação luminosa, os elétrons da banda de valência podem ser excitados, o que permite passarem para a banda de condução, deixando buracos na banda de valência. Quando a iluminação é retirada, ocorre a recombinação do par elétron-buraco. Os elétrons excitados, que estavam na banda de condução, retornam para a banda de valência. Sob iluminação, buracos e elétrons que foram fotoexcitados no material podem deslocar-se até a região de depleção antes de se recombinarem. Os buracos e os elétrons que conseguirem chegar à junção são acelerados pelo campo elétrico na interface de um lado para o outro da junção, o que contribuirá com uma densidade de corrente foto gerada J_L , que terá o mesmo sentido da densidade de corrente de saturação J_S . Assim, levando em conta a fotoexcitação, a corrente total será dada pela EQ. 2.2:

$$J = J_S \left[e^{\frac{qV}{AkT}} - 1 \right] - J_L \quad (2.2)$$

A densidade de corrente foto gerada J_L está relacionada a uma propriedade chamada eficiência quântica que mede a “habilidade” da camada absorvedora da célula em converter fótons em pares elétron-buraco, em função do comprimento de onda usado. A noção simples de que quanto maior for a intensidade da luz incidente na célula maior será a corrente produzida esbarra no valor da eficiência quântica que é um fator limitante da corrente final produzida pela célula solar.

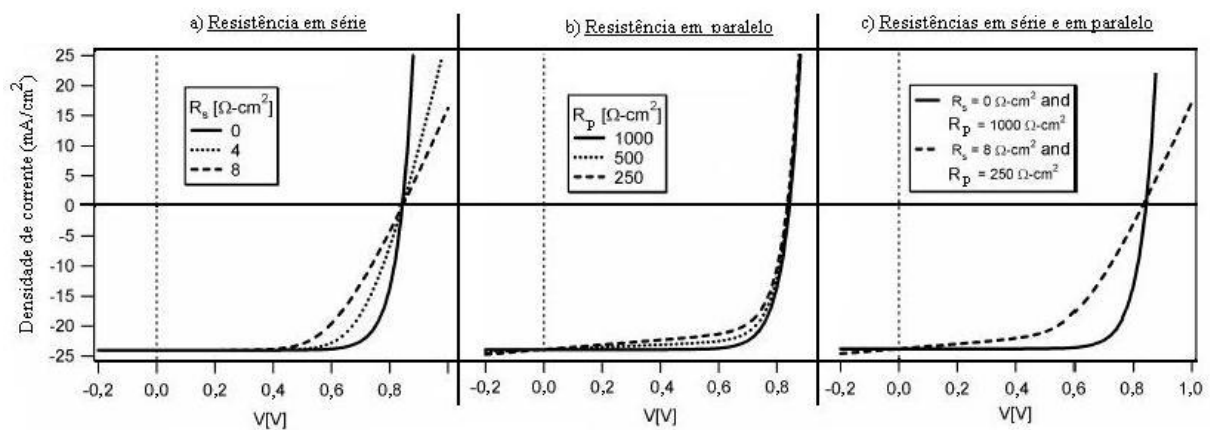


FIG.2.5: Efeito das resistências em série e em paralelo nas curvas J-V: (a) resistência em série; (b) resistência em paralelo; (c) ambas as resistências (DEMTSU, 2006).

A FIG. 2.6 mostra as curvas densidade de corrente x tensão ($J \times V$) características de uma célula solar com e sem iluminação, representadas pelas EQS. 2.2 e 2.1, respectivamente. Da curva $J \times V$ sob condição de iluminação, definem-se três parâmetros fundamentais para o

estudo de uma célula solar, os quais são a tensão de circuito aberto (V_{OC}), a densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}) e a potência máxima (P_m).

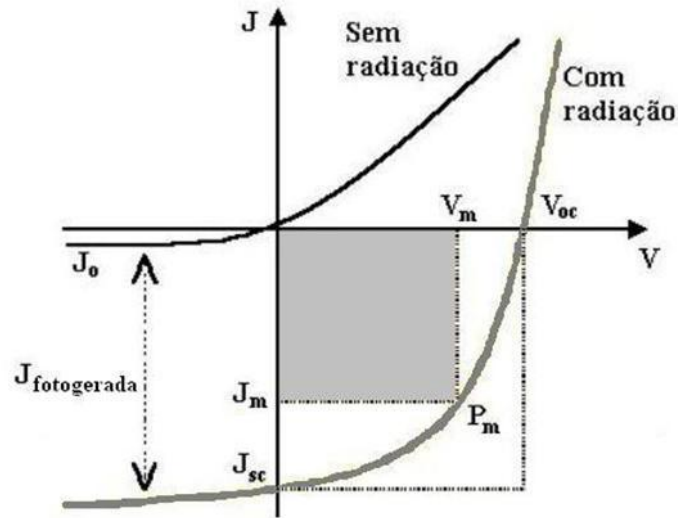


FIG. 2.6: Curva densidade de corrente (J) x tensão (V) para uma célula solar com e sem iluminação.

A célula solar quando iluminada possui uma potência total útil que é entregue a uma carga RL . A potência é obtida pelo produto da tensão pela corrente produzida pela célula, ou seja:

$$P = JV = VJ_s \left[e^{\frac{qV}{AkT}} - 1 \right] - VJ_L \quad (2.3)$$

A potência máxima será obtida quando

$$\left(\frac{dP}{dV} \right)_{V_m, I_m} = 0$$

Assim, fazendo a derivada da EQ. 2.3 em relação a V e resolvendo para $V = V_m$ (valor da tensão na potência máxima), obtemos a EQ. 2.4:

$$\frac{qV_m}{AkT} = \ln \left[\frac{1 + \frac{J_L}{J_s}}{1 + \frac{qV_m}{AkT}} \right] \quad (2.4)$$

Substituindo a EQ. 2.4 na EQ. 2.2, tem-se a densidade de corrente no ponto de máxima tensão (J_m):

$$J_m = J_s \frac{qV_m}{AkT} e^{\frac{qV_m}{AkT}} \quad (2.5)$$

Assim, o produto $J_m V_m$ fica determinado. Para calcular o valor deste produto, é necessário encontrar uma solução para a EQ. 2.4, a qual não admite soluções analíticas. Assim sendo, para facilitar, a EQ. 2.2 pode ser re-escrita supondo que $J = 0$, para determinar a tensão em circuito aberto (V_{OC}) fornecida pela célula solar. Desta forma, a EQ. 2.2 fica:

$$0 = J_S \left[e^{\frac{qV_{OC}}{AkT}} - 1 \right] - J_L$$

ou

$$e^{\frac{qV_{OC}}{AkT}} = \frac{J_L}{J_S} + 1$$

Substituindo na EQ. 2.4, obtém-se a EQ. 2.6:

$$V_m = V_{OC} - \frac{AkT}{q} \ln \left[1 + \frac{qV_m}{AkT} \right] \quad (2.6)$$

A EQ. (2.6) também não tem solução analítica. Entretanto, ela permite uma estimativa do valor da tensão máxima que pode ser fornecida pela célula solar. Com este parâmetro inicial, podemos encontrar o valor de V_m numericamente, calcular I_m e determinar a potência máxima fornecida pela célula quando iluminada.

2.3 MEDIDA DE EFICIÊNCIA DE UMA CÉLULA SOLAR

O desempenho de uma célula solar é determinado pela eficiência de conversão fotovoltaica (a parte de energia solar que é convertida em energia elétrica). Entretanto, conforme pode ser observado na FIG. 2.4, as células solares apresentam uma resistência em série (R_S) e uma resistência em paralelo (R_P) associadas. A curva característica $J \times V$ da célula solar é importante na determinação da eficiência. Esta curva, considerando a existência destas resistências, é descrita pela EQ. 2.7 (BUBE, 1960) (BIRKMIRE, 1997):

$$J = J_S \left(e^{\frac{q(V - JR_S)}{AkT}} - 1 \right) + \frac{V - R_S J}{R_P} - J_L \quad (2.7)$$

onde: J é a densidade de corrente total; J_S é a densidade de corrente de saturação; J_L é a densidade de corrente fotogerada pela célula, que em uma célula solar é aproximadamente igual à densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}); k é a constante de Boltzmann; T é a

temperatura; R_S é a resistência em série; R_P é a resistência em paralelo; A é o fator de idealidade do diodo; e V é a tensão.

A densidade de corrente de curto circuito representa a densidade de corrente que circula pela célula quando a tensão aplicada é nula, enquanto que a tensão de circuito aberto da célula é a tensão para a qual $J = 0$, sendo dada pela EQ. 2.8:

$$V_{OC} = \frac{AkT}{q} \ln \left[\frac{J_L}{J_S} + 1 \right] \quad (2.8)$$

Da EQ. 2.8 percebe-se que para se obter altas tensões de circuito aberto são necessárias altas correntes fotogeradas e baixas correntes de saturação. Geralmente, a densidade de corrente do diodo é controlada pelas altas correntes de injeção de elétrons, recombinação na região de carga espacial e recombinação na interface.

Em geral, as perdas em V_{OC} resultam principalmente da voltagem de difusão, que corresponde à diferença de potencial entre o lado p e o lado n da junção, em equilíbrio. No caso da célula de CdS/CdTe, com as densidades de portadores típicas, esta voltagem de difusão é limitada em cerca de 0,95 V (MORALES-ACEVEDO, 2006), o que limita o V_{OC} neste valor. Para resolver isto, poderia se aumentar a densidade de portadores. Por exemplo, o aumento de uma ordem de grandeza em N_A e N_D , respectivamente nas camadas de CdTe e CdS, resultaria em um $V_{OC} \sim 960$ mV. Outro fator que pode reduzir o V_{OC} é a alta velocidade de recombinação, que resulta em um aumento de J_S . Um das principais causas da recombinação é a natureza policristalina dos filmes (SITES, 1998).

O fator de preenchimento, FF, dado pela EQ. 2.9, relaciona a potência máxima fornecida pela célula, P_m , ao produto $V_{OC} J_{SC}$:

$$FF = \frac{P_m}{V_{OC} J_{SC}} \quad (2.9)$$

onde P_m (potência máxima) é dada pelo produto de $V_m J_m$.

As perdas em FF baseiam-se na alta taxa de recombinação, que aumenta o fator A e diminui V_{OC} (DEMTSU, 2005), além do aumento da resistência em série e queda na resistência em paralelo.

As perdas em J_{SC} são atribuídas à reflexão, à absorção no vidro, à absorção no TCO, à absorção no CdS e à penetração profunda (longe da região de depleção).

Para uma célula solar, a eficiência de conversão (η), a qual corresponde à porção de energia solar convertida em energia elétrica, é dada pela EQ. 2.10:

$$\eta = \frac{FF \cdot J_{sc} V_{OC}}{P_{inc}} \quad (2.10)$$

onde P_{inc} é a potência dos fótons incidentes. Dessa forma, a eficiência de conversão de uma célula solar é função da potência da radiação solar que ela recebe. Portanto, esta potência vai depender das condições atmosféricas e da posição do Sol.

Como as condições atmosféricas são cruciais para a eficiência de uma célula solar, deve-se 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 - air mass), que mede a razão 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 AM 0 para aplicações espaciais, que corresponde à situação de uso da célula fora da atmosfera terrestre, e AM 1,5, valor tomado como padrão para a medida de eficiência de células terrestres, que corresponde à situação do Sol a 45° acima do horizonte.

Em geral, valores típicos para os parâmetros descritos anteriormente, para a maioria das células solares policristalinas, são: $V_{OC} = 0,5 - 0,8$ V; $J_{SC} = 10 - 40$ mA/cm²; $FF = 60 - 80\%$ e $\eta = 6 - 20\%$. Os valores dos parâmetros para o cálculo da eficiência máxima teórica em células solares de CdS/CdTe (DE VOS, 1994), são: $V_{OC} = 1,1$ V; $J_{SC} = 28$ mA/cm²; $FF = 89\%$ e $\eta = 29,7\%$.

Para se obter a eficiência de uma célula solar a partir da EQ. 2.10, é necessário levantar a curva I x V desta célula sob iluminação. Para facilitar e, principalmente, dar confiabilidade à medida da eficiência 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 e potência incidente de 1 kW/m² (100 mW/cm²). Em laboratório, esta potência de iluminação 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 como mostra a FIG. 2.7.

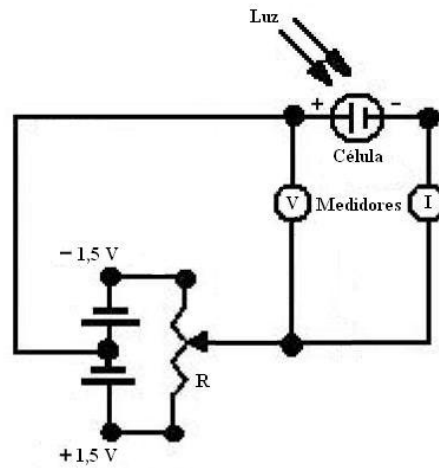


FIG. 2.7: Montagem experimental para obtenção da curva I x V, adaptada de (SMESTED, 1998).

2.4 TIPOS DE CÉLULAS SOLARES

Como já citado anteriormente, as células solares podem ser fabricadas com diferentes materiais semicondutores, tais como o Si, o CIGS, o GaAs e o CdTe. O silício monocristalino é, dentre todos, o mais utilizado na fabricação de células solares comerciais. Devido ao advento da tecnologia de filmes finos a utilização de silício amorfo passou a ser viável.

A seguir são citadas algumas destas células com suas respectivas características.

a) As células de silício monocristalino são fabricadas a partir do cristal de silício puro. O silício monocristalino é crescido utilizando-se, por exemplo, o método Czochralski (FAHRENBRUCH, 1983), que consiste na solidificação lenta de um banho de silício de alta pureza, na faixa de 99,99% a 99,9999%, fundido em reatores sob atmosfera controlada. A velocidade de crescimento do cristal é extremamente lenta, algo em torno de alguns centímetros por hora. O resultado final desta etapa é a formação de um tarugo de silício, o qual precisa sofrer uma série de beneficiamentos antes de chegar à célula final. Dentre estas atividades pós-crescimento, podem ser citadas: usinagem, corte do tarugo em lâminas, lapidação, ataque químico, polimento, processos de difusão/dopagem, deposição da máscara condutora de eletricidade e finalmente a interconexão das células em série. Estas células de silício monocristalino apresentam a grande vantagem de serem as mais eficientes do mercado, entretanto, devido à energia utilizada para o crescimento do tarugo em temperaturas da ordem

de 1400 °C, bem como à grande perda de material que ocorre durante os processos de pós-crescimento, estas células são também as mais caras. A literatura relata células de silício monocristalino de 4,0 cm² com eficiência de 24,7% (KAZMERSKI, 1999) em testes realizados em laboratório.

b) As células de silício policristalino são fabricadas com uma tecnologia mais tradicional, como a de fundição. As células consistem basicamente em wafers de silício policristalino tratados quimicamente. O silício é fundido e posteriormente solidificado direcionalmente, resultando em um cristal com grande quantidade de grãos, cujos contornos abrigam uma grande quantidade de defeitos prejudiciais para a conversão fotovoltaica. A espessura das lâminas varia entre 200 e 400 µm. Uma grade metálica é aplicada em ambas as faces para formar o contato elétrico. As células de silício policristalino apresentam menor eficiência de conversão; em contrapartida, seu custo de produção, em relação ao silício monocristalino, é mais baixo por causa do processamento mais simples. Eficiências em torno de 19,8% são relatadas em áreas de 1,09 cm² (KAZMERSKI, 1999).

c) A célula de GaAs possui eficiência bem mais elevada que a do silício. Este material apresenta características propícias para o emprego em células solares. A banda proibida situa-se próxima ao valor ideal e o coeficiente de absorção é bastante elevado. Outra característica extremamente útil é que o GaAs pode formar liga com diversos materiais. Embora esta célula possua altas eficiências, seu custo de fabricação é muito alto, tornando-a inviável, até o momento, em aplicações comerciais de larga escala. A maior eficiência reportada em laboratório foi de 27,6% em uma área de 0,126cm² (KAZMERSKI, 1999).

d) Quanto às células de filme fino, destacam-se as de silício amorfo. As primeiras células de silício amorfo foram feitas em 1976. A deposição de silício amorfo é realizada por plasma e em baixas temperaturas (abaixo de 300 °C). Este processo permite a deposição de filmes finos de silício em substratos de baixo custo, tais como vidro, aço inox e alguns plásticos, o que permite confeccionar módulos solares para as mais diversas aplicações. Assim, encontram-se painéis flexíveis, inquebráveis, leves, semitransparentes, com superfícies curvas, entre outros. Estas células são as que possuem menor eficiência entre as células de silício; no entanto, poderão vir a ser competitivas para produção em grande escala. Células com pequena área podem possuir uma eficiência estabilizada de 13% (SHAH, 1999).

e) Outro sério competidor no mercado fotovoltaico de filmes finos é a célula baseada no composto disseleneto de cobre e índio (CuInSe_2) ou simplesmente CIS. Estas células têm um bom potencial para atingir eficiências relativamente elevadas. Testes realizados no National Renewable Energy Laboratory (NREL) já relataram eficiências de 19,2% em células de 1,04 cm^2 de área (GREEN, 2003) (ERSLEV, 2007). Entretanto, a pouca abundância dos elementos químicos envolvidos bem como sua toxicidade devem ser levados em conta caso esta tecnologia torne-se comercial e sejam produzidas células em grandes quantidades. Atualmente, a liga CIGS ($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) surge como uma alternativa ao CIS. Uma das principais vantagens é que estas ligas são estáveis e resistentes quando expostas à radiação solar não só na Terra, mas também no espaço.

f) A célula de CdTe, alvo da presente pesquisa, também é fabricada pela técnica de filme fino. Estas células já vêm sendo comercializadas há mais de duas décadas para aplicações em equipamentos de pequeno porte, tais como relógios e calculadoras. O custo de produção em grande escala destas células é bastante atrativo, o que faz com que elas se tornem sérias competidoras no mercado fotovoltaico. Segundo dados da Empresa First Solar (FIRST SOLAR, 2007), o custo médio de produção de um módulo de CdS/CdTe é aproximadamente 60% do custo de um módulo equivalente de silício monocristalino. Os painéis solares de CdS/CdTe apresentam um tom marrom/azul escuro, o que lhes confere um atrativo estético. Isto contribui para a aplicação destes módulos integrados ao projeto arquitetônico de edifícios. Este é um segmento recente do mercado fotovoltaico. Assim como o CIS, os elementos químicos utilizados nas células de CdS/CdTe não são abundantes na natureza. Além disto, seu grau de toxicidade é outro aspecto que tem de ser levado em conta na produção em larga escala. O recorde de eficiência em laboratório de células de CdS/CdTe, com área de 1,31 cm^2 , é 16,5% (WU, 2001). Já os módulos comerciais possuem uma eficiência menor, um pouco mais que 10% (MCCANDLESS, 2004). A estrutura desta célula será vista no item 2.5.

A FIG.2.8 mostra a evolução da eficiência das células de filme fino. Cabe ressaltar que estes recordes se referem a células de pequeno tamanho produzidas em laboratório.

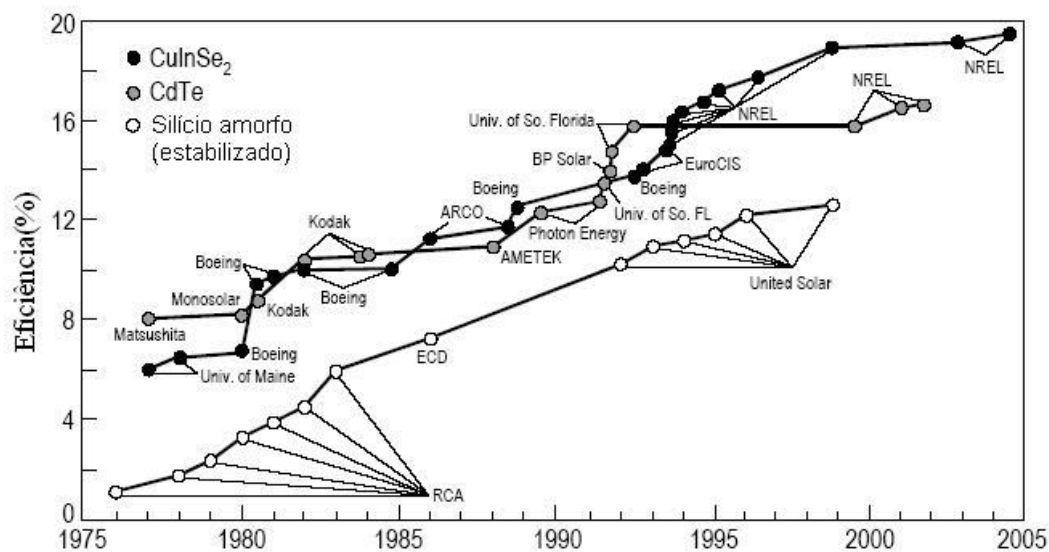


FIG. 2.8: Evolução das pesquisas em células solares (ROEDERN, 2005).

A FIG. 2.9 mostra uma comparação entre as eficiências recordes dos mais diversos materiais empregados na fabricação de células solares. A linha pontilhada representa as eficiências máximas teóricas em função da banda proibida, enquanto os círculos negros representam as eficiências máximas atingidas em laboratório para cada um dos materiais. Estes resultados mostram que existe ainda um campo amplo para motivar a continuidade das pesquisas.

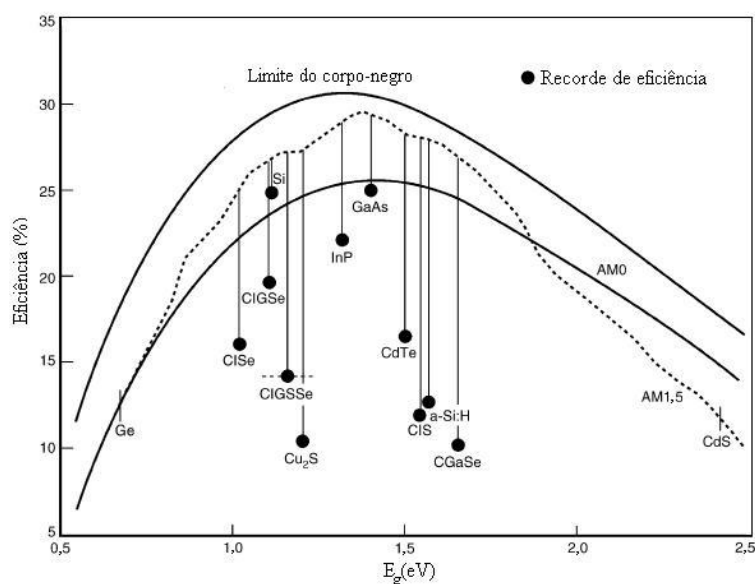


FIG. 2.9: Recordes de eficiência obtidos em células solares de filmes finos e seus respectivos detentores (KAZMERSKI, 2006).

2.5 CÉLULAS SOLARES DE CdS/CdTe

As duas últimas décadas foram marcadas por intensas pesquisas para o desenvolvimento de células solares de CdS/CdTe de tal sorte que seu estágio de evolução já permite que esta tecnologia seja utilizada comercialmente onde várias empresas encontram-se no mercado: First Solar Inc. (EUA), líder no mercado, Primestar, Antec Solar International AG (Alemanha), etc.

As células solares de CdS/CdTe são formadas por uma heterojunção entre o telureto de cádmio (semicondutor tipo p) e o sulfeto de cádmio (semicondutor tipo n). Estes materiais são produzidos pela técnica de filmes finos. O CdS, devido às suas propriedades óticas, atua como “janela” para a radiação incidente. A estrutura atual da célula solar de CdS/CdTe, que vem sendo objeto de estudos em diversos países, é mostrada na FIG. 2.10 (SEMICONDUCTORS, 2003). Nesta estrutura, as camadas são depositadas sobre um substrato de vidro por onde a luz incide.

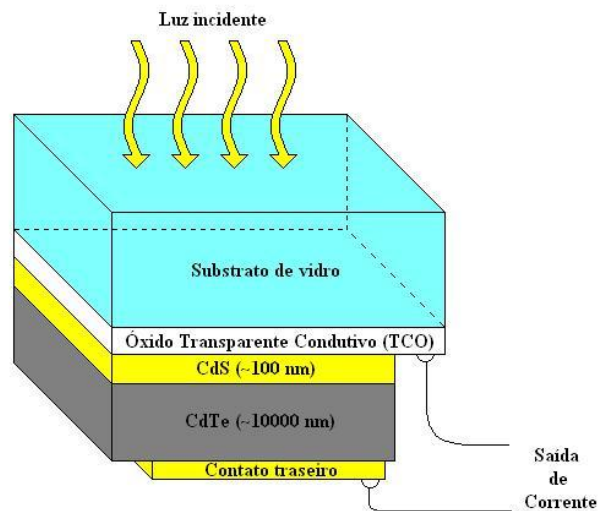


FIG. 2.10: Representação esquemática de uma célula solar de CdS/CdTe (SEMICONDUCTORS, 2003).

As camadas que compõem a célula são:

1. SUBSTRATO: Sua principal função é dar resistência mecânica à célula. Além disso, ele deve ter um coeficiente de expansão térmica próximo ao dos materiais a serem

depositados, bem como alta estabilidade química. Ele pode ser rígido, como o vidro, ou flexível, como filmes poliméricos e folhas metálicas.

Dependendo do posicionamento do substrato em relação à luz incidente, a configuração da célula pode ser classificada como: superstrato, onde a luz atravessa o substrato antes de atingir as camadas formadoras da célula, ou substrato, onde a luz é absorvida pelas demais camadas da célula sem passar pelo substrato (CHOPRA, 2004). A FIG. 2.11 mostra uma representação esquemática destas duas configurações. A célula fabricada neste trabalho possui a configuração superstrato.

Vários tipos de vidro são indicados para serem utilizados como substrato, dos quais se destacam o soda lime, o borossilicato e o quartzo. O borossilicato é indicado por evitar a difusão de impurezas (como o sódio), bem como não amolecer em altas temperaturas. Contudo, para a industrialização da célula CdS/CdTe, o ideal é um substrato que apresente o mais baixo custo. Neste caso, o indicado seria o soda lime, cerca de 15 vezes mais barato que o borossilicato. Entretanto, este tipo de vidro contém sódio, que pode difundir durante a deposição das diversas camadas, quando estas técnicas de deposição envolverem altas temperaturas, ou durante os tratamentos térmicos. Uma outra desvantagem do soda lime é o fato deste apresentar propriedades óticas inferiores às do borossilicato como por exemplo uma menor transmitância. Com isto, podem ocorrer perdas na corrente de curto circuito e, por conseguinte, diminuir a eficiência das células (FEREKIDES, 2000).

Para melhorar as propriedades óticas do substrato, pode ser aplicada uma cobertura anti-reflexiva, como por exemplo, o fluoreto de magnésio (MgF_2).

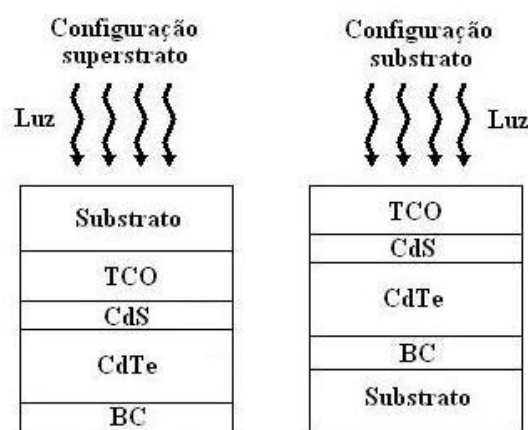


FIG.2.11: Posicionamento do substrato em relação à incidência da luz solar. (BC = “Back Contact” – Contato traseiro), adaptado de (ROMEIO, 2006).

2. ÓXIDO TRANSPARENTE CONDUTIVO (TCO): A função da camada de TCO que é aplicada sobre o substrato é formar um contato elétrico frontal, altamente transparente e condutor. Os TCOs são semicondutores degenerados, geralmente do tipo n, com banda proibida acima de 3 eV. A espessura é da ordem de 250 a 1000 nm. Para ser usado como contato frontal, o TCO deve ter as seguintes características: transparência acima de 85% na região de comprimento de onda de interesse (400 a 860 nm), baixa resistividade, da ordem de $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{m}$, ou uma resistência superficial menor que $10 \Omega/\square$ (unidade esta também representada por Ω/\square) boa estabilidade à temperatura máxima na qual a camada subsequente será depositada, o que significa que não deve haver difusão dos elementos do TCO para as camadas depositadas posteriormente, e elevada energia de banda proibida (ROMEO, 2004). Os materiais mais utilizados como TCO são o óxido de índio-estanho ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), também conhecido como ITO, que pode ser depositado através de pulverização catódica; e o óxido de estanho (SnO_2), o qual pode estar dopado com flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$), e ser depositado, por exemplo, através de deposição química a vapor de organometálico (MOCVD).

O $\text{SnO}_2:\text{F}$ é um material bastante estável e que apresenta resistência superficial de $10 \Omega/\square$ ou mais. Uma desvantagem do $\text{SnO}_2:\text{F}$ em relação ao ITO é o fato de sua resistividade ser 3 a 4 vezes maior, o que implica na necessidade de se utilizar espessuras 3 a 4 vezes maiores. O ITO tem uma banda proibida de 3,75 eV (BALASUBBRARNANIAN, 1989) e o SnO_2 possui uma banda proibida de 3,62 eV (DHERE, 1998). Contudo, algumas vezes evita-se o uso do ITO devido à difusão do índio. A escolha entre um e outro é determinada pela temperatura de deposição dos filmes de CdS e/ou CdTe. Para temperaturas de deposição mais baixas é utilizado o ITO, enquanto que para temperaturas mais altas opta-se pelo SnO_2 devido a sua maior estabilidade. Alguns autores (ROMEO, 2000) depositam a camada de SnO_2 sobre a camada de ITO para controlar a difusão do sódio do substrato de vidro e também para evitar a difusão do índio para as camadas posteriores (VISOLY-FISCHER, 2003). Herrero e colaboradores (HERRERO, 2004) propuseram melhorar as propriedades dos filmes de ITO introduzindo uma camada “buffer” de óxido de zinco (ZnO), depositado por pulverização catódica, antes da deposição do filme de ITO. Filmes de ITO depositados sobre ZnO são mais cristalinos e apresentam menor resistividade e propriedades óticas similares às dos filmes depositados diretamente sobre o substrato de vidro. O uso de $\text{SnO}_2:\text{F}$ tem produzido os melhores resultados em laboratório, devido à maior estabilidade em temperaturas mais altas quando comparado ao ITO (COMPAAN, 1999). Isto ocorre por causa de o método de deposição do SnO_2 ser realizado em temperaturas maiores.

Outros materiais usados como TCO são: i) o estanato de cádmio (Cd_2SnO_4), usualmente denominado CTO, que é um material de alta transparência (cerca de 90%) e baixa resistência superficial (aproximadamente $10 \text{ } \Omega/\square$), mas apresenta a desvantagem de ser bastante higroscópico, o que dificulta seu manuseio; ii) óxido de índio dopado com flúor ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$), um novo material que vem sendo desenvolvido por Romeo e colaboradores (ROMEO, 2003) e que apresenta como características uma resistividade de $2 \times 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$, uma transparência maior que 90% para comprimentos de onda entre 400 e 800 nm e é bastante estável à temperatura de $500 \text{ } ^\circ\text{C}$.

3. SULFETO DE CÁDMIO (CdS): O CdS é um material semicondutor do tipo n, devido às vacâncias de enxofre, pertencente ao grupo II-VI da tabela periódica. Apresenta energia de banda proibida direta igual a $2,42 \text{ eV}$ à temperatura ambiente (MADELUNG, 1996), o que o torna um material com alta transmitância ótica no visível, além de ser quimicamente estável. A transparência aos comprimentos de onda maiores que 515 nm lhe confere a denominação de “janela transparente” (ENRÍQUEZ, 2003). A espessura do CdS na célula é da ordem de 100 nm (BIRKMIRE, 1997). A razão de esta camada ser bastante fina é permitir uma alta transmitância ótica. Entretanto, ela deve ser uniforme o suficiente para evitar buracos que ocasionarão curto circuito. O CdS pode ser depositado de diversas formas. Porém os métodos mais utilizados são o CBD e o CSS (OLIVA, 2001).

Os filmes de CdS, quando depositados em baixas temperaturas, como por CBD, tendem crescer com a estrutura metaestável da blenda de zinco. Já em altas temperaturas, como por CSS ou em tratamentos térmicos acima de $300\text{-}400 \text{ } ^\circ\text{C}$, apresenta a estrutura estável da wurtzita (LEE, 2005) (LOZADA-MORALES, 2004) (MOUTINHO, 2003) (OLIVA, 2001). A banda proibida varia com a temperatura utilizada no tratamento ou no substrato. Em filmes depositados por CBD, a banda varia entre $2,45\text{-}2,40 \text{ eV}$ e nos depositados por CSS a $500 \text{ } ^\circ\text{C}$ e tratados termicamente a $300 \text{ } ^\circ\text{C}$, a banda apresenta um valor mínimo de aproximadamente $2,30 \text{ eV}$. Este valor é devido à máxima desordem na rede, quando esta passa da estrutura predominante da blenda de zinco para a estrutura predominante da wurtzita.

4. TELURETO DE CÁDMIO (CdTe): O CdTe tipo p forma a heterojunção fotovoltaica. É nesta camada que deve ocorrer a maior parte da geração de portadores da célula solar. O CdTe é também um semicondutor do grupo II-VI e tem uma banda proibida direta, de cerca de $1,5 \text{ eV}$ à temperatura ambiente (MADELUNG, 1996). O CdTe apresenta alto coeficiente

de absorção, maior que $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ para $\lambda < 800 \text{ nm}$ (ZANIO, 1978), devido à transição entre bandas ser direta. A espessura de $1 \text{ }\mu\text{m}$ já é suficiente para absorver mais de 86% da luz incidente, no entanto, pode-se chegar até $3 \text{ }\mu\text{m}$ em aplicações de células solares (FEREKIDES, 1994). A espessura comumente usada é de 5 a $10 \text{ }\mu\text{m}$ para garantir esta total absorção, compensando assim uma eventual falta de uniformidade do filme e evitando curtos-circuitos entre o contato traseiro e a camada de CdS. Existem pesquisas voltadas para a melhoria da qualidade do filme e conseqüente otimização de sua espessura (AMIM, 1999).

5. CONTATO TRASEIRO (BC): Para completar o dispositivo é necessário formar um contato ôhmico de baixa resistência elétrica com o CdTe para transportar a fotocorrente gerada. A etapa de formação do contato traseiro é uma das mais críticas na fabricação desta célula solar. O cobre tem sido bastante utilizado, porém a célula solar assim formada não apresenta estabilidade, devido à deterioração das propriedades causada pela difusão deste elemento para a junção (DOBSON, 2000). Alguns estudos mostram resultados positivos na substituição do cobre por antimônio, já que este possui um maior raio atômico, o que proporciona contatos mais estáveis e de boa qualidade (ROMEO, 2000). O contato traseiro é depositado sobre toda a área do CdTe, a fim de diminuir a resistência de contato. Sua espessura é da ordem de algumas dezenas de nanômetros.

Como o CdTe tipo p apresenta alta função trabalho, a junção inevitavelmente apresentará características de retificação (barreira Schottky). O CdTe como produzido apresenta dois problemas: alta resistência elétrica e alta função trabalho ($\phi_{\text{CdTe}} \approx 5,8 \text{ eV}$) (TAKEBE, 1978). Assim, para formar um contato ôhmico com CdTe-p, é necessário que o metal escolhido para contato possua uma função trabalho maior, o que não é conseguido em nenhum metal puro. Para contornar este problema, algumas alternativas vêm sendo estudadas dentro de duas linhas, a saber:

- Diminuição da altura da barreira, com um contato semiconductor de função trabalho inferior. Para isto estão sendo estudados os seguintes materiais: telureto de mercúrio (HgTe), telureto de zinco (ZnTe) e telureto de antimônio (Sb_2Te_3) (CHU, 1991).

- Diminuição da largura da barreira para que ocorra tunelamento dos portadores através da barreira. Para isso, faz-se uso de uma camada superficial de CdTe altamente dopada (p^+), que pode ser obtida, por exemplo, através de um ataque com ácido nítrico-fosfórico, imediatamente antes de ser depositado um filme espesso de grafite, o qual é dopado com sais de ouro, cobre ou mercúrio (NILES, 1995).

O contato ideal para o CdTe ainda é fruto de muitas pesquisas. Entretanto, os mais comumente utilizados como contato traseiro nas células de CdS/CdTe são: telureto de zinco (ZnTe) dopado com cobre recoberto por ouro ou níquel; ouro puro; liga cobre-molibdênio; pasta de grafite misturada com cobre sobre uma superfície rica em telúrio (SARLUND, 1996); telureto de antimônio (Sb_2Te_3) depositado por pulverização catódica (ROMEO, 2000); e camada de filme de ouro sobre filme de cobre (CHOU, 1995).

2.6 FABRICAÇÃO DA CÉLULA SOLAR DE CdS/CdTe

Uma célula solar de filme fino de CdS/CdTe de boa qualidade depende não somente das propriedades de cada camada, mas também da interação entre elas. Os procedimentos utilizados para a fabricação de células solares de CdS/CdTe variam de autor para autor, seja na quantidade de etapas, seja no procedimento de cada etapa. Entretanto, podem ser destacadas oito etapas básicas: 1) preparação do substrato; 2) deposição do contato frontal; 3) deposição da camada de CdS; 4) deposição da camada de CdTe; 5) tratamento térmico em presença de CdCl_2 ; 6) ataque químico pré-contato; 7) deposição do contato traseiro; 8) finalização do contato traseiro.

Independentemente da técnica utilizada na fabricação dos filmes, cabe ressaltar alguns detalhes de projeto das células solares para se obter boas eficiências (superiores a 10%), principalmente no que diz respeito às camadas “janelas” (transparentes) e aos contatos ôhmicos (BASOL, 1992):

- A espessura da camada de CdS deve ser minimizada (abaixo de 200 nm) para aumentar a resposta da célula em comprimentos de onda próximos à aresta de absorção situada em 515 nm;
- O filme de CdTe deve ser depositado sobre um substrato transparente de vidro/TCO/CdS, sendo que o TCO de SnO_2 oferece maior estabilidade;
- A camada de CdTe deve ser tratada quimicamente por meio de ataques químicos que a tornem rica em telúrio, antes de receber o material que formará o contato, a fim de reduzir a resistividade do CdTe tipo p;

- Tratamentos térmicos em presença de cloreto de cádmio (CdCl_2) e de oxigênio também devem ser incluídos no processo de fabricação.

O recozimento das camadas de CdS e de CdTe, na presença de cloreto de cádmio e oxigênio ($\text{CdCl}_2:\text{O}_2$), é uma etapa fundamental na fabricação da célula solar de CdS/CdTe. Este tratamento tem resultado em um aumento de eficiência da célula, devido a vários fenômenos relatados na literatura (DUROSE, 1999): recristalização e crescimento de grão; interdifusão controlada na interface CdTe/CdS, com a formação de uma camada de $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$, o que leva à redução da densidade de estados interfaciais, gerados pela diferença entre os parâmetros de rede dos materiais (DHERE, 2000); passivação dos contornos de grão. Esses efeitos vêm atuar no sentido de diminuir a recombinação de portadores de carga, comum em heterojunções de filmes finos policristalinos, conforme mostrado na FIG. 2.12 (BAUER, 1993). Nesta figura estão representadas: (1) a corrente foto-gerada; (2) a recombinação no contorno de grão; (3) a recombinação interfacial; (4) a recombinação em defeitos internos do grão; (5) a corrente desviada, por exemplo, por Cu presente em alguns contatos traseiros, ao longo dos contornos de grão.

Sites e colaboradores (SITES, 1998) realizaram um estudo comparando as eficiências de células de CdTe policristalino e de GaAs monocristalino. Esta comparação está baseada no fato de os materiais apresentarem valores muito parecidos de energia de banda proibida. Da diferença de quase 10% entre as eficiências destas células, pelo menos 6% é devido ao fato de o filme de CdTe ser policristalino. Conclui-se que a recombinação nos contornos de grão é um dos grandes obstáculos para o aumento na eficiência das células policristalinas de CdTe. Para tentar resolver este problema, pode-se realizar um recozimento, o que provocará aumento de grão e/ou redução dos defeitos nos contornos de grão. Os principais parâmetros afetados através dessa mesma análise são o V_{OC} e o FF (DE VOS, 1994).

Um limitador do crescimento de grão em filmes finos é a sua espessura. Este fenômeno é conhecido como tamanho de grão limite. Para se ter um tamanho de grão grande, seria necessário aumentar a espessura do filme. Por exemplo, para o CdTe, observou-se que quanto maior a espessura do filme, e por conseguinte do diâmetro do grão, maior será a eficiência da célula (AMIM, 1999). Porém, quando se aumenta muito a espessura do filme, a resistência em série aumenta, de forma similar ao que ocorre quando se aumenta a área da célula.

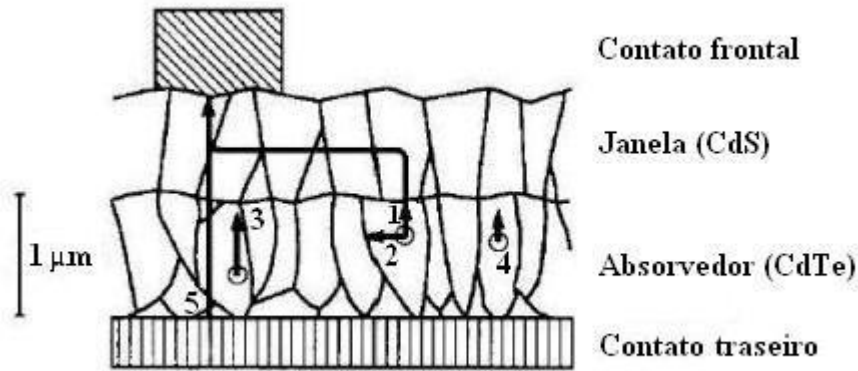


FIG. 2.12: Representação esquemática do transporte e recombinação de portadores de carga em heterojunções policristalinas.

Serão apresentadas, agora, as etapas envolvidas no processo de fabricação de células solares CdS/CdTe de alta eficiência (ROSE, 1999). Estas etapas dizem respeito ao processo empregado pelo NREL na fabricação de suas células, o qual tem servido como guia para a fabricação das células solares no Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia (LFF/IME). Este procedimento é considerado reproduzível no NREL e possibilita a fabricação de células confiáveis com eficiências de 12,6%.

1. **PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO:** O substrato usado é o vidro Corning 7059 (borossilicato), cujas especificações técnicas encontram-se no ANEXO 2. Esta é uma etapa delicada no processo devido à remoção de impurezas que possam prejudicar tanto a transmitância ótica, quanto o crescimento dos filmes subseqüentes. O substrato deve ser limpo em banho ultrassônico numa solução 1% de detergente neutro em água deionizada aquecida, em torno de 50°, seguido de cinco enxágües em água deionizada, dos quais dois devem ser em água deionizada aquecida. Caso o substrato utilizado seja o de vidro soda lime, este pode ser lavado com solução de detergente neutro e enxaguado em água deionizada, sendo novamente enxaguado em acetona e submetido a um banho ultrassônico em 2-propanol (ROMEIO, 2000).

2. **DEPOSIÇÃO DO CONTATO FRONTAL:** O NREL tem utilizado como TCO o SnO₂:F, crescido por deposição química a vapor em baixas pressões (LPCVD). A espessura é de 450 nm. Sobre a camada de SnO₂:F é feita uma deposição de uma camada de SnO₂ não dopado (espessura de 250 nm) de maneira semelhante à camada dopada. A espessura total destes filmes é da ordem de 700 a 1000 nm e a resistência superficial varia entre 8 a 10 Ω/□.

3. DEPOSIÇÃO DO FILME DE CdS: A camada de CdS é crescida por CBD. Uma etapa fundamental que antecede a deposição propriamente dita é a limpeza do substrato de vidro/TCO em banho ultrassônico com água deionizada aquecida. Após esta limpeza, o substrato é então colocado em um banho químico formado por acetato de cádmio, acetato de amônia, tiouréia e hidróxido de amônia, a uma temperatura de 88 °C. Após 38 min, um filme de aproximadamente 100 nm é obtido. Em seguida, o substrato é novamente lavado em água deionizada aquecida, passando por três banhos ultrassônicos com duração de cerca de dois minutos cada. Estes banhos servem para remover partículas soltas de CdS que possam estar aderidas à superfície do filme. Após isto, o substrato é secado em um fluxo de N₂ e a camada de CdS que se formou no verso do vidro é removida com uma haste flexível, tipo cotonete, ligeiramente embebida em solução diluída de HCl. Após a deposição do filme de CdS, procede-se a um recozimento. O substrato é lavado em água deionizada, mergulhado em solução diluída de HCl em água deionizada (1:40 HCl: água deionizada) por 5 segundos, lavado novamente e submetido à secagem com fluxo de N₂. Feito isto, é realizado um recozimento a 400 °C, por 15 minutos em presença de 30 Torr de H₂ para reduzir os defeitos relacionados ao oxigênio no filme de CdS e para produzir uma superfície não estequiométrica. Tal tratamento causa alguma recristalização no filme de CdS e limpa a superfície preparando-a para receber o filme de CdTe (ROSE, 1999).

A camada de CdS também pode ser crescida por CSS, que é um método muito atrativo devido a sua aplicabilidade industrial (OLIVA, 2001). Neste caso, é utilizado CdS em pó e a deposição é realizada com o substrato aquecido a 500-550 °C, em atmosfera de He ou de uma mistura de He/O₂, sendo a pressão do sistema aproximadamente 10 Torr. A presença de O₂ leva a um decréscimo na taxa de deposição e afeta o tamanho de grão. Filmes depositados em presença de O₂ apresentam grãos menores que os depositados em ambiente inerte. A etapa do tratamento térmico pode ser feita no próprio sistema CSS, o que gera uma menor contaminação, ou fora dele em presença de cloreto de cádmio (CdCl₂). Romeo e colaboradores (ROMEO, 2000) sugerem recozer a camada de CdS coberta com uma camada de 150 nm de CdCl₂, em duas etapas, ao ar, com duração de 20 min cada, sendo a primeira a 460 °C, e a segunda, a 500 °C. Os filmes depositados por CSS, devido às altas temperaturas de substrato envolvidas, apresentam melhor cristalinidade e grãos maiores que aqueles depositados por CBD (MOUTINHO, 2003).

4. DEPOSIÇÃO DO FILME DE CdTe: O filme de CdTe é depositado por CSS. A deposição inicia-se logo após o resfriamento do substrato a uma temperatura de 200 °C. Neste ponto, o sistema de vácuo é acionado para fazer com que a pressão caia para aproximadamente 0,02 Torr. Em seguida, são introduzidos He e O₂ com 14,1 e 9 Torr, respectivamente. A distância fonte-substrato é mantida em 2 mm. As temperaturas da fonte e do substrato são elevadas simultaneamente a 620 °C, e em seguida a temperatura da fonte é levada a 660 °C em 30 segundos. Assim que a temperatura da fonte atinge seu valor final, inicia-se a contagem de tempo. A deposição dura 3,25 minutos, produzindo filmes com espessuras de 8 a 10 µm no centro do substrato e de 6 a 8,5 µm nas bordas.

5. TRATAMENTO TÉRMICO EM PRESENÇA DE CdCl₂: Após a deposição do filme de CdTe, segue a etapa do recozimento em presença de CdCl₂. Até há pouco tempo, este procedimento era realizado no NREL por via úmida, que consistia em mergulhar o conjunto CdTe/CdS/TCO/vidro em uma solução saturada 75% de CdCl₂ em metanol por 15 minutos. Após isto, o substrato era retirado da solução e colocado para secar em um fluxo de N₂. Depois de seco, o substrato era colocado sobre uma placa de alumínio dentro de um forno purgado com He. O forno era mantido à temperatura de 360 °C, com fluxo de He e O₂ por 40 minutos, sendo posteriormente resfriado; quando a temperatura chegava a 50 °C, o substrato era lavado em água deionizada para remover o excesso de CdCl₂. Atualmente, o NREL realiza este tratamento em presença de vapor de CdCl₂ no lugar da solução de CdCl₂. Este procedimento é mais adequado em uma linha de produção de módulos solares, pois elimina o uso de soluções líquidas, além de poder ser realizado imediatamente após a deposição do CdTe, no interior do próprio sistema CSS. Neste caso, o vapor é gerado a partir de uma fonte de CdCl₂, que pode ser um pó ou uma pasta de CdCl₂, e o conjunto CdTe/CdS/TCO/vidro é aquecido enquanto é exposto a este vapor.

6. ATAQUE QUÍMICO PRÉ-CONTATO: Após o tratamento térmico-químico, procede-se à realização de um ataque químico na superfície do CdTe. Inicialmente delimita-se com uma fita adesiva resistente à temperatura (fita Kapton da 3M) a área do CdTe a ser atacada. Em seguida, faz-se o ataque químico para retirar as impurezas superficiais e tornar a superfície rica em Te. Tal ataque, chamado de ataque NP, utiliza uma solução 1 HNO₃ (65%) + 79 H₃PO₄ (85%) + 33 H₂O, em uma razão de volume de 1:88:35. O ataque é feito durante 4 segundos ou até que a superfície do filme de CdTe cubra-se de bolhas, significando que a

camada inicial de óxidos do CdTe foi atacada (desprendimento de gases NO e NO₂) (SARLUND, 1996) ou que houve transição para o comportamento hidrofóbico, após a formação da camada de Te (ROSE, 1999). Em seguida, a amostra é lavada com água deionizada, passa por um processo de secagem, e após isto recebe o contato elétrico traseiro.

7. DEPOSIÇÃO E FINALIZAÇÃO DO CONTATO TRASEIRO: A formação do contato traseiro é uma das etapas mais difíceis do processo de fabricação da célula devido à dificuldade de se formar contatos ôhmicos com o CdTe tipo p. Normalmente, os contatos formados são retificadores, limitando a eficiência do dispositivo. A FIG. 2.13 mostra o efeito da retificação do contato na curva I x V, no escuro e sob iluminação. Duas curvas são apresentadas, das quais uma apresenta o efeito de saturação, comumente chamado “rollover”, devido à formação de barreira Schottky no contato. O NREL fabrica o contato traseiro pincelando pasta de grafite dopada com HgTe:Cu sobre a célula. Esta pasta é obtida misturando-se 4g de pó de HgTe:Cu (Cu 2% atômico) em 10 g de pasta de grafite. Caso a mistura fique muito espessa, pode-se diluí-la com metiletilcetona (MEK). O contato é então recozido colocando-se o dispositivo em um forno a 280 °C com fluxo de He, durante 30 minutos. Uma fina camada de pasta de prata é então aplicada para finalizar a fabricação do contato traseiro. A etapa final do processo é a secagem, a qual tem por objetivo permitir a difusão e melhor ligação do contato com o CdTe. Esta secagem é realizada em um forno a 100 °C, por 1 hora, para curar a pasta de prata.

A difusão do cobre através da camada de CdTe permite a formação de uma liga na interface de Cu_{2-x}Te. Esta liga melhora o contato ôhmico. O cobre difundido na camada de CdTe age como um aceitador e aumenta a densidade de portadores. Por meio 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 se o contato traseiro não contiver cobre. Neste caso, não se observa melhora nos parâmetros após o recozimento pós-contato. Embora a difusão do cobre permita formar um contato ôhmico com o CdTe, ela pode levar a uma maior degradação do dispositivo em virtude do acúmulo de átomos de cobre nos contornos de grão ricos em Te abaixo da junção (BÄTZNER, 2004).

Estas são as etapas gerais que envolvem a fabricação de uma célula solar de CdS/CdTe. A partir desta linha mestre, os diversos pesquisadores têm variado um ou outro método, um ou outro parâmetro e têm obtido os dados necessários para a melhoria da eficiência de suas

células. Como exemplo, o próprio NREL sugere substituir o recozimento da camada de CdS à temperatura de 400 °C por um tratamento térmico a 625 °C no sistema CSS, mantendo a temperatura da fonte a 600 °C. Além disto, a deposição do filme de CdTe pode ser realizada com 1 Torr de O₂ e 14 Torr de He durante 3,67 minutos. O ataque antes da deposição do contato traseiro deve ser realizado no máximo 10 minutos antes de sua efetiva deposição. Outra alteração seria depositar uma camada anti-refletora de MgF₂ de 100 nm sendo que a área efetiva da célula pode ser definida pela aplicação de uma máscara. Com todas estas modificações, a eficiência da célula tem alcançado o valor de 15,4% (ROSE, 1999).

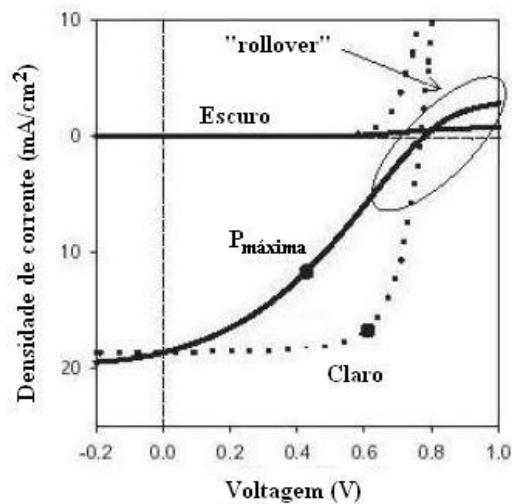


FIG. 2.13: Curva I x V de duas células solares diferentes mostrando o efeito da presença de uma barreira no contato; a linha pontilhada refere-se a um contato ôhmico e a linha cheia refere-se a um contato retificador, com a presença do “rollover” (POTLOG, 2003).

2.7 A CAMADA DE CdS E SEUS ELEMENTOS QUÍMICOS: Cd E S

2.7.1 CÁDMIO

O cádmio é um elemento químico de número atômico 48 e de massa atômica igual a 112,4 u.m.a. À temperatura ambiente, o cádmio encontra-se no estado sólido. Juntamente com o zinco e o mercúrio, ocupa o grupo IIB da tabela periódica. É um metal branco acinzentado, dúctil à temperatura ambiente (tão mole que pode ser cortado com a faca) e bom condutor de

calor e eletricidade. Muito parecido com o zinco, porém menos reativo. Não reage com o oxigênio do ar, mas forma o óxido quando aquecido. Seu estado de oxidação mais comum é o +2. Pode apresentar o estado de oxidação +1, mas é muito instável. O cádmio não se deixa atacar por hidróxidos cáusticos nem pela água, mas reage com seu vapor quando aquecido ao rubro, dando óxido de cádmio e hidrogênio. Ele também reage com os ácidos clorídrico e sulfúrico, formando cloreto e sulfeto de cádmio, e com o ácido nítrico diluído ou concentrado.

O cádmio é um elemento escasso na crosta terrestre. As reservas são difíceis de serem encontradas e existem em pequenas quantidades na natureza e, em geral, estão associadas a minérios de zinco, como a esfarelita (ZnS), na qual se encontra na proporção de 0,1 a 0,5%. O cádmio ocorre também na forma de sulfeto (CdS), formando a greenockita. É quase sempre obtido como subproduto dos minérios de zinco, cobre e chumbo, por destilação em colunas de fracionamento. O cádmio era muito empregado na fabricação de baterias, especialmente nas baterias alcalinas de níquel-cádmio, entretanto elas estão sendo substituídas gradativamente, devido ao risco que este metal representa à saúde. É empregado em galvanoplastia como revestimento, utilizado como anticorrosivo, depositado eletroliticamente sobre certas partes de aviões, automóveis etc. Emprega-se o cádmio em ligas de baixo coeficiente de atrito e grande resistência à fadiga; em ligas fusíveis e em reatores atômicos. Alguns sais de cádmio são utilizados como pigmentos. Por exemplo, o sulfato de cádmio é empregado como pigmento amarelo. Alguns compostos fosforescentes de cádmio são empregados em televisores. Alguns compostos de cádmio são empregados como estabilizantes de plásticos como, por exemplo, no PVC (LOS ALAMOS, 2003).

A toxicidade que este metal pesado apresenta é similar à do mercúrio e possivelmente se liga a resíduos de cisteína. A metalotioneína, que apresenta resíduos de cisteína, se liga seletivamente com o cádmio.

A exposição ao cádmio ocorre geralmente através de duas fontes principais: a primeira é por via oral (por água e ingestão de alimentos contaminados) e a segunda por inalação. Os fumantes são os mais expostos ao cádmio porque os cigarros contêm este elemento. Muitos fumantes contêm o dobro do cádmio presente nos organismos de não fumantes.

Pequenas quantidades de cádmio são encontradas naturalmente no ar, na água, no solo e nos alimentos. Para a maioria das pessoas, a comida é a principal fonte de exposição ao cádmio porque muitos alimentos tendem a absorvê-lo e a retê-lo. As plantas absorvem este elemento principalmente do solo e da água. A fonte mais importante de descarga do cádmio para o meio ambiente é a queima de combustíveis fósseis (como carvão e petróleo) e a

incineração de lixo doméstico. O cádmio também contamina o ar quando se fundem rochas para extrair zinco, cobre ou chumbo. Trabalhar ou viver à proximidade de uma destas fontes contaminantes pode resultar numa exposição significativa ao cádmio.

Alguns órgãos vitais são alvos da toxicidade do cádmio. Em organismos intensamente expostos, o cádmio ocasiona graves enfermidades ao atuar sobre estes órgãos. Existem atualmente algumas descrições de possíveis mecanismos de toxicidade do cádmio, entretanto, o modo real pelo qual este elemento age como agente tóxico tem sido pouco estudado. O cádmio entra na corrente sanguínea por absorção no estômago ou no intestino logo após a ingestão do alimento ou da água, ou por absorção nos pulmões após a inalação. Muito pouco cádmio entra no corpo através da pele. Usualmente só é absorvido pelo sangue aproximadamente 2 a 6% do cádmio ingerido por via oral, entretanto é absorvido de 30 a 64% quando inalado (CADMIUM, 2009). Uma vez absorvido, o cádmio é transportado pela corrente sanguínea até o fígado, onde se une a uma proteína de baixo peso molecular. Pequenas quantidades desse complexo proteína-cádmio passam continuamente do fígado para a corrente sanguínea, para serem transportadas até os rins e filtradas através dos glomérulos, para posteriormente serem reabsorvidas e armazenadas nas células tubulares dos rins. Este último órgão excreta de 1 a 2% do cádmio obtido diretamente das fontes ambientais. A concentração do metal nos rins é aproximadamente 10 mil vezes mais alta que a da corrente sanguínea. A excreção fecal do metal representa uma mínima quantidade do cádmio não absorvido no sistema gastrointestinal. Por outro lado, estima-se que a vida biológica do cádmio nos humanos varia de 13 a 40 anos. Embora as exposições prolongadas sejam extremamente raras atualmente, a ingestão de altas doses é causa de severas irritações no estômago provocando vômitos e diarreias e sua inalação causa graves irritações nos pulmões. Entretanto, causam maior preocupação os efeitos a baixas exposições durante muito tempo.

2.7.2 ENXOFRE

O enxofre é um elemento químico de número atômico 16 e de massa atômica 32. À temperatura ambiente, o enxofre encontra-se no estado sólido. O enxofre, um não-metal insípido e inodoro, é facilmente reconhecido na forma de cristais amarelos que ocorrem em diversos minerais de sulfeto e sulfato, ou mesmo em sua forma pura (especialmente em

regiões vulcânicas). Tem uma coloração amarela, mole, frágil, leve, desprende um odor característico de ovo podre ao misturar-se com o hidrogênio e arde com chama azulada formando dióxido de enxofre. É insolúvel em água, porém se dissolve em dissulfeto de carbono. É multivalente e apresenta como estados de oxidação mais comuns os valores -2, +2, +4 e +6. Em todos os estados, sólido, líquido e gasoso, apresenta formas alotrópicas cujas relações não são completamente conhecidas. As estruturas cristalinas mais comuns são o octaedro ortorrômbico (enxofre α) e o prisma monoclinico (enxofre β) sendo a temperatura de transição de 96 °C; em ambos os casos o enxofre se encontra formando moléculas S_8 na forma de anel. As diferentes disposições destas moléculas produzem as diferentes estruturas cristalinas. À temperatura ambiente, a transformação de enxofre monoclinico em ortorrômbico, mais estável, é muito lenta. O enxofre, elemento muito abundante na crosta terrestre, é encontrado em grandes quantidades na forma de sulfetos (galena) e de sulfatos (gesso). Na forma nativa, é encontrado junto a fontes termais, zonas vulcânicas e em minas de cinábrio, galena, esfalerita e estibina. É extraído pelo processo Frasch que consiste em injetar vapor de água superaquecido para fundir o enxofre, que posteriormente é bombeado para o exterior utilizando-se ar comprimido. O enxofre é usado em múltiplos processos industriais como, por exemplo, a produção de ácido sulfúrico para baterias, a fabricação de pólvora e a vulcanização da borracha. O enxofre também tem usos como fungicida e na manufatura de fosfatos fertilizantes.

2.8 PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO DA CAMADA DE CdS

Células solares de CdS/CdTe podem ser depositadas por várias técnicas. A literatura relata células com eficiências superiores a 10% fabricadas com filmes depositados por pulverização catódica (ROMEO, 2004), eletrodeposição (JOSHI, 2007), LPCVD (ROSE, 1999), dentre outras, cada uma com seus próprios méritos e vantagens. Neste trabalho serão descritos apenas os processos CBD e CSS.

Antes de prosseguir com os processos de deposição da camada de CdS, vale a pena tecer alguns comentários sobre a camada TCO, tendo em vista que suas propriedades podem influenciar diretamente as propriedades do CdS e a eficiência das células.

Na TAB. 2.1 estão citadas as propriedades de alguns dos materiais mais importantes usados como TCO em células solares (ACEVEDO, 2006). É possível obter vantagem pela combinação das propriedades de diferentes filmes de TCO, formando uma bicamada. Por exemplo, incorporando-se ao TCO 50 nm de uma camada resistiva de SnO₂, In₂O₃, ZnO, ou Zn₂SnO₄, a espessura da camada de CdS pode ser reduzida para menos de 80 nm (ACEVEDO, 2006), o que significa um aumento de resposta na região de comprimentos de onda do azul.

TAB. 2.1: Propriedades de alguns materiais usados como TCO.

Material	Resistividade (Ω cm)	Transparência (%)
SnO ₂	8×10^{-4}	80
In ₂ O ₃ :Sn	2×10^{-4}	80
In ₂ O ₃ :Ga	2×10^{-4}	85
In ₂ O ₃ :F	2.5×10^{-4}	85
Cd ₂ SnO ₄	2×10^{-4}	85
Zn ₂ SnO ₄	10^{-2}	90
ZnO:In	8×10^{-4}	85

2.8.1 DEPOSIÇÃO POR BANHO QUÍMICO (CBD)

Dos dois processos de deposição que serão utilizados, o de deposição por banho químico é, sem dúvida, o mais abordado pela literatura. Além da simplicidade, o fato de ter sido este o processo usado para crescer o filme de CdS da célula recorde de eficiência o torna bastante explorado na literatura (FEREKIDES, 1994) (WU, 2001). As principais vantagens encontradas na deposição do CdS por CBD são: melhor cobertura, formando filmes com menos buracos e mais compactos (BIRKMIRE, 1997); introduz uma boa quantidade de oxigênio nos filmes, que é útil para diminuir a interdifusão entre CdS e CdTe; e finalmente, é uma técnica de baixo custo devido às baixas temperaturas envolvidas e ao fato de não

necessitar de um sistema de vácuo para a deposição. Já como desvantagens, o CBD possui uma menor produtividade por causa do tempo de deposição (o que torna esta técnica não adequada para produção em larga escala) e, principalmente, gera uma grande quantidade de rejeitos líquidos tóxicos que devem ser cuidadosamente descartados. Entretanto, cabe ressaltar que estes rejeitos podem ser reciclados (DHERE, 2004) (FEREKIDES, 2000).

A deposição de filmes de CdS por CBD envolve a decomposição da tiouréia ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$), fonte de enxofre, em uma solução alcalina contendo íons de Cd^{2+} , os quais podem ser fornecidos por um sal de cádmio, tal como acetato de cádmio ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), sulfato de cádmio (CdSO_4) ou cloreto de cádmio (CdCl_2). A maioria dos trabalhos tem usado amônia para fornecer o meio alcalino adequado a partir do controle do pH e também para atuar como complexante (SOUNDESWARAN, 2004). A FIG. 2.14 mostra, de forma esquemática, uma proposta das reações envolvidas no processo de formação de filmes de CdS por CBD (KOSTOGLU, 2001). O modelo sugere duas possibilidades: reação heterogênea, com a formação de complexos metaestáveis de S^{2-} , os quais reagem com os complexos de cádmio no substrato, formando o filme de CdS; ou reação homogênea entre os íons Cd^{2+} e S^{2-} , com a indesejada formação de CdS no banho e deposição de particulados no substrato.

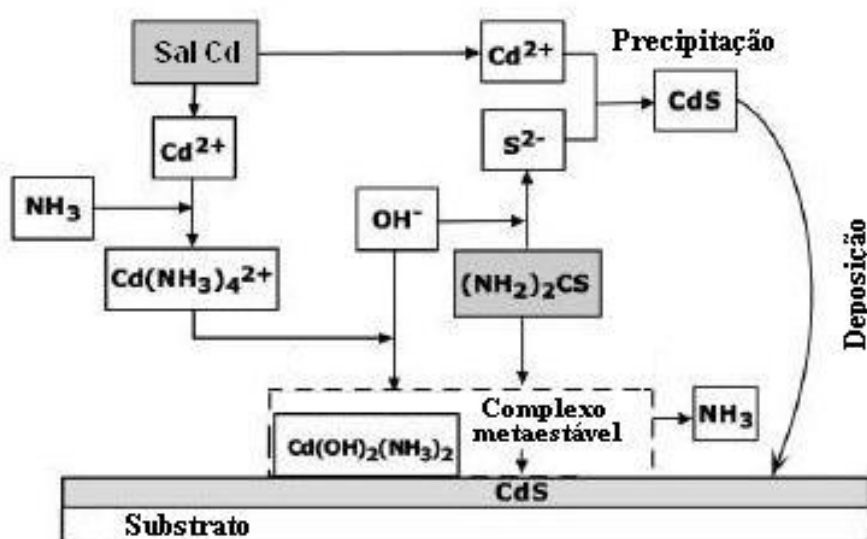
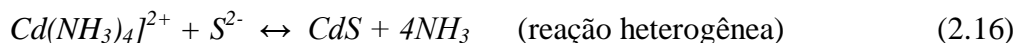


FIG. 2.14: Representação esquemática das reações químicas envolvidas na técnica CBD (KOSTOGLU, 2001).

A maior dificuldade da deposição de filmes de CdS por CBD está no controle da precipitação do CdS no banho. Como o produto da solubilidade do CdS no meio aquoso é muito pequeno, aproximadamente 10^{-25} , o controle desta precipitação pode ser feito

limitando-se a concentração de íons livres de cádmio na solução. O aumento na concentração de íons de cádmio aumenta a reação homogênea, levando à formação dos precipitados coloidais de CdS na solução. Para controlar esta concentração, usa-se a amônia como agente formador de complexos. O problema é que a amônia evapora a 80 °C, o que acarreta mudanças bruscas no valor do pH do banho. Assim, usa-se sulfato de amônia ((NH₄)₂SO₄) ou acetato de amônia (NH₄CH₃COO) (SOUNDESWARAN, 2004). A adição extra de um agente complexante reduz a disponibilidade de íons livres do metal e contribui para controlar a reação homogênea no recipiente.

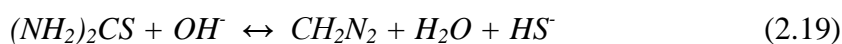
Outro modelo que estabelece as reações envolvidas durante o crescimento de filmes de CdS por CBD foi proposto por Soundeswaran (SOUNDESWARAN, 2004), conforme mostrado nas equações abaixo (EQ. 2.11 a EQ. 2.17), onde a reação entre os complexos de cádmio com o íon S²⁻ ocorre preferencialmente no substrato (EQ. 2.16) e a reação entre os íons de Cd²⁺ e S²⁻ favorecem a formação do CdS no banho (EQ. 2.17).



Um outro mecanismo de produção de íons de cádmio pode ser dado pela hidrólise de Cd(OH)₂, a saber:



No caso da produção dos íons do sulfeto, o mecanismo pode ocorrer por intermédio de uma solução alcalina aquosa de tiouréia:



Os parâmetros de deposição a serem controlados na técnica de CBD são as concentrações dos reagentes, a velocidade de agitação, a temperatura, a forma de introdução da tiouréia e o

pH da solução, além do tempo de deposição. Vários autores têm discorrido sobre a influência de cada um destes parâmetros nas propriedades dos filmes obtidos.

Kostoglou (KOSTOGLOU, 2001) propôs um modelo de crescimento estrutural de superfície, seguindo a teoria cinética, com objetivo de obter informações sobre a qualidade do filme e também de sua espessura. Segundo ele, os fenômenos que ocorrem durante o processo de CBD são: a nucleação, a coalescência da partícula e o crescimento da partícula pela adição iônica e pela deposição da partícula. Assim sendo, a teoria clássica de nucleação pode ser usada. Supõe-se também que a reação está dominada pelo crescimento das partículas e que o mesmo mecanismo é válido para o crescimento do filme. Os primeiros estágios do crescimento do CdS são muito importantes e acredita-se que influenciam fortemente a uniformidade e a aderência do filme. As imagens de um filme em desenvolvimento em diversos períodos de tempo foram estudadas por Kostoglou (KOSTOGLOU, 2001) e revelaram que os núcleos são gerados continuamente no substrato e crescem como partículas de superfície. Isto difere da teoria da cristalização, a qual supõe um crescimento uniforme do filme (camada por camada). Além disso, o estudo suporta a conjectura de que os filmes e as partículas de CdS na solução crescem na mesma taxa. Com o passar do tempo, as partículas da superfície crescem e coalescem com outras para criar um filme contínuo. O modelo proposto supõe nucleação instantânea e usa como parâmetros o número de núcleos por unidade de área e o ângulo de contato entre o CdS e o substrato, dando a taxa de crescimento inicial do filme, baseada na massa.

Oliva (OLIVA, 2001) relata um banho químico formado por uma solução aquosa de cloreto do cádmio (CdCl_2), hidróxido de potássio (KOH), nitrato de amônia (NH_4NO_3) e tiouréia ($\text{CS}[\text{NH}_2]_2$) a 75 °C. As deposições variaram na forma como a solução estava sendo agitada:

- com um agitador magnético durante a deposição, o qual se mostrou útil para evitar gradientes de concentração e precipitação. O efeito da velocidade angular do agitador não foi importante nas propriedades dos filmes. Nesta modalidade, a solução é agitada, principalmente quando o substrato é posto no banho.
- com vibração ultrassônica do banho; neste caso, o recipiente do banho químico e as amostras são colocadas em um vibrador ultrassônico de 42 kHz e a temperatura do banho é mantida por um aquecedor elétrico.

A morfologia da superfície dos filmes apresentou grandes diferenças para as duas técnicas de agitação. A rugosidade da superfície dos filmes depositados com agitação magnética é o dobro da rugosidade dos filmes depositados com vibração ultra-sônica. A rugosidade dos filmes de CdS está relacionada com a espessura do filme e o tempo de deposição. Utilizando a vibração ultra-sônica pôde-se controlar com maior facilidade o valor da banda proibida. Além disso, os filmes obtidos com esta técnica mostraram-se mais transparentes e livres de impurezas na superfície.

Outro trabalho que merece destaque é o de Romeo (ROMEO, 2001), onde as camadas de CdS foram crescidas por CBD a uma temperatura de 80 °C. O banho era formado por uma solução de sal de cádmio, amônia e tiouréia. As camadas de CdS foram depositadas com espessuras que variaram de 70 a 100 nm. O resultado foram filmes de elevada transmitância ótica. As camadas de CdS foram recozidas em vácuo a 450 °C ou tratadas com CdCl₂ antes do crescimento de camadas de CdTe. Outra conclusão obtida neste trabalho é que quando se deposita uma camada de CdTe sobre uma camada de CdS crescida por CBD, os grãos do filme de CdTe são maiores, mesmo nas condições de como-depositada.

Dharmadas (DHARMADASA, 2002) propôs um banho formado por 0,02 M de CdCl₂, 0,07 M de NH₄Cl e 0,14 M de tiouréia. O pH e a temperatura do banho foram 9,5 e 90 °C, respectivamente. A solução foi agitada continuamente durante os 15 min de deposição. Após a deposição, os filmes de CdS foram recozidos a 450 °C por 20 min em ar, a fim de aumentar a condutividade elétrica. A espessura dos filmes obtidos foi 100 nm. Neste trabalho, foram produzidas células com os seguintes parâmetros fotovoltaicos: V_{OC} = 600 mV, FF = 60% e J_{sc} = 60 mA/cm². Este trabalho verificou também que o tratamento com CdCl₂ e o tratamento térmico, ao ar, a 450 °C por 20 min, foram cruciais para obtenção de células eficientes. Neste caso, o cloro atuou como um dopante n, tanto para o CdS quanto para o CdTe, reduzindo a resistência em série, além disto foi observado o crescimento dos grãos.

Metin (METIN, 2003) depositou filmes de CdS em temperaturas mais baixas, em torno de 60 °C. As concentrações utilizadas no banho foram: CdSO₄ 1M, tiouréia 1,4M, hidrazina 2,25 M, e NH₃ 25%. O tempo de deposição variou entre 1 a 18 minutos. Os resultados revelaram que os filmes de CdS crescidos a 60 °C sem agitação possuíam boas propriedades óticas e aderência ao substrato. Uma mistura das fases cúbica e hexagonal foi observada nestes filmes, sendo que o percentual da fase hexagonal aumentou após o recozimento. O tamanho do cristalito encontrado foi de 75-100 nm para filmes como-depositados e aproximadamente 180 nm para filmes recozidos em temperaturas de 200, 300, 400 e 500 °C

por 1 h. Neste trabalho foi constatado que o índice de refração em um dado comprimento de onda diminui com o aumento da temperatura de recozimento. Este efeito fica bem claro em $\lambda = 700$ nm, onde o índice muda de 2,28 para 1,81. Observou-se também que o coeficiente de absorção ótica dos filmes diminui com o aumento da espessura. A banda proibida também diminuiu com este recozimento sequencial.

Soundeswaran (SOUNDESWARAN, 2004) utilizou uma solução aquosa de sulfato de cádmio 0,01 M e tiouréia 0,1 M, além de sulfato de amônia de 0,1 a 0,325 mol% e amônia aquosa de 10 N, como agentes complexantes. A temperatura (70-90 °C) e o pH (9,5-11,5) da solução foram os parâmetros variados para a otimização do processo. Foi observado que quando a temperatura do banho alcançou os 55 °C, a solução começou a mudar de cor do amarelo pálido, chegando ao amarelo alaranjado a 90 °C. Após a deposição, os filmes foram recozidos em uma atmosfera do nitrogênio. Os resultados mostraram que os filmes crescidos acima de 70 °C são cristalinos, com orientação preferencial (111). As amostras recozidas entre 300 °C e 400 °C apresentaram a fase cúbica e a recozida a 450 °C apresentou a fase hexagonal. Isto mostrou que uma transição de fase ocorre entre 400 e 450 °C, devido à fase cúbica do CdS ser metaestável. A análise da superfície dos filmes de CdS mostrou que, quando depositado na ausência do sulfato de amônia, o crescimento do filme de CdS ocorre pelo mecanismo de ilhas. A formação das ilhas ilustra a rápida formação do CdS devido à maior concentração de íons livres de cádmio. A adição do sulfato de amônia diminui a taxa de reação homogênea, favorecendo uma deposição mais uniforme.

Lee (LEE, 2005) utilizou filmes de CdS mais espessos, da ordem de 300 nm. Os filmes foram preparados em uma solução aquosa de acetato de cádmio ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), amônia (NH_3), acetato de amônia ($\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO})$) e tiouréia ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$). Os filmes apresentaram duas fases cristalinas: a hexagonal (wurtzita) e a cúbica (blenda do zinco). Entretanto, nenhuma mudança na estrutura cristalina dos filmes ocorreu após o tratamento térmico em ambiente de H_2 . O filme de CdS, como-depositado, apresentou um grande número de grãos pequenos (menores que 100 nm de diâmetro). Além disso, algumas partículas grandes (de aproximadamente 500 nm de tamanho) foram vistas na superfície. Estas partículas coloidais puderam ser removidas pelo tratamento térmico em H_2 , visando tornar a superfície o mais homogênea possível. Após o recozimento a 400 °C, o tamanho do grão do filme de CdS teve um ligeiro aumento. A banda proibida dos filmes produzidos foi de 2,37 eV.

Hiie (HIIE, 2006) utilizou soluções aquosas de cloreto de cádmio ($\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$) e de tiocarbamida ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$) como precursores principais para a preparação dos filmes de CdS. A

temperatura e o pH foram 85 °C e 10, respectivamente. A relação molar de Cd/S no banho foi mantida como 1:2. Os filmes foram recozidos em vácuo (0,01 Torr) a 450 °C por 5 minutos e refrigerados lentamente até a temperatura ambiente. Todos os filmes de CdS exibiram elevada transparência ($\approx 90\%$) na região visível. A banda de energia foi deslocada de 2,51 eV para 2,42 eV e a resistividade caiu de 50 $\Omega\cdot\text{cm}$ para 0,1 $\Omega\cdot\text{cm}$ como resultado do recozimento.

Em outro trabalho (VIGIL-GALÁNA, 2006), a camada de CdS foi formada a partir de uma solução aquosa, aquecida a 75 °C, contendo cloreto de cádmio, cloreto de amônia, hidróxido de amônia e tiouréia. As concentrações de NH_3 (2,3 mol/l), de NH_4Cl (2×10^{-2} mol/l) e de CdCl_2 ($2,4 \times 10^{-3}$ mol/l) foram as mesmas para todas as deposições. A cinética de crescimento foi levantada para se obter filmes com espessuras similares. O recozimento neste caso só foi realizado após a deposição do CdTe. Os filmes foram revestidos com uma camada de 200 nm de CdCl_2 e recozidos a 400 °C por 30 minutos no ar. Neste trabalho foi estudada a influência da concentração da tiouréia na solução na resposta espectral de células solares de CdS/CdTe, através da variação da relação S/Cd. A resposta espectral foi modificada significativamente somente para baixos comprimentos de onda. Células solares fabricadas com CdS depositado por CBD onde a razão S/Cd = 5 apresentaram valores ótimos tanto para a curva I x V quanto para a resposta espectral.

2.8.2 DEPOSIÇÃO POR SUBLIMAÇÃO EM ESPAÇO REDUZIDO (CSS)

Esta técnica começou a ser utilizada por Nicoll (NICOLL, 1963) para o crescimento heteroepitaxial de arseneto de gálio (GaAs) sobre germânio (Ge). A partir daí, tem sido utilizada na deposição de diversos materiais semicondutores como CdS, CdSe, CdTe, Ge, GaP, $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, GaAs, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, InP, Si, Zn_3P_2 , ZnS, ZnSe e ZnTe, não só para uso em células solares como também para diversos fins (ANTHONY, 1984). Na década de 70, Bonnet e Rabenhorst (BONNET, 1972) utilizaram a técnica CSS para fabricação da primeira célula CdS/CdTe eficiente, a qual apresentou eficiência de cerca de 5%.

A técnica CSS é caracterizada como um processo de deposição física a vapor, que usa uma configuração especial, onde a distância entre a fonte e o substrato é da ordem de poucos milímetros (menor que 1/10 do diâmetro da fonte e do substrato (NICOLL, 1963)). A

deposição do CdS é baseada na dissociação reversível (EQ. 2.21) do material em altas temperaturas, tal como:



A partir da variação de energia livre (ΔG_{CdS}) da reação acima, é possível se obter a constante de equilíbrio da reação:

$$K = P_{\text{Cd}} \cdot P_{\text{S}_2}^{1/2} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{CdS}}}{RT}\right) \quad (2.22)$$

onde: P_{Cd} P_{S_2} são as pressões parciais de Cd e S_2 em equilíbrio com o CdS, R é a constante dos gases e T é a temperatura.

Normalmente no sistema de CSS são utilizadas altas pressões (acima de 1 Torr), assim sendo, a difusão passa a ser o principal mecanismo de transporte de material da fonte para o substrato, em vez da evaporação livre.

Anthony e colaboradores (ANTHONY, 1984) apresentaram um desenvolvimento matemático deste mecanismo. Os fluxos de Cd e S_2 podem ser descritos a partir da 1ª lei de Fick:

$$F = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.23)$$

onde: D é o coeficiente de difusão e C é a concentração das espécies dada pela EQ. 2.24

$$C = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT} \quad (2.24)$$

onde: N é o número de moléculas, V é o volume, P é a pressão, T é a temperatura e k é a constante de Boltzmann.

Assim, o fluxo de moléculas será dado por:

$$F = \frac{D}{kh} \left[\frac{P_{fo}}{T_{fo}} - \frac{P_{sub}}{T_{sub}} \right] \quad (2.25)$$

onde os subscritos fo e sub se referem a fonte e substrato, respectivamente, e h é a distância fonte-substrato.

Assim sendo, os fluxos de moléculas de Cd e S_2 que se difundem pelo gás presente no ambiente de deposição, serão:

$$F_{\text{Cd}} = \frac{D_{\text{Cd},j}}{kh} \left[\frac{P_{\text{Cd}(fo)}}{T_{fo}} - \frac{P_{\text{Cd}(sub)}}{T_{sub}} \right] \quad (2.26)$$

$$F_{S_2} = \frac{D_{S_2,j}}{kh} \left[\frac{P_{S_2(fo)}}{T_{fo}} - \frac{P_{S_2(sub)}}{T_{sub}} \right] \quad (2.27)$$

onde o índice j representa o gás do ambiente de deposição.

$D_{i,j}$ é o coeficiente de difusão do material i no gás j presente no ambiente. Este coeficiente, obtido da teoria cinética dos gases é dado por (JOST, 1960):

$$D_{i,j} = \frac{3kT}{[2(P_i + P_j)(\sigma_i + \sigma_j)^2]} \left[\frac{kT(m_i + m_j)}{2\pi m_i m_j} \right]^{1/2} \quad (2.28)$$

onde: P_i é a pressão parcial de Cd ou S_2 , m é a massa molecular e σ é o diâmetro molecular de colisão, o qual, para uma deposição de CdS por CSS em uma atmosfera de argônio, é dado por (LANDLT-BOERNSTEIN, 1965):

- Cd (cádmio): σ (nm) = $0,244(1 + 1053/T)^{1/2}$.
- S_2 (enxofre): σ (nm) = $0,368(1 + 351/T)^{1/2}$.
- Ar (argônio): σ (nm) = $0,299(1 + 142/T)^{1/2}$.

Pela EQ. 2.28 pode-se perceber que quanto maior o diâmetro e a massa molecular do material e do gás, menor o valor do coeficiente de difusão e menor o fluxo, o que ocasionará a diminuição da taxa de deposição. Além disto, em condições normais, numa deposição em um sistema CSS, a pressão do ambiente é muito maior que a pressão parcial do material que está sendo depositado, o que significa que o coeficiente de difusão é inversamente proporcional à pressão do sistema.

Para que ocorra o equilíbrio, tanto na fonte quanto no substrato, os fluxos atômicos de Cd e S_2 deverão ser iguais, assim:

$$F = F_{Cd} = 2F_{S_2} \quad (2.29)$$

No caso da diferença de temperatura entre fonte e substrato ser maior que 70 °C, tem-se que a pressão do CdS na fonte é pelo menos dez vezes maior que a mesma pressão no substrato, o que permite desprezar os termos $P_{Cd(sub)}$ e $P_{S_2(sub)}$ nas EQ. 2.26 e EQ. 2.27. Dividindo-se estas duas equações, igualando o resultado à EQ. 2.29 e definindo $r = P_{Cd(fo)} / P_{S_2(fo)}$, tem-se:

$$r = 2 \frac{D_{S_2,j}}{D_{Cd,j}} \quad (2.30)$$

A partir das EQ. 2.30 e EQ. 2.28, esta já empregando o respectivo valor de suas constantes, pode-se determinar os seguintes valores: $D_{Cd,j}/D_{S_2,j} = 1,13$ e $r = 1,77$.

Assim, juntando as EQ. 2.22 e EQ. 2.26 à definição de r , tem-se:

$$F = \frac{D_{Cd,j}}{kh} \left[\frac{r^{1/3} K_{fo}^{2/3}}{T_{fo}} - \frac{2^{1/3} K_{sub}^{2/3}}{T_{sub}} \right] \quad (2.31)$$

Finalmente, a taxa de deposição por difusão do filme (Γ_D) pode ser retirada da seguinte expressão:

$$\Gamma_D = F \frac{M_{CdS}}{N_A \rho_{CdS}} \quad (2.32)$$

onde: F é a quantidade de CdS que chega ao substrato por unidades de área e de tempo, dado pela EQ. 2.31, M_{CdS} é a massa molar do composto ($M_{CdS} = 144,45$ g), N_A é o número de Avogadro e ρ_{CdS} é a densidade do filme, que pode ser aproximada para a densidade do cristal ($\rho_{CdS} = 4,83$ g/cm³).

Como pode ser visto na EQ. 2.32, a taxa de deposição é proporcional ao coeficiente de difusão, além disso, esta taxa será menor quando a atmosfera de deposição contiver gases formados por moléculas mais pesadas e maiores como Ar, N₂ e O₂ do que gases de moléculas menores como He e H₂. No caso de existir mais de um gás nesta atmosfera, o coeficiente de difusão é calculado utilizando-se a média ponderada dos coeficientes de cada um dos gases, de acordo com suas respectivas percentagens.

Assim, esta modelagem mostra que a taxa de deposição é proporcional à diferença de temperatura entre fonte e substrato. Além disto, ela é inversamente proporcional à pressão do sistema e à distância fonte-substrato. Estas equações foram verificadas experimentalmente por alguns autores (KESTNER, 2003), (KUMAR, 2003), (SOSA, 1989) e (ANTHONY, 1984).

Outro mecanismo de transporte de material que pode atuar como limitante na taxa de deposição por CSS é a evaporação livre. Este mecanismo é mais atuante quando as pressões envolvidas no sistema são menores que 1 Torr. Nestas pressões, a taxa de deposição passa a ser menor que a prevista pelo mecanismo de difusão. Isto pode ser explicado pela diminuição do coeficiente de aderência, ou seja, quanto menor a pressão do sistema, menor a pressão contrária à ressublimação das moléculas (ROMEO, 2004) (KESTNER, 2003).

A fim de facilitar a determinação da taxa de difusão, as constantes associadas aos elementos Cd e S e ao composto CdS foram inseridas na EQ. 2.32. O resultado está mostrado na EQ. 2.33, que pode ser utilizada em uma planilha para determinar a referida taxa. Esta

equação foi obtida para uma atmosfera de deposição de argônio. Para obter a taxa de deposição em nm/min, basta apenas introduzir na EQ. 2.33 as temperaturas da fonte (T_{fo}) e do substrato (T_{sub}), ambas em Kelvin, a distância fonte-substrato (h), em mm, e a pressão do sistema (P) em Torr.

$$Taxa = 9,2295 \times 10^{13} \left(\frac{10^{\frac{-11498}{T_{fo}}}}{T_{fo}} - 1,042 \frac{10^{\frac{-11498}{T_{sub}}}}{T_{sub}} \right) \times \frac{\sqrt{(T_{fo} + T_{sub})^3}}{P \times h \times (X + Y)^2} \quad (2.33)$$

onde:

$$X = 0,244 \sqrt{1 + \frac{2106}{T_{fo} + T_{sub}}} \quad (2.34)$$

$$Y = 0,299 \sqrt{1 + \frac{284}{T_{fo} + T_{sub}}} \quad (2.35)$$

As moléculas gasosas de cádmio e de enxofre, ao chegarem ao substrato, iniciam a formação do filme. Esta formação é feita em duas etapas distintas que ocorrem simultaneamente, que são a nucleação e o crescimento dos grãos. A nucleação ocorre logo após a condensação das moléculas na fase vapor. Assim, moléculas que incidem no substrato são fisicamente adsorvidas e, mais tarde, estas moléculas podem ser quimicamente adsorvidas ou até mesmo podem ressublimar. Enquanto estas moléculas encontram-se na superfície do substrato, elas podem interagir com outros átomos adsorvidos e assim formar agregados (clusters), configurando a etapa de nucleação. Com estes primeiros núcleos já formados, os demais átomos que chegam à superfície do substrato são incorporados por estes núcleos, gerando diversas ilhas do material que está sendo depositado. Quando a densidade de ilhas satura, começa um novo estágio que é o da coalescência destas ilhas. Ao mesmo tempo em que crescem, a densidade destas ilhas diminui. Esta coalescência faz com que surjam novas áreas descobertas do material, no formato de canais, nas quais podem surgir novos núcleos, processo que é chamado de nucleação secundária.

Ao continuar a deposição, os canais são preenchidos, ou por nucleação secundária ou pelo aumento das ilhas já formadas. Este processo vai aos poucos eliminando estes canais, deixando apenas pequenos buracos, que tendem a ser preenchidos completamente para formar um filme contínuo (OHRING, 1992) (NEUGEBAUER, 1970). A taxa de deposição afeta fortemente o mecanismo de crescimento do filme sobre o substrato. Altas taxas resultam em

ilhas menores e em uma maior taxa de formação das mesmas. Um filme contínuo será obtido já nos primeiros estágios de crescimento, em coberturas bem menores do que em baixas taxas. No entanto, haverá muitas ilhas pequenas que formarão filmes com grãos pequenos.

Os filmes formados por CSS são crescidos em substratos mantidos em temperaturas muito maiores que os formados por CBD; por isto, o raio crítico dos núcleos formados é bem maior, gerando grãos maiores. Além disto, esta alta temperatura permite o aumento da mobilidade do material na superfície de deposição (PORTER, 1993).

A taxa de nucleação está diretamente relacionada à taxa de incidência de átomos. Assim, o aumento da taxa de incidência de átomos proporciona um aumento na energia cinética dos átomos adsorvidos, levando a uma maior mobilidade destes, proporcionando a formação de grãos maiores (NEUGEBAUER, 1970) (CHOPRA, 1969). Entretanto um efeito antagônico pode ocorrer, já que com o aumento da taxa de incidência ocorre um aumento no número de colisões entre os átomos, provocando uma diminuição na migração superficial, além de provocar um aumento na taxa de nucleação. Como consequência disto há uma redução no tamanho de grão. Desta forma, existe um valor ótimo para a taxa de deposição. Como a pressão é um dos parâmetros que influi na taxa de incidência, um aumento nesta pressão implicará num menor fluxo de átomos. Este conceito foi observado por alguns autores (FALCÃO, 2005) e (ZELAYA, 1988), os quais citam que a faixa ótima de pressão estaria entre 1 e 50 Torr.

O processo CSS é de especial interesse para a fabricação de células solares em larga escala, pois é adequado para o processamento em linha. Além do CdS, a camada absorvedora da célula, o CdTe, também pode ser depositada por esta técnica. O tratamento térmico-químico subsequente também pode ser realizado no mesmo sistema CSS, pois o CdCl₂ pode ser transportado para o CdTe tanto por recozimento em presença do vapor CdCl₂ quanto por difusão de um filme de CdCl₂ (PAULSON, 2000) (MOUTINHO, 2000) depositado sobre o CdTe. Há ainda a possibilidade de se usar o CSS para depositar o contato traseiro de ZnTe (GOYAL, 1997). Assim sendo, todas as operações para a fabricação de uma célula solar de CdS/CdTe podem ser realizadas sem a retirada do substrato do sistema de deposição. Isto reduz os riscos de contaminação da célula, possibilitando aumentar sua eficiência, além de ser ideal em uma linha de produção industrial.

Outro fator altamente positivo no processo CSS é que o equipamento utilizado não necessita ser complexo, uma vez que opera em pressões baixas e as temperaturas envolvidas

no processo não são muito elevadas. O sistema CSS também é muito atrativo para deposição de filmes finos devido ao fato de oferecer altas taxas de deposição.

A FIG. 2.15 mostra um esquema da câmara de deposição utilizada na técnica CSS no LFF/IME. Este equipamento foi construído no próprio LFF/IME, como parte de um projeto desenvolvido entre o IME e a Petrobras (PINHEIRO, 2004) e será detalhado no capítulo 3. A fonte e o substrato são mantidos a uma pequena distância por meio de espaçadores de quartzo. Dois blocos de grafite servem como suporte da fonte e do substrato, além disto, estes blocos permitem que o aquecimento seja distribuído de forma homogênea em toda a sua extensão. O aquecimento é feito por dois conjuntos de lâmpadas halógenas. A temperatura dos blocos de grafite é constantemente monitorada por 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, 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.

O processo de deposição inicia-se com o aquecimento do material da fonte até temperaturas que consigam formar uma substancial quantidade de vapor. Este vapor difunde até o substrato onde se condensa, devido à temperatura deste substrato estar menor que a da fonte. Este processo é o único que permite usar um substrato com temperatura mais alta que outros processos a vácuo, além de permitir o uso de dopantes na fase gasosa durante o processo de deposição, que são fatores cruciais na fabricação de células solares eficientes (TYAN, 1988).

Embora a técnica CSS seja em princípio simples, existem alguns parâmetros importantes a serem controlados no processo. Tais parâmetros têm significativa influência nas propriedades dos filmes produzidos e na taxa de deposição dos mesmos. Os principais parâmetros de controle do processo CSS para a deposição de CdS são:

- temperaturas da fonte (650 a 770 °C) e do substrato (180 a 600 °C);
- distância fonte-substrato (2 a 5 mm) (FEREKIDES, 2000);
- pressão do sistema (1 a 50 Torr);
- gases do sistema (inertes e reativos).

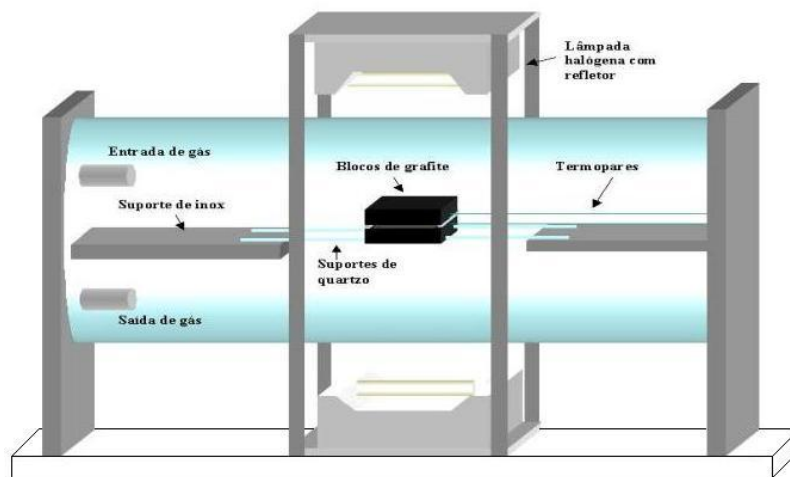


FIG. 2.15: Representação esquemática da câmara de deposição de filmes finos por CSS (PINHEIRO, 2004).

Quanto à pressão, existem aplicações da técnica CSS onde as deposições ocorrem em pressões mais elevadas, inclusive na pressão atmosférica. Esta técnica é conhecida como APCSS (Sublimação em Espaço Reduzido à Pressão Atmosférica). Sua principal característica é permitir que grande quantidade de material da fonte seja vaporizada e depositada. A grande desvantagem desta técnica é necessitar de altas temperaturas de deposição, o que implica no uso de substratos mais caros, resistentes a altas temperaturas, além de o tempo de deposição ser mais longo que nos sistemas CSS convencionais (ARAMOTO, 2003). Os gases utilizados em um sistema CSS podem ser divididos em dois grupos: os inertes (Ar e He) e os reativos (H_2 e O_2). Apesar de os gases reativos diminuírem a eficiência de transporte, eles têm sido utilizados na deposição por CSS.

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

Oliva (OLIVA, 2001) depositou filmes de CdS por CSS utilizando uma câmara de vácuo com pressão de 10^{-6} Torr. O substrato encontrava-se a 20 milímetros acima da fonte, formada por CdS em pó, da Balzers, com 99,999% de pureza, colocada em um cadinho de grafite. As temperaturas da fonte e do substrato foram 700 e 500 °C, respectivamente. O tempo de deposição variou entre 2 e 60 s. Estes filmes de CdS foram depositados em alta temperatura e os estudos mostraram que as propriedades óticas obtidas, como seria de esperar, estão relacionadas com a estrutura e a técnica de deposição.

Lee (LEE, 1999) também obteve filmes de CdS por CSS sobre substratos mantidos a 500 °C, em uma atmosfera de H₂. A temperatura da fonte foi mantida a 700 °C e a distância entre a fonte e o substrato foi de 5 mm. A espessura dos filmes ficou na faixa de 100 a 300 nm. Os filmes de CdS foram recozidos em duas temperaturas: a 400 °C em hidrogênio por 20 minutos e a 500 °C após os filmes de CdS terem sido mergulhados numa solução de CdCl₂ + CH₃OH. Todos os filmes apresentaram estrutura hexagonal com orientação preferencial (103), e o processo do recozimento não mudou a estrutura nem a relação da orientação. Após o recozimento dos filmes em atmosfera de H₂, a superfície tornou-se mais rica em Cd; entretanto, a composição do interior do filme permaneceu inalterada. Segundo o autor, o aumento de cádmio aplaina a superfície do CdS depois do recozimento e isto estaria relacionado à formação do H₂S durante este recozimento em H₂.

2.9 TRATAMENTO TÉRMICO NO CdS

Kim (KIM, 2001) faz referência a dois tipos de tratamentos, ambos realizados no sistema CSS: um em atmosfera gasosa e outro em presença de CdCl₂. Os resultados permitiram concluir que: (i) poros foram observados antes e após o recozimento; (ii) grãos maiores e poros foram formados quando o tratamento de CdCl₂ foi aplicado antes do recozimento; (iii) as células solares com CdS recozido em uma mistura 20% H₂ + N₂ mostraram desempenho mais elevado, apesar da criação de poros maiores; (iv) o tempo de recozimento do CdS por 10 minutos foi suficiente para obter desempenho ótimo para a célula solar. As eficiências ficaram em torno de 11%.

O efeito do tempo de recozimento na eficiência das células de CdS/CdTe também é abordado na literatura (OHYAMA, 1997). A rugosidade existente na superfície de filmes de CdS, independentemente do processo de fabricação, afeta a eficiência da célula solar. Esta rugosidade pode agir como um centro de recombinação em torno da camada de depleção durante a formação da interface CdS/CdTe e reduzir a eficiência da célula solar. Para remover esta rugosidade da superfície, Ohyama propõe que o CdS seja recozido ao ar, a 410 °C, durante tempos inferiores a 10 min. Após este recozimento foi observada a redução da rugosidade da superfície e um aumento na eficiência do dispositivo. Recozimentos acima de 10 min levaram a uma redução da eficiência, causada principalmente pela redução do fator de

preenchimento (FF). A medida da resistividade da camada transparente de ITO sugere que a redução do FF está relacionada à degradação do ITO. Uma elevada eficiência de conversão - 16,0% - foi obtida em uma célula de CdS-50 nm/CdTe-3,5 μm , com valores de corrente de curto circuito, tensão do circuito aberto e fator de preenchimento iguais a 26,08 mA, 840 mV e 73%, respectivamente.

2.10 CBD X CSS

O objetivo principal deste trabalho é comparar o crescimento de filmes de CdS usando as técnicas de CBD e de CSS. Assim sendo, esta seção procura dar uma rápida visão desta comparação com os dados já existentes na literatura.

Moutinho (MOUTINHO, 2003) e colaboradores depositaram filmes de CdS por CBD e CSS. Após a deposição, ambos os filmes foram submetidos ao tratamento em presença de vapor de CdCl_2 , a 400 °C, por 5 min. Os filmes depositados por CSS apresentaram estrutura hexagonal com boa cristalinidade. Após tratamento, nenhuma variação morfológica importante foi observada; apenas uma redução na densidade de defeitos planares foi constatada. Por outro lado, os filmes crescidos por CBD têm estrutura cúbica e apresentaram baixa qualidade cristalina. Entretanto, após o tratamento, estes filmes apresentaram grãos maiores e uma transição da fase cúbica para a hexagonal; além disso, uma melhora na cristalinidade foi observada, comparável à dos filmes crescidos por CSS. Os autores também observaram que os filmes depositados por CBD, ao contrário daqueles depositados por CSS, possuem uma quantidade significativa de oxigênio no seu volume, além de crescerem de forma a acompanhar a topografia do substrato – o que eles chamam de “conformal growth”. A TAB. 2.2 mostra uma comparação de rugosidade entre as técnicas de CBD e CSS dos filmes de CdS. Além disto, a TAB. 2.2 mostra, para fins de comparação, a rugosidade de um filme de SnO_2 depositado sobre um substrato de silício. A rugosidade do CdS-CBD vem do filme de SnO_2 subjacente, por causa do crescimento conformal. É importante mencionar que o menor tamanho de grão do filme não tratado de CdS-CBD permite que seja mais fácil obter um crescimento conformal. Este tipo de crescimento é importante, principalmente quando se deseja filmes tão finos como o de CdS, pois isto garantirá sua uniformidade e evitará os

chamados “shuntings-paths”. Segundo os autores, estas duas características fazem com que as células de CdS fabricadas por CBD tenham maior eficiência do que as fabricadas por CSS.

TAB. 2.2: Rugosidade obtida por AFM de filmes de CdS, tratados e não tratados, depositados por CSS e CBD em substratos de SnO₂/Si.

Processo	Condições da amostra	RMS rugosidade (nm)
CBD	Não tratado	10
	Tratado com CdCl ₂	9
CSS	Não tratado	20
	Tratado com CdCl ₂	17
SnO ₂ /Si		10

Ao contrário do CBD, os filmes de CdS-CSS não crescem acompanhando a topografia do SnO₂ por causa da maior rugosidade e tamanho de grão. O crescimento conformal é importante porque permite mais facilmente depositar um filme uniforme de CdS sobre o SnO₂ com a espessura desejada. A uniformidade impede trajetos de desvio ou regiões grossas que contribuam para a resistência em série da célula solar. Se não houver crescimento conformal, a espessura do filme variará por toda a superfície.

Outra importante característica do filme de CdS-CBD é a presença de oxigênio no interior do filme. Sabe-se que, em células solares de CdS/CdTe, a interdifusão ocorre entre as camadas de CdS e de CdTe durante o tratamento com CdCl₂. A difusão do enxofre na camada de CdTe é responsável pela diminuição da espessura do filme de CdS e pode resultar em baixo desempenho do dispositivo. O oxigênio é usado para reduzir drasticamente a difusão do S no CdTe e do Te no CdS. Este efeito é mais crítico se a espessura da camada de CdS não for uniforme, como no caso do CdS-CSS. Conseqüentemente, o índice de oxigênio pode ser outro fator a favor do CdS-CBD para o uso em dispositivos fotovoltaicos, pelo menos em dispositivos com CdTe (MOUTINHO, 2003).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de fabricação de células solares adotado pelo LFF/IME é uma versão adaptada do processo realizado no NREL. O LFF/IME produz células solares com a configuração superstrato (vidro/TCO/CdS/CdTe/Contato Traseiro) e tem trabalhado com TCO formado por dois filmes: de ITO (depositado por pulverização catódica) e de SnO₂ (neste caso, utilizam-se substratos com uma bicamada de SnO₂:F/SnO₂ fornecida pelo NREL ou substratos com uma única camada de SnO₂ adquiridos junto à empresa Flexitec do Brasil). Quanto às demais camadas, o filme de CdTe é depositado pela técnica CSS e como contato traseiro, o LFF/IME tem utilizado tanto o ouro como pasta de grafite dopada com cobre.

Todas as deposições dos filmes de CdS foram realizadas nas instalações do Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia (LFF/IME), valendo-se de materiais e equipamentos adquiridos no comércio, juntamente com equipamentos especialmente projetados e desenvolvidos dentro do próprio LFF/IME para este fim.

Este capítulo abordará a descrição dos materiais e equipamentos utilizados nas deposições dos filmes de CdS pelas duas técnicas (CBD e CSS), além de descrever os procedimentos adotados durante a execução deste trabalho. Para encerrar o capítulo, serão apresentadas as técnicas utilizadas para caracterizar os filmes obtidos.

3.1 DEPOSIÇÃO DE CdS POR CBD

A deposição de CdS por CBD é um processo bem simples. Para sua realização, o LFF/IME dispõe dos seguintes materiais e equipamentos:

- a) Placa aquecedora com agitador magnético, utilizada para o aquecimento e agitação da solução (FIG. 3.1 (a));
- b) Vasilha de vidro Pyrex com cerca de 1 litro de óleo de silicone, utilizada para realizar o aquecimento em banho-maria da solução (FIG. 3.1 (b));
- c) Recipiente com capacidade de cerca de 200 ml, local onde a reação ocorre, ou seja, onde são colocados os reagentes químicos (FIG. 3.1 (c));

d) Suporte de substratos e tampa de substratos de Teflon, acessórios confeccionados nas oficinas do IME e da IMBEL/FMCE (Indústria de Material Bélico do Brasil - Fábrica de Material de Comunicações e Eletrônica). Estes componentes foram utilizados, respectivamente, para posicionar os substratos no interior da solução e para minimizar a evaporação desta durante a etapa de aquecimento (FIG. 3.1 (d) e FIG. 3.2 (a));

e) Termômetro de mercúrio, para medir a temperatura da solução (FIG. 3.1 (e));

f) Termopar de cromel-alumel, haste de suporte e multímetro, conjunto inserido no sistema com a finalidade de monitorar a temperatura do banho-maria, permitindo assim um melhor controle da temperatura da solução (FIG. 3.1 (f));

g) Funil de vidro, usado para introduzir os reagentes na solução (FIG. 3.1 (g));

h) Dois variadores de tensão - Varivolt VM-115 - que propiciam as variações de tensões de 0 até 130 V, para alimentação do aquecedor e do agitador magnético (FIG. 3.1 (h));

i) Medidor de pH - OAKON pH6 Action Series - utilizado antes do início da reação para permitir o controle do pH da solução (FIG. 3.2 (b));

j) Pastilha de agitação magnética, utilizada no interior da solução para fornecer uma melhor homogeneização, bem como facilitar o deslocamento dos reagentes para a superfície dos substratos (FIG. 3.2 (c));

k) Capela de exaustão de gases - empresa Quimis, modelo Q 216 - no interior da qual todo o processo era realizado, para evitar a contaminação tanto da solução por agentes externos quanto do ambiente por vapores tóxicos (FIG. 3.3).

A deposição dos filmes finos de CdS foi preparada seguindo, em parte, o procedimento utilizado no NREL, onde a concentração e a relação de volume de reagentes na solução de deposição são: 137,5 ml de água deionizada, 2,0 ml de acetato de cádmio (0,033 M), 1,2 ml de acetato de amônia (1,0 M) e 2,0 ml de tiouréia (0,067 M). Outros parâmetros utilizados no NREL são: temperatura do banho durante a deposição = 90 °C; tempo de deposição = 38 minutos; amônia (3,7 M) com volume variável para controlar o pH (por exemplo, 3,7 ml de amônia colocam o pH em 11,3).

Neste trabalho, utilizou-se, como ponto de partida, a mesma concentração e volume de reagentes do NREL. Esta relação de volume entre os reagentes foi chamada de volume base (VB).

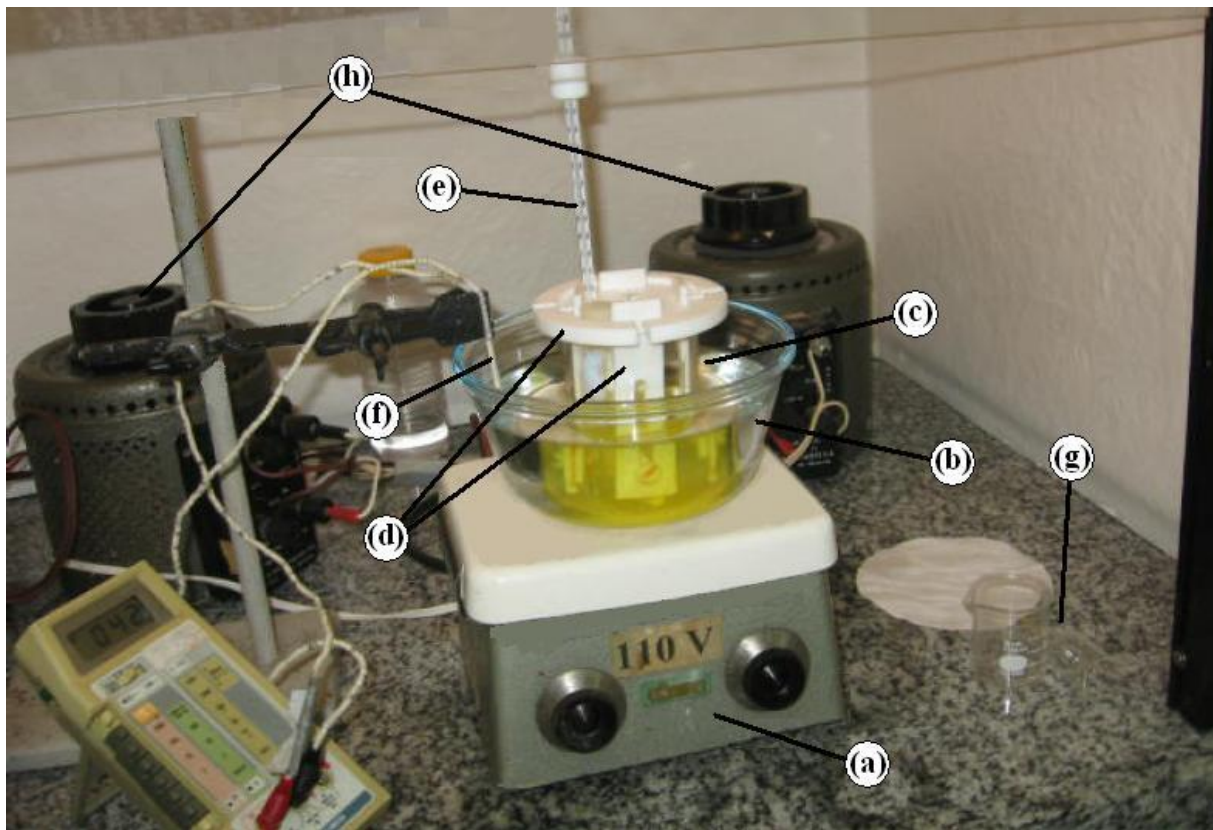


FIG. 3.1: Conjunto dos equipamentos empregados na deposição por CBD.

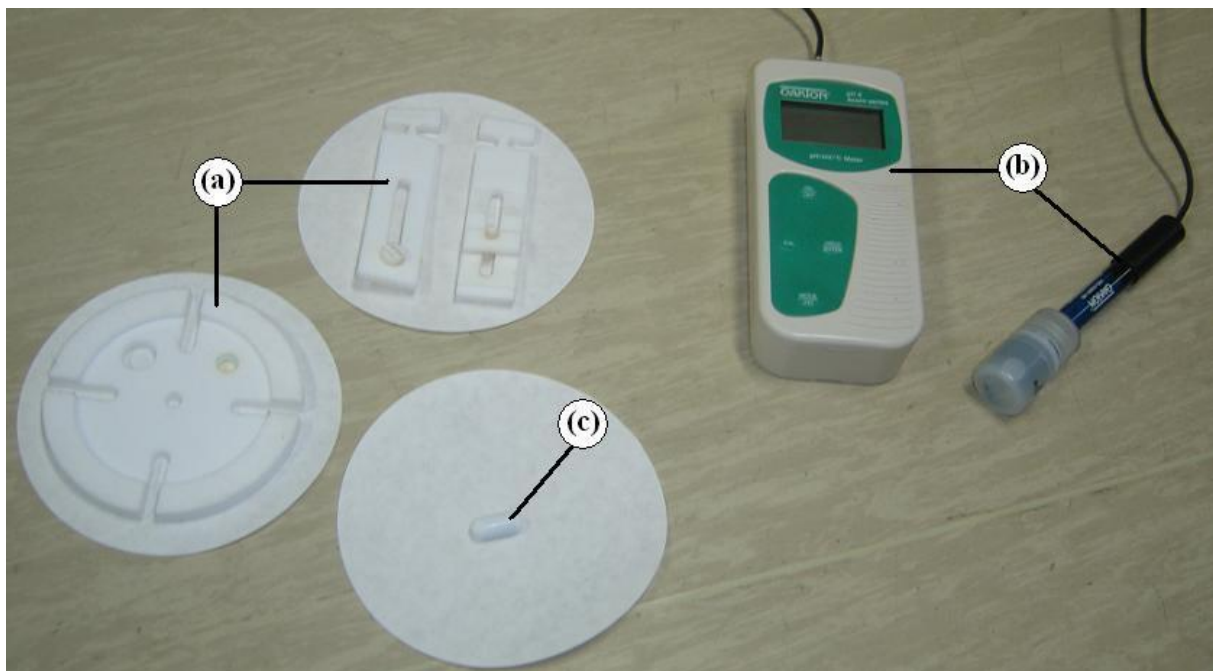


FIG. 3.2: Destaque para: (a) suportes de Teflon; (b) medidor de pH; e (c) pastilha de agitação magnética.

Os substratos utilizados na deposição de CdS possuíam tamanhos variados (de 10 mm x 25 mm e 25 mm x 25 mm). Foram utilizados substratos de vidro puro e substratos de borossilicato cobertos com dois TCOs depositados em locais diferentes: 1) no NREL: formado pela bi-camada SnO₂:F/SnO₂; 2) na empresa Flexitec: formado por uma camada de SnO₂:F.



FIG. 3.3: Visão geral do sistema de deposição por CBD. Destaque para a capela onde é realizado o processo de deposição.

A limpeza destes substratos foi realizada em uma solução aquecida de água deionizada com detergente. Depois de enxaguados, estes substratos foram levados ao ultrassom por cerca de 10 minutos dentro de um béquer com água deionizada aquecida em torno de 60 °C. Este procedimento foi realizado duas vezes. Finalmente os substratos foram secos ao ar, dentro de uma estufa com lâmpada infravermelha.

Depois de limpos, os substratos passaram por um processo simples de fixação ao suporte de Teflon (por intermédio de uma haste e um parafuso deste mesmo material) e estes suportes

foram encaixados na tampa apropriada. Finalmente este conjunto foi colocado no recipiente com água deionizada (137,5 ml), de tal forma que os substratos ficaram completamente submersos nesta água. A pastilha de agitação magnética da solução girava a uma velocidade controlada, sem contudo formar um movimento equivalente ao de um redemoinho d'água. Em seguida, o conjunto foi aquecido no banho de óleo de silicone até que a água deionizada alcançasse a temperatura de deposição. Convém ressaltar que o agitador magnético permaneceu ligado durante todo o processo de deposição.

Durante o aquecimento dos substratos, e antes de ser atingida a temperatura de deposição, pôde-se observar o surgimento de pequenas bolhas de ar nas extremidades destes substratos e nas proximidades das hastes de Teflon utilizadas como suporte. Estas bolhas permaneciam durante toda a deposição. O resultado final era que o filme formado sobre o substrato apresentava descontinuidades justamente nos locais onde estas bolhas foram observadas. Para resolver este problema, foi idealizado o seguinte procedimento: durante o aquecimento, assim que estas bolhas começavam a surgir, foi retirado o suporte dos substratos da água e recolocado imediatamente nesta, diversas vezes, de forma lenta (aproximadamente uns 10 ciclos/min), até que estas bolhas desaparecessem por completo.

Alcançada a temperatura de deposição, o processo de deposição de CdS teve seu início quando todos os reagentes foram acrescentados na água deionizada (momento no qual o cronômetro foi disparado). Assim, foram introduzidos, nesta ordem, o acetato de cádmio, o acetato de amônia e a amônia (esta última com a finalidade de controlar o pH). Com o pH ajustado no valor desejado, foi feita a introdução da tiouréia, a qual deu efetivamente início à reação. As deposições duraram, na maioria das vezes, mais de 30 minutos.

Ao final da deposição, os substratos fixados em seus suportes foram retirados imediatamente da solução e colocados em um béquer com água deionizada aquecida para serem enxaguados e levados ao ultrassom por 2 minutos. Este processo foi repetido 3 vezes para retirar o excesso de solução que porventura ainda existisse na superfície do substrato. Terminada esta limpeza, os substratos foram secos ao ar.

Um dos cuidados a serem observados é que na deposição por CBD o CdS também se deposita no lado oposto ao TCO. Assim sendo, para evitar quaisquer problemas nas deposições subsequentes, bem como não prejudicar a transmitância do substrato, este lado necessita ser limpo. Para realizar esta operação, utilizou-se uma solução diluída de HCl, na proporção 2:1, para remover este filme de CdS. Os substratos foram novamente enxaguados em água deionizada e novamente secos ao ar. Após este procedimento, o conjunto

vidro/TCO/CdS encontrava-se em condições de receber a camada seguinte: o CdTe. É bom ressaltar que a limpeza com HCl deve ser realizada de maneira rápida e de forma cuidadosa, tendo em vista que o próprio vapor deste ácido já é suficiente para destruir a camada de CdS depositada sobre o contato de TCO. A técnica utilizada no LFF/IME consistia em molhar a extremidade de uma haste flexível (tipo Cotonete) na solução diluída de HCl e esfregá-la na superfície a ser limpa. Imediatamente depois, o substrato deve ser enxaguado em um béquer com água deionizada.

Como visto anteriormente, em uma célula solar de CdS/CdTe os filmes de CdS devem possuir uma espessura entre 50 e 100 nm e serem contínuos. Estas condicionantes, aliadas à necessidade de que esta espessura fosse atingida em uma única deposição, nortearam a escolha dos parâmetros de deposição do CdS por CBD. Assim sendo, foram variados os seguintes parâmetros: temperatura da solução, pH, forma da introdução da tiouréia na solução, velocidade do agitador magnético, tempo de deposição e volume dos reagentes na solução. A TAB. 3.1 sintetiza estes parâmetros pesquisados.

TAB. 3.1: Parâmetros utilizados para deposição de filmes de CdS por CBD.

PARÂMETROS	VALORES UTILIZADOS	OBSERVAÇÃO
Temperatura da solução	80, 85 e 90 °C	Medida no interior da solução.
pH	9 e 11	Valores aproximados ($\pm 0,2$).
Forma de introdução da tiouréia no banho	<ul style="list-style-type: none"> • Gotejada • 4 partes • De uma só vez 	A introdução da tiouréia com a solução marca o início da deposição.
Velocidade do agitador	1850 e 2775 rpm	Velocidade controlada pelo Varivolt.
Tempo de deposição	30, 38 e 48 min	O fim da deposição é marcado pela retirada dos substratos da solução.
Concentração dos reagentes	1 VB, 2 VB e 3 VB	VB = Volume Base dos reagentes.

A introdução da tiouréia foi realizada de três formas: i) por gotejamento, utilizando-se um gotejador que permitia o fracionamento do volume a ser introduzido na solução de forma igual e contínua durante o tempo total de deposição; ii) dividida em quatro partes, onde inicialmente foi introduzido um quarto do volume e os demais três quartos foram despejados a

cada 10 minutos; iii) em uma só vez, onde todo o volume de tiouréia foi adicionado no início da deposição. A concentração dos reagentes foi variada duplicando-se e triplicando-se o volume base (VB) dos reagentes para os mesmos 137,5 ml de água; assim, 1 VB, 2 VB e 3 VB indicam a quantidade do volume VB acrescentada aos 137,5 ml de água.

3.2 DEPOSIÇÃO DE CdS POR CSS

A deposição dos filmes de CdS por CSS foi realizada no equipamento mostrado na FIG. 3.4, cujos projeto, especificação e montagem foram realizados pelo próprio LFF/IME. Detalhes da construção e componentes deste sistema CSS estão disponíveis na literatura (PINHEIRO, 2004).

O equipamento CSS é composto de uma câmara cilíndrica de quartzo com diâmetro externo e altura respectivamente iguais a 10 cm e 40 cm e com parede de 3 mm de espessura (FIG. 3.4 (a)), tampas para selagem da câmara confeccionadas em aço inox (FIG. 3.4 (b)), anéis de Viton para vedação do conjunto tampa/cilindro (FIG. 3.4 (c)), além de um sistema de aquecimento à base de lâmpadas halógenas (FIG. 3.4 (d)). Para monitoramento da deposição, o sistema ainda possui: medidor Baratron® da empresa MKS, com faixa de medição de 0,01 a 100 Torr (FIG. 3.4 (e)); mostrador digital de pressão da empresa MKS, modelo PDR-D (FIG. 3.4 (f)); controladores de temperatura da empresa Therma, modelo TH 2031p-201, utilizados para executar a programação de rampas de temperatura, início e fim do processo (FIG. 3.4 (g)); termopares de cromel-alumel utilizados no monitoramento da temperatura interna na câmara e na alimentação dos controladores de temperatura; controlador de admissão de gases que permite que sejam selecionados até quatro diferentes gases (FIG. 3.4 (h)), com regulagem de vazão através de válvula agulha da Nupro Company e válvulas de admissão de gases da Swagelok (FIG. 3.4 (i)). O sistema de bombeamento é formado por uma bomba de vácuo mecânica da Edwards, com vazão de 18 L/h (FIG. 3.5 (a)), e uma armadilha criogênica (FIG. 3.5 (b)).

Como originalmente o equipamento CSS foi projetado para deposição de filmes de CdTe, algumas alterações foram implementadas no projeto inicial, para atender os requisitos da deposição de CdS. Estas mudanças foram executadas principalmente no sistema de

aquecimento, já que era necessário atingir temperaturas superiores às que estavam sendo utilizadas até então.

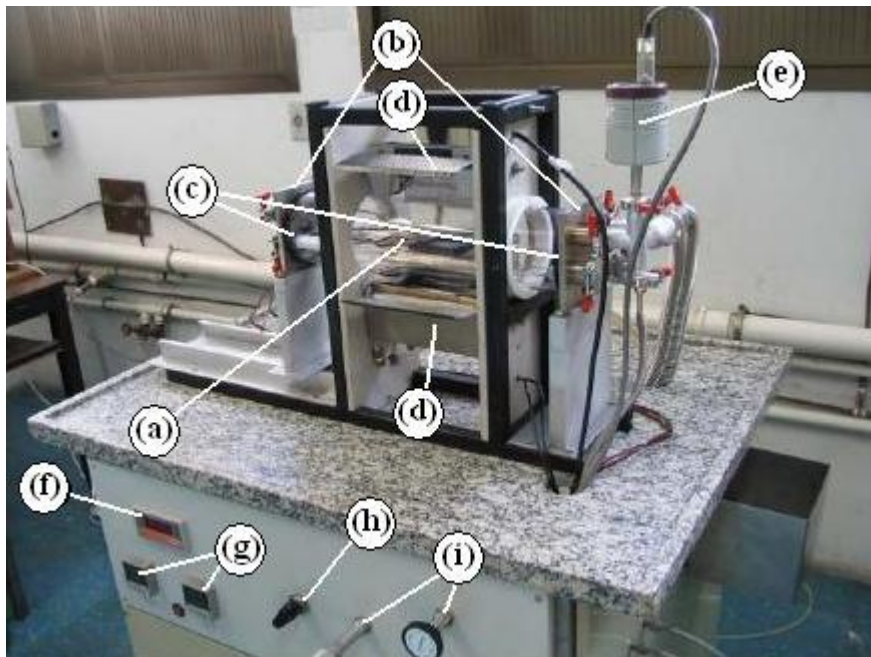


FIG. 3.4: Equipamento inicialmente montado para as deposições por CSS (PINHEIRO, 2004).

Outro fator que motivou este novo projeto do sistema de aquecimento foi a queima freqüente das lâmpadas utilizadas para este fim. Isto ocorria porque elas, além de atingirem altas temperaturas durante as deposições, aqueciam umas às outras, como era o caso do aquecedor inferior que possuía duas lâmpadas lado-a-lado. Desta forma, valendo-se da experiência já adquirida com o sistema de aquecimento anterior, foram idealizados receptáculos individuais refrigerados a água para as lâmpadas. O projeto destes aquecedores encontra-se detalhado no APÊNDICE 2. Assim, o sistema de aquecimento formado por dois conjuntos de lâmpadas, um superior com uma lâmpada e refrigeração a ar (FIG. 3.6 (a)) e outro inferior com duas lâmpadas e refrigeração a água (FIG. 3.6 (b)), foi substituído por outro composto por 5 lâmpadas montadas em aquecedores independentes, todos refrigerados a água, sendo 2 posicionados na parte superior e 3 na parte inferior (FIG. 3.7 e 3.8).

Outro benefício desta refrigeração foi permitir que a calha em aço inox, que envolve a parte inferior da lâmpada, mantivesse sua refletividade, direcionando a radiação, anteriormente não aproveitada, para a região que necessitava de aquecimento, aumentando a eficiência do aquecedor. Além disso, foram adicionadas abas de aço inox, tanto na parte

interna, quanto na parte externa da câmara de vácuo, a fim de criar um habitáculo para reter ao máximo a luz proveniente das lâmpadas e aumentar assim a eficiência do aquecimento.

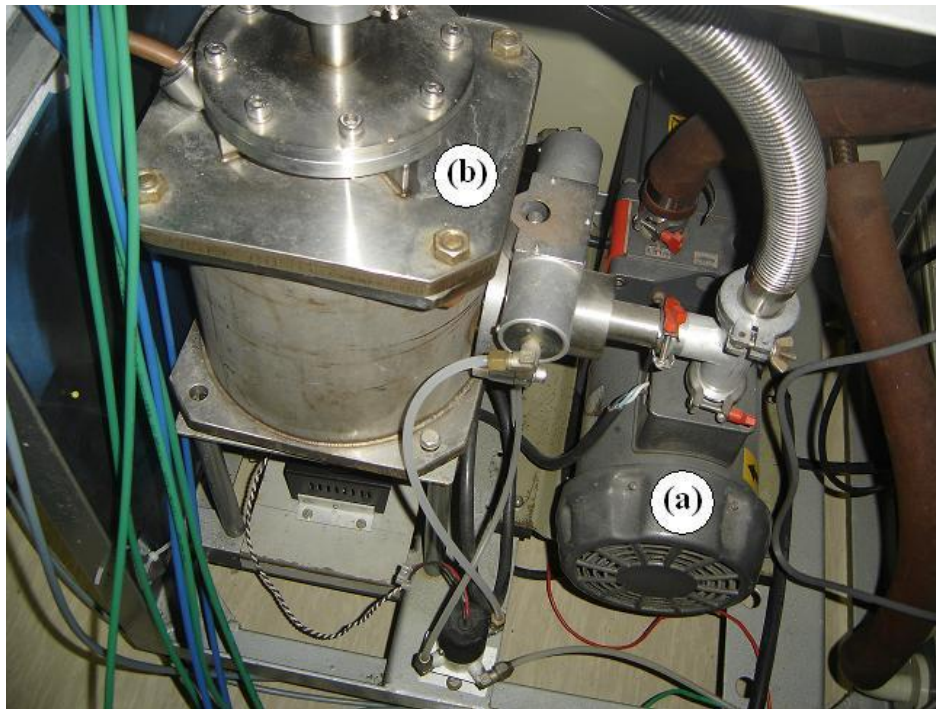


FIG. 3.5: Sistema de vácuo do equipamento CSS destacando: (a) bomba de vácuo; (b) armadilha criogênica.

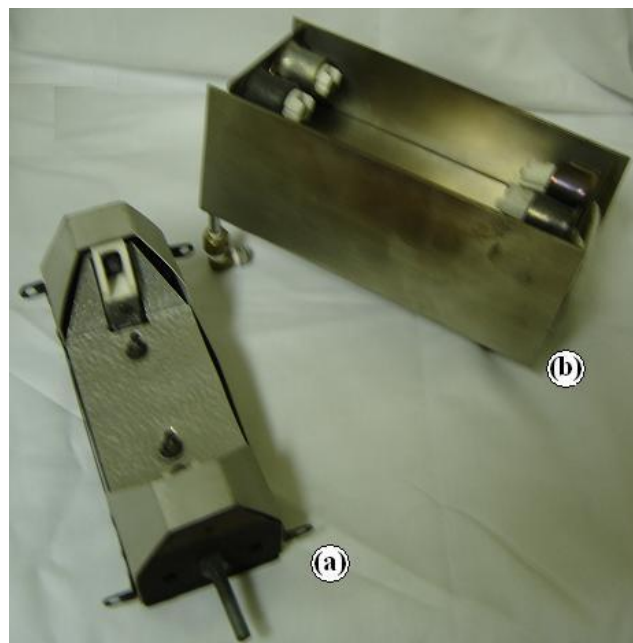


FIG. 3.6: Aquecedores antigos: (a) aquecedor superior refrigerado a ar; (b) aquecedor inferior refrigerado a água, com as lâmpadas posicionadas lado-a-lado.



FIG. 3.7: Aquecedores novos: (a) aquecedores individuais antes de serem montados; (b) aquecedor inferior (com 3 lâmpadas), pronto para ser montado no sistema.

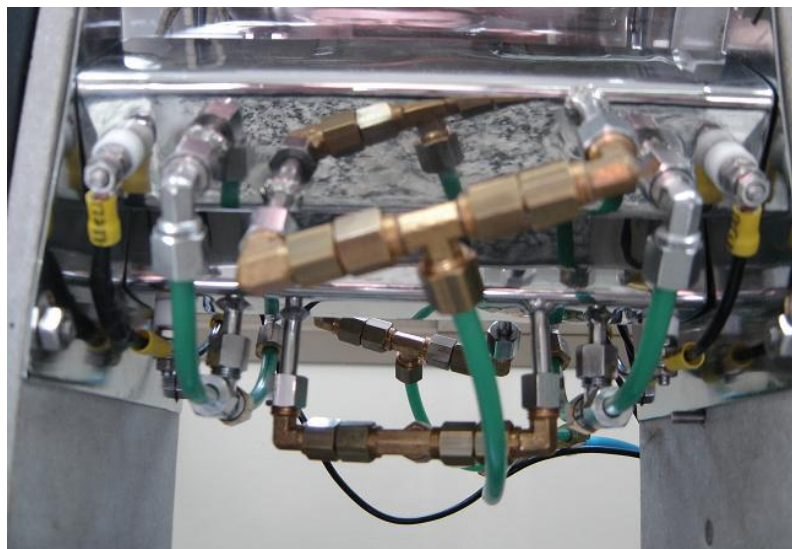


FIG. 3.8: Aquecedor inferior montado, com as mangueiras de conexão de água para a refrigeração e contatos elétricos.

Alguns equipamentos de deposição por CSS relatados na literatura são construídos com o sistema de aquecimento localizado dentro da câmara de vácuo. Esta solução apresenta algumas vantagens em relação à montagem externa, das quais se pode citar:

- i) os aquecedores podem ser posicionados bem mais próximos aos blocos de grafite, aumentando sua eficiência de aquecimento;
- ii) o fato de estar dentro do vácuo, durante o aquecimento, permite uma maior durabilidade da lâmpada, evitando oxidação dos contatos;
- iii) a câmara de vácuo não necessita de grandes áreas transparentes para permitir a entrada da luz.

Entretanto, as seguintes desvantagens desta montagem devem ser consideradas:

- i) devido à sua localização dentro da câmara de vácuo, os aquecedores necessitam ser confeccionados com materiais adequados para emprego em vácuo;
- ii) durante a deposição, o material que está sendo evaporado pode se depositar no aquecedor, vindo a prejudicar a sua eficiência;
- iii) a manutenção torna-se um pouco mais complicada;
- iv) devido à baixa pressão do sistema e a atmosfera de argônio, criam-se condições de que os terminais das lâmpadas formem um arco voltaico com as partes metálicas, provocando um curto-circuito, queimando as lâmpadas.

De posse destas condicionantes, o LFF/IME optou por realizar o aquecimento do lado externo neste equipamento.

A deposição dos filmes ocorre no interior da câmara de quartzo, onde são inseridos dois blocos de grafite recobertos com uma camada protetora de carbono amorfo (FABMATE[®]) adquiridos da POCO Graphite, Inc. (FIG. 3.9). Esta camada funciona como um selante que fecha os poros do grafite, bem como diminui a reatividade do material. Estes blocos são utilizados como suportes da fonte e do substrato, permitindo melhor uniformidade de temperatura em sua extensão. Eles são separados por espaçadores de quartzo com 2 mm de espessura e sustentados por um suporte de quartzo, o qual foi confeccionado com um tubo de quartzo, com 0,8 mm de parede e 0,98 cm de diâmetro externo, dobrado em forma de “U”, de tal forma que as laterais ficassem paralelas com distância de 5 cm entre elas, e a altura total do “U” com 30 cm. Este tubo de quartzo foi adquirido junto à Empresa Wattcron Resistências Elétricas Ltda., localizada em São Paulo.

Um dos componentes críticos para a deposição de CSS é o posicionamento dos blocos de grafite dentro da câmara de quartzo. O posicionamento em relação aos aquecedores é

garantido pela disposição fixa do suporte de quartzo. O bloco de grafite inferior atua como cadinho do material fonte, no caso o CdS. Sobre este bloco, são colocados os dois espaçadores de quartzo utilizados para apoiar os substratos onde será depositado o material e estabelecer a distância fonte-substrato. Finalmente, sobre o substrato é colocado o outro bloco de grafite (bloco superior), para permitir uma melhor uniformidade de temperatura. Uma representação esquemática desta montagem está retratada na FIG. 3.10. Outra utilidade dos blocos de grafite é permitir que seja minimizada a influência dos aquecedores opostos sobre a fonte e o substrato.



FIG. 3.9: Blocos de grafite utilizados como suporte para a fonte e para o substrato: (a) base; (b) tampa.

Finalmente, os termopares são inseridos nos blocos de grafite para registrarem as temperaturas nas quais, presumivelmente, encontram-se o substrato e a fonte. O APÊNDICE 1 mostra o projeto dos blocos de grafite enviado para a POCO Graphite, Inc. para posterior usinagem. O ANEXO 1 mostra as especificações técnicas deste grafite.

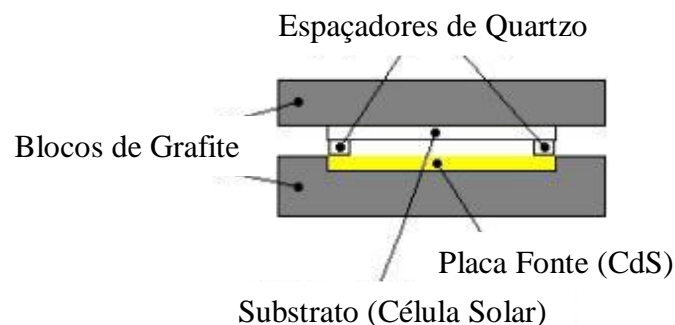


FIG. 3.10: Representação esquemática da montagem da placa-fonte e do substrato no interior dos blocos de grafite.

A forma do material fonte é de fundamental importância na obtenção de filmes finos, contínuos e uniformes. Neste trabalho, duas fontes de CdS foram testadas: CdS em pó e filme espesso de CdS depositado sobre um substrato. Para preparação da primeira fonte, pó de CdS foi espalhado sobre o bloco de grafite inferior. Apesar de mais prática, esta fonte apresenta um maior risco à saúde, devido ao fato de o pó ser muito fino e poder facilmente ser espalhado no ar.

Para fabricar a segunda fonte, denominada placa-fonte, um filme espesso de CdS foi crescido sobre um substrato de borossilicato de dimensão 55 mm x 55 mm ou sobre o bloco de grafite, no interior do próprio sistema CSS. As placas-fonte assim formadas eram quase idênticas, diferindo somente no substrato utilizado. Destes dois substratos, o de grafite não apresentou resultado satisfatório devido à baixa aderência do CdS. A fabricação deste filme espesso, utilizou o CdS em pó. Entretanto, neste caso, o material na forma de pó foi manuseado uma única vez e a placa-fonte, assim formada, serviu para diversas deposições. Outra grande vantagem do uso de placas-fonte em relação ao material em pó é que este último, com o passar das deposições, apresentava rachaduras, que provocavam o surgimento de descontinuidades nos filmes. Este fato não foi observado quando se utilizou a placa-fonte.

Para depositar o filme espesso na placa-fonte, cerca de 3 g de CdS em pó foram introduzidos em um béquer pequeno (50 ml). Em seguida, aproximadamente 4 ml de propilenoglicol foram adicionados ao béquer e misturados ao pó com uma espátula pequena. O resultado final foi uma pasta de CdS pouco viscosa, cuja consistência pôde ser controlada pela adição de CdS em pó ou de propilenoglicol. Convém ressaltar que todo este procedimento foi realizado dentro de uma capela apropriada e com a exaustão ligada. Então, esta pasta de CdS foi derramada sobre a cavidade do bloco de grafite inferior e, conforme a necessidade, espalhada para ocupar toda a superfície do grafite. Este bloco foi colocado sobre uma placa aquecida a uma temperatura inicial de 120 °C. Esta temperatura foi ajustada, com o decorrer do tempo, conforme a velocidade de evaporação do propilenoglicol. O agitador magnético também foi ligado na velocidade máxima, para que seu movimento no interior do aquecedor provocasse uma vibração, que foi transmitida, por contato, ao bloco de grafite, permitindo uma melhor uniformidade no espalhamento da pasta de CdS. O tempo de aquecimento variou em torno de 30 min, dependendo da quantidade de propilenoglicol e da temperatura real do aquecedor. O fim deste aquecimento foi determinado quando não se observou emissão de vapores de propilenoglicol. Um dos principais cuidados a serem

observados durante este aquecimento é que ele não pode ser muito excessivo porque, ao evaporar rapidamente, o propilenoglicol deixa buracos na superfície do CdS.

Com a evaporação do propilenoglicol, o CdS formou uma camada compacta e espessa. O bloco de grafite com esta camada de CdS foi levado ao sistema CSS, os espaçadores foram posicionados sobre as laterais deste bloco e sobre eles foi colocado um substrato de borossilicato coberto com SnO₂. Esta cobertura auxilia os estágios iniciais de deposição, garantindo melhor adesão do CdS do que em substratos puros. Após a colocação do bloco superior, a introdução dos termopares e a selagem do sistema, foi realizada uma deposição de um filme espesso de CdS com os seguintes parâmetros: temperatura da fonte = 720 °C; temperatura do substrato = 600 °C; distância fonte-substrato = 2,5 mm; pressão = 15 Torr (de argônio); tempo de deposição = 120 min. O resultado foi uma placa-fonte com 35,2 µm de espessura. Esta placa foi posteriormente posicionada no bloco inferior de grafite para proceder às deposições dos filmes finos de CdS.

Os filmes de CdS foram crescidos sobre substratos de vidro e de borossilicato, ambos recobertos com TCO formado pela camada de SnO₂, adquiridos junto à empresa Flexitec. A limpeza destes substratos foi realizada de maneira semelhante à dos substratos usados nas deposições de CBD. Entretanto, esta limpeza não estava sendo completamente efetiva, deixando, ainda, algumas partículas sobre o substrato. Foi então alterado o processo de secagem. Inicialmente, a secagem foi realizada por um jato de ar comprimido, mas ainda não foi suficiente. Este processo foi substituído colocando-se o substrato sobre um aquecedor, com o TCO voltado para cima, e todo o conjunto dentro de uma capela. A temperatura foi ajustada para 100 °C e a exaustão foi ligada para eliminar as partículas em suspensão no interior da capela. Este processo apresentou boa eficiência não deixando as manchas no substrato, permitindo também a eliminação de quaisquer partículas que pudessem estar presentes sobre eles.

Após a montagem do sistema e o bombeamento da câmara de quartzo até a pressão de 0,04 Torr, iniciou-se a fase de aquecimento. O controlador foi programado para elevar, de forma constante, a temperatura de ambos os blocos até 300 °C em 5 min (1º estágio). O conjunto foi mantido nesta temperatura durante 6 min. Durante este tempo foram realizadas 2 purgas de 1 min com 10 Torr de argônio (2º estágio). As purgas foram conduzidas em regime dinâmico, ou seja, com a válvula de bombeamento aberta, de forma a reduzir a quantidade de gases presentes na câmara, bem como arrastar possíveis elementos adsorvidos na superfície do substrato que se desprenderam neste patamar de temperatura.

Em seguida, as temperaturas da fonte e do substrato foram elevadas, de forma gradual, para os valores desejados (3º estágio). O controlador foi programado para que os blocos de grafite alcançassem suas temperaturas de deposição em 8 min. Quando foi alcançada a temperatura de deposição, a pressão foi ajustada no valor desejado abrindo-se a válvula de admissão de gases, permanecendo assim até o término da deposição, quando os aquecedores eram desligados.

Uma variante do procedimento descrito acima, e que apresentou bons resultados, foi a elevação da pressão do sistema para 100 Torr, quando se esgotavam os 6 min do 2º estágio. Esta pressão foi mantida em regime estático, ou seja, com as válvulas de bombeamento e de admissão de gases fechadas, durante o 3º estágio e por 4 min adicionais, já dentro do 4º estágio, para permitir que as temperaturas no substrato e na placa-fonte se estabilizassem. Somente após este período é que a válvula de bombeamento foi aberta, e a pressão desejada foi estabelecida abrindo a válvula de admissão de gases. A pressão de 100 Torr foi escolhida por ser um valor que, de acordo com a EQ. 2.33, minimiza a deposição de CdS nas temperaturas utilizadas neste trabalho. Este procedimento permitiu balizar com maior precisão o início da deposição. Quando era atingido o tempo desejado de deposição, os aquecedores eram desligados e a pressão era novamente elevada para 100 Torr, para interromper a deposição de CdS após o tempo previsto. Assim, com os momentos de início e fim de deposição bem definidos, a taxa de deposição pôde ser mais precisamente calculada. Este procedimento, batizado de “shutter de pressão”, permitiu que o sistema CSS fizesse uso deste importante recurso, diante da impossibilidade de se utilizar um shutter mecânico devido à pequena distância fonte-substrato. A FIG. 3.11 mostra o sistema CSS em operação.

Os seguintes parâmetros de deposição foram investigados neste trabalho: temperatura da fonte, temperatura do substrato, pressão, atmosfera de deposição, tempo de deposição e forma do material fonte. A TAB. 3.2 sintetiza estes parâmetros pesquisados. Os parâmetros adotados inicialmente seguiram os valores encontrados na literatura (MOUTINHO, 2003). Entretanto, variações substanciais foram feitas pelas necessidades especiais do sistema montado no LFF/IME. A variação destes parâmetros levou à realização de 51 deposições, sendo que muitas destas foram repetidas para confirmação dos resultados obtidos. Em algumas deposições, mesmo mantendo os parâmetros, foram variados alguns procedimentos, como por exemplo, o uso ou não do “shutter de pressão”.

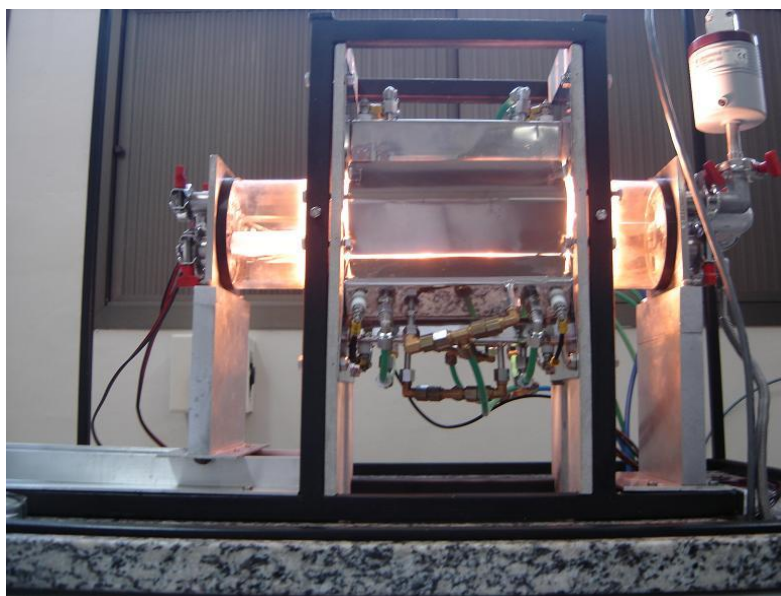


FIG. 3.11: Sistema de deposição por CSS em funcionamento.

TAB. 3.2: Parâmetros de deposição de filmes de CdS crescidos pela técnica CSS.

PARÂMETROS	VALORES UTILIZADOS	OBSERVAÇÃO
Temp. da fonte	Entre 575 e 720 °C.	Medida no interior do grafite inferior.
Temp. do substrato	Entre 350 e 600 °C.	Medida no interior do grafite superior.
Distância fonte-substrato	2 mm	Definida pelo espaçador de quartzo.
Pressão	Entre 0,02 e 15 Torr	Deposição estática ou dinâmica.
Atmosfera de deposição	<ul style="list-style-type: none"> • Argônio. • Argônio c/ Oxigênio. 	
Tempo de deposição	De 40 até 960 s	Tempo utilizado para controlar a espessura.
Forma de apresentação do material fonte	<ul style="list-style-type: none"> • Em pó. • Depositado sobre um substrato de borossilicato. • Depositado sobre o próprio bloco de grafite. 	

3.3 FABRICAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES

Células Solares de CdS/CdTe foram fabricadas com os filmes de CdS produzidos pelas duas técnicas. Detalhes do procedimento para deposição das demais camadas, utilizado no LFF/IME, estão disponíveis na literatura (CRUZ, 2006) (PINHEIRO, 2008). Resumidamente, sobre as estruturas vidro/TCO/CdS-CBD e vidro/TCO/CdS-CSS foi feita a deposição da camada de CdTe no mesmo sistema CSS, com os seguintes parâmetros: temperatura da fonte = 610 °C, temperatura do substrato = 480 °C, pressão = 1 Torr de argônio, tempo de deposição = 5 min e distância fonte-substrato = 2 mm. Sobre o CdTe, foi feito o tratamento úmido com CdCl₂ a 380 °C, por 30 min, sob pressão de 100 Torr. Em seguida, a superfície do CdTe foi submetida ao ataque com solução NP. A partir daí a célula encontrava-se apta a receber o contato traseiro. Neste estudo, adotou-se como padrão o contato de ouro, embora no LFF/IME estejam sendo pesquisados outros tipos de contato.

3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 ANÁLISE MORFOLÓGICA E MICROESTRUTURAL

A análise estrutural dos filmes de CdS foi feita por difração de raios X (DRX). Esta técnica permitiu a observação das fases presentes. Para esta análise foi utilizado o equipamento da marca Siemens modelo D5000, disponível na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ).

A superfície e a morfologia dos filmes foram analisadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Microscopia de Força Atômica (AFM). Além da morfologia, as imagens geradas permitiram avaliar a rugosidade da superfície. As imagens obtidas por microscopia eletrônica foram obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME, utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) fabricado pela JEOL, modelo JSM 5800LV. Já as imagens de microscopia de força atômica foram obtidas no National Renewable Energy Laboratory (NREL), em um SPM DI3100 com Nanoscope IV, da

Veeco. A rugosidade dos filmes foi medida com um programa de processamento de imagens e análise estatística do próprio microscópio. Assim, a rugosidade média, o valor médio quadrático da rugosidade, entre outros parâmetros estatísticos, puderam ser determinados.

3.4.2 MEDIDAS DE ESPESSURA

As espessuras foram medidas em três diferentes equipamentos: i) perfilômetro Dektak 3 da empresa Veeco, pertencente à PUC-RJ; ii) perfilômetro Dektak 150 da empresa Veeco, pertencente ao LFF/IME; e iii) interferômetro de raios múltiplos, modelo Å-Scope, da empresa Varian, pertencente ao LFF/IME. Em todos os equipamentos, a medida de espessura exigiu a criação de um degrau, bem definido, na superfície do filme. No caso do método ótico (interferometria), a superfície do filme deve ser totalmente coberta com uma camada altamente refletora. Neste trabalho foi utilizado um filme fino de alumínio depositado por evaporação térmica resistiva a vácuo. O interferômetro utiliza padrões de interferência e o fenômeno de interferência construtiva para medidas de espessura. O instrumento emprega uma lâmpada de vapor de sódio, com comprimento de onda de 5890 Å, e lentes que direcionam a luz para a amostra. A amostra é colocada sob uma placa de Fizeau, a qual faz um contato inclinado em um pequeno ângulo com a amostra, formando uma cunha de ar. As franjas de interferência são observadas através de uma ocular. Na região do degrau formado, haverá uma diferença de caminho percorrido por feixes refletidos na superfície, gerando uma descontinuidade no padrão de interferência, a qual corresponde à espessura do filme.

3.4.3 CARACTERIZAÇÃO ÓTICA

A caracterização ótica foi realizada em um Espectrofotômetro de feixe único da HP, modelo 8453 UV VIS, pertencente ao CBPF e em um Espectrofotômetro UV-VIS-IR, modelo Cary 5000, da Varian, pertencente ao LFF/IME. Este equipamento possui um feixe duplo, permitindo eliminar a influência do substrato.

3.4.4 MEDIDAS DE EFICIÊNCIA

As eficiências dos dispositivos foram medidas no NREL, com um simulador solar da Oriel Instruments modelo 81160-1000-1, uma fonte de potência para lâmpada a arco de Xe/HgXe de 200-500 Watts modelo 68811, uma fonte de corrente de 3A da Keithley modelo 2420 e um termopar/multímetro. As eficiências também foram medidas em um sistema montado no LFF/IME, o qual era constituído basicamente de uma fonte luminosa, um equipamento de coleta de dados e um computador, conforme mostra a FIG. 3.12. Uma fonte de luz (FIG. 3.12 (a)) formada por uma lâmpada halógena de 300 W e refrigerada por um ventilador faz a simulação da iluminação proveniente do Sol que incide sobre as células solares. Esta lâmpada é alimentada por uma fonte de tensão variável que permite regular sua intensidade luminosa. Por intermédio de uma célula padrão (FIG. 3.13 (a)), esta intensidade luminosa é regulada para o equivalente a 100 mW/cm^2 . As células a serem medidas são fixadas em um dispositivo apropriado (FIG. 3.13 (b)) e, em seguida, posicionadas no mesmo local onde esteve a célula padrão. Os dados de tensão e corrente são coletados por um equipamento da empresa PASCO, composto por um módulo de aquisição de dados, o Science Workshop 750 Interface, e um módulo amplificador de potência Power Amplifier II, Modelo CI-6552A (FIG. 3.12 (b)), e são transmitidos para um computador (FIG. 3.12 (c)) onde está sendo executado um software específico que converte os dados lidos em um gráfico de Tensão x Corrente. Esta curva, juntamente com as formulações mostradas no item 2.3, permitem realizar o cálculo da eficiência solar.

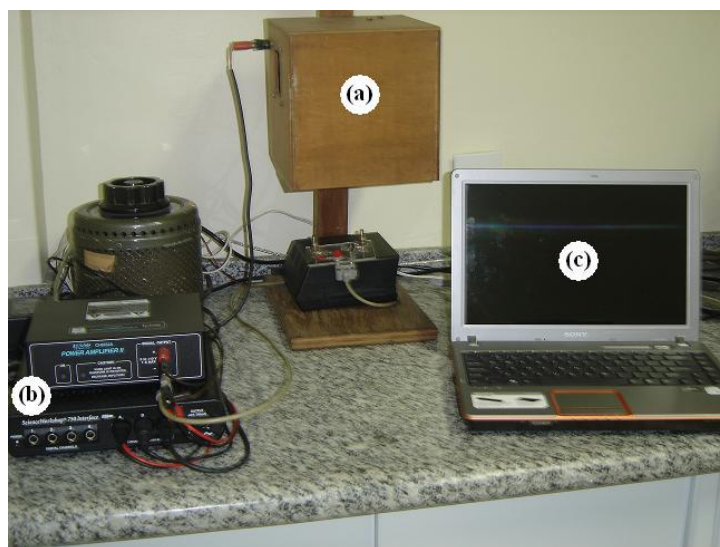


FIG. 3.12: Sistema de medida de eficiência das células de CdS/CdTe.

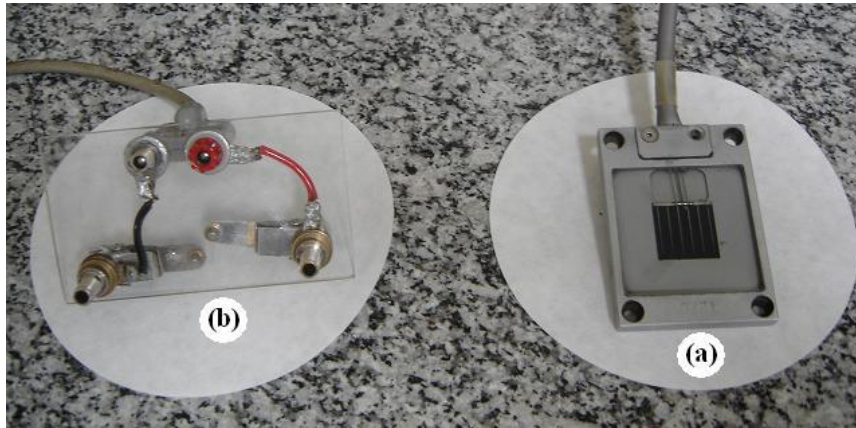


FIG. 3.13: (a) Célula padrão utilizada na calibração do sistema de medida de eficiência; (b) Aparato de fixação das células para medida da eficiência.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados, tanto para o método CBD quanto para o CSS, os resultados das análises realizadas nos filmes de CdS. Para cada método, serão apresentados os resultados de eficiência das células que foram obtidas com estes filmes de CdS. Cabe ressaltar que as demais camadas utilizadas na confecção das células solares de CdS/CdTe foram depositadas seguindo os processos e parâmetros já empregados no LFF/IME para este fim, descrito no item 3.3.

4.2 FILMES DE CdS CRESCIDOS POR CBD

Esta seção abordará a influência dos parâmetros de deposição, por banho químico, na qualidade dos filmes de CdS. Para realizar esta análise, foram variados os seguintes parâmetros: pH, concentração dos reagentes, tempo de deposição, temperatura da solução, velocidade do agitador e forma de introdução da tiouréia.

4.2.1 ESPESSURA

Os filmes depositados nas temperaturas de substratos de 80 e 85 °C não apresentaram bons resultados. Nestas temperaturas foram verificadas duas situações: ou simplesmente não ocorreu deposição alguma, ou os filmes formados apresentavam descontinuidades muito grandes, que os tornavam impróprios para utilização em células solares. Apenas a temperatura de 90 °C forneceu filmes uniformes e aparentemente livres de buracos. Quanto ao tempo de deposição, foi observado, em testes realizados no LFF/IME, que o CdS começa a ser formado

sobre o substrato entre 16 e 18 min após a introdução da tiouréia. Esta reação começa a intensificar-se após o 20º minuto, sendo que com 28 minutos ainda existe material na solução para formar o filme no substrato. Assim sendo, as deposições com 30 minutos não foram consideradas por estarem muito próximas deste limite, não formando filmes com a espessura desejada. A velocidade do agitador magnético não influenciou a qualidade dos filmes. Assim, foram consideradas apenas as deposições realizadas com o agitador a 1850 rpm. A TAB. 4.1 mostra a espessura de filmes de CdS depositados por CBD a 90 °C, sobre substratos de vidro e vidro/TCO, em função dos diferentes parâmetros de deposição.

TAB. 4.1: Espessura de filmes de CdS-CBD crescidos a 90 °C. F = tiouréia introduzida em 4 frações; G = tiouréia introduzida por gotejamento; 1X = tiouréia introduzida de uma só vez;

VB = Volume Base dos reagentes na solução.

Deposição	Substrato	pH	Introdução da tiouréia	Volume dos reagentes	Tempo (min)	Espessura (nm)
1	Vidro	11	F	1 VB	38	53
2	Vidro	11	G	1 VB	38	56
3	Vidro	9	G	1 VB	38	59
4	Vidro	9	F	1 VB	38	45
5	Vidro	9	F	2 VB	38	59
6	Vidro	9	F	3 VB	38	95
7	Vidro/TCO	9	1X	1 VB	38	47
8	Vidro/TCO	9	F	1 VB	48	50
9	Vidro/TCO	9	F	1 VB	38	49
10	Vidro/TCO	9	F	2 VB	38	58
11	Vidro/TCO	9	F	3 VB	38	105

A forma de introduzir a tiouréia afetou pouco a espessura dos filmes, conforme sugerem os pares de deposições (1 e 2), (3 e 4) e (7 e 9), tendo sido observada uma tendência a filmes mais espessos quando utilizou-se o gotejamento. A introdução da tiouréia por frações e por gotejamento se mostrou mais apropriada do que em uma única vez, visto que esta última

favoreceu a reação homogênea na solução em detrimento da heterogênea. A ocorrência da reação homogênea era constatada pela visualização de precipitados de CdS no banho, durante a deposição. Isto pode explicar as espessuras ligeiramente maiores dos filmes depositados com fracionamento ou gotejamento da tiouréia. Cabe ressaltar que a introdução por frações é mais prática do ponto de vista experimental.

O aumento do tempo de deposição de 38 para 48 min também não influenciou a espessura dos filmes, como pode ser observado nas deposições 8 e 9, indicando que, provavelmente, ao final dos 38 min a solução já se encontrava depleta de íons de Cd e S. De uma forma geral, os filmes depositados sobre vidro/TCO possuíam a mesma espessura do que aqueles depositados sobre vidro, o que pode ser constatado comparando-se as deposições 4 e 6 com as deposições 9 e 11.

O pH influenciou muito pouco a espessura dos filmes, como pode ser verificado nos pares de deposições (1 e 4) e (2 e 3). A literatura (SOUNDESWARAN, 2004) relata que o pH é um parâmetro controlador da taxa de reação, pois ele influencia a formação e a dissociação dos complexos, evitando a presença de íons de Cd metálicos na solução e, conseqüentemente, diminuindo a reação homogênea (pH alto). Assim, era esperado um aumento na espessura para filmes depositados com pH 11, o que não foi observado. A inspeção visual dos filmes mostrou que aqueles depositados com pH 9 são mais uniformes e contínuos do que os depositados com pH 11. Além disto, a solução com pH 9 era mais fácil de ser obtida do que a com pH 11, a qual exigia a adição de uma grande quantidade de amônia.

A espessura só foi fortemente influenciada pelo aumento do volume dos reagentes, ou seja, pelo aumento de sua concentração. Assim, para um volume maior de reagentes aumentou-se também a quantidade de íons livres de cádmio e de enxofre, o que por sua vez aumentou a taxa de produção de CdS. Os demais parâmetros pouco influenciaram na espessura.

Os parâmetros utilizados na deposição 11 forneceram os filmes com a espessura desejada para formar a janela das células de CdS/CdTe, a qual deve se manter em torno de 100 nm. Este é um importante resultado, pois, no LFF/IME, filmes de CdS de 100 nm crescidos por CBD eram somente obtidos quando subseqüentes deposições eram realizadas sobre o mesmo substrato. Este processo, apesar de fornecer filmes com a espessura desejada, não era muito prático e gerava filmes com interfaces CdS/CdS.

4.2.2 MORFOLOGIA E CONTINUIDADE

A FIG. 4.1 mostra as imagens de AFM de filmes de CdS depositados sobre vidro/TCO e vidro, com diferentes volumes de reagentes, conforme descrição da TAB. 4.1. Nas imagens de AFM que se seguem, o tamanho real encontra-se na parte inferior da figura, enquanto a profundidade encontra-se representada na barra em escala de cinza à direita. A rugosidade média quadrática (R_q) das camadas, fornecida pelo programa disponível no AFM, também é apresentada abaixo de cada imagem. Observa-se que o tamanho de grão aumentou com o aumento do volume dos reagentes nos filmes depositados sobre vidro, provavelmente devido ao aumento da espessura do filme, o qual foi constatado na TAB. 4.1. A FIG. 4.1 também mostra que, apesar de os grãos individuais de CdS serem ligeiramente maiores em filmes depositados sobre substratos de vidro/TCO, eles se aglutinam, formando aglomerados de nanogrãos. Isto não ocorre nos filmes depositados sobre vidro, os quais são mais uniformes. Esta morfologia, típica dos filmes depositados sobre vidro/TCO, explica a maior rugosidade destas camadas em comparação com as depositadas sobre vidro e foi previamente reportada na literatura (MOUTINHO, 2003) como sendo característica de filmes de CdS depositados por CBD sobre vidro/TCO. Os valores de rugosidade destes filmes também estão próximos daqueles obtidos por Moutinho e colaboradores em filmes crescidos com parâmetros semelhantes aos deste trabalho (MOUTINHO, 2003) e são considerados baixos para uma camada de 100 nm.

A FIG. 4.2 mostra a morfologia de filmes de CdS depositados sobre vidro a partir de soluções com pH 9 e 11. Observa-se que os filmes depositados com pH 11 possuem grãos maiores do que aqueles depositados com pH 9. O aumento do pH diminui a taxa de reação homogênea (PRABAHAR, 2005), favorecendo a deposição sobre o substrato e a formação de grãos maiores. O pH atua como controlador da produção de íons de cádmio. Então, quando se tem um pH maior, a reação heterogênea fica favorecida e, portanto, maior será a produção de CdS no substrato. No entanto, o efeito de produzir grãos maiores parece estar mais relacionado com o fato de os filmes depositados com pH 11 serem um pouco mais espessos.

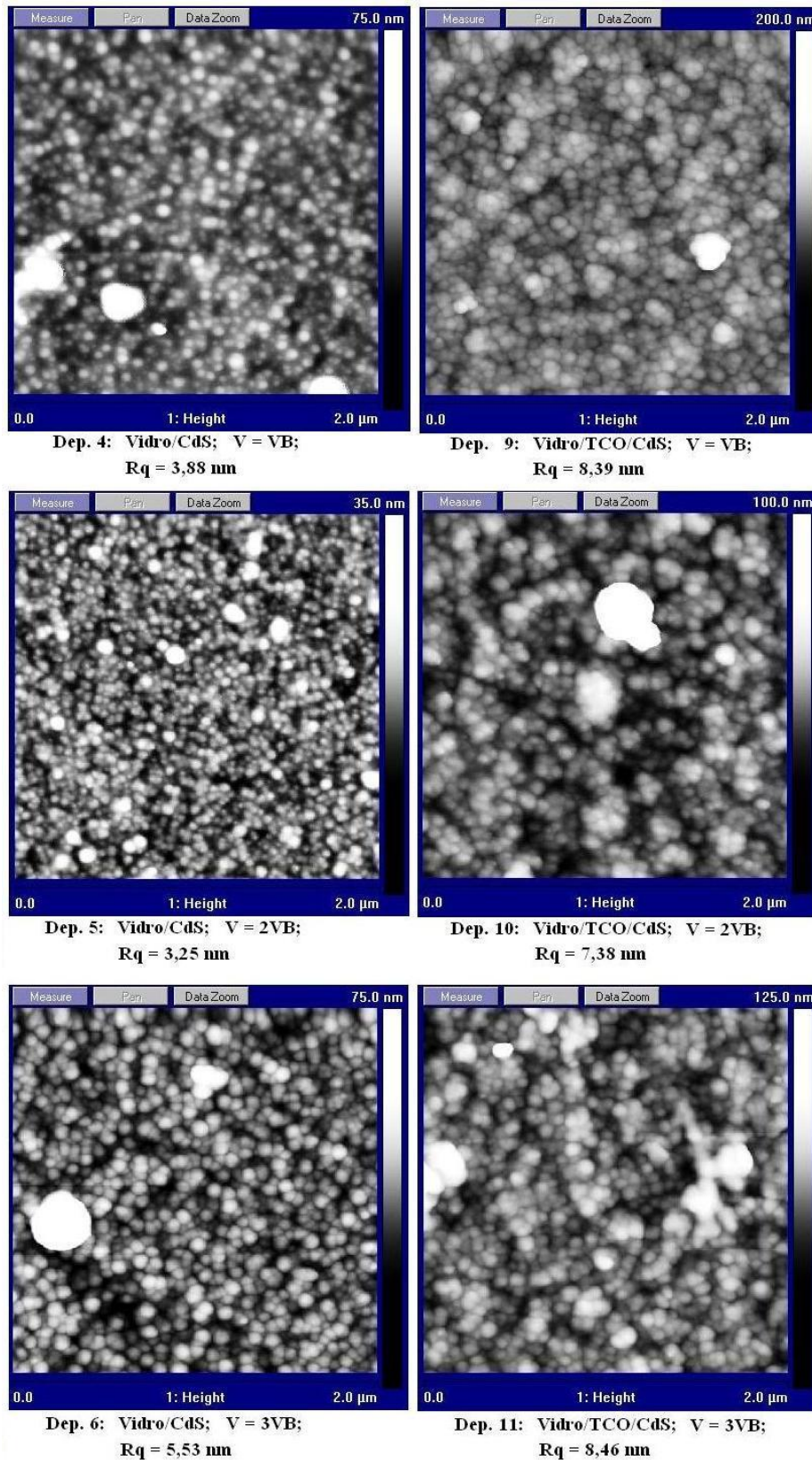


FIG. 4.1: Imagens de AFM de filmes de CdS depositados sobre vidro e vidro/TCO, conforme TAB. 4.1.

Com relação à forma de introdução da tiouréia, uma comparação entre as FIG. 4.2 (a) e FIG. 4.3 mostra que o gotejamento levou à formação de grãos maiores, provavelmente devido à maior espessura obtida. Já as deposições com a tiouréia introduzida em frações ou em uma única vez geraram filmes com morfologias e tamanhos de grão bem semelhantes, conforme mostra a FIG 4.4.

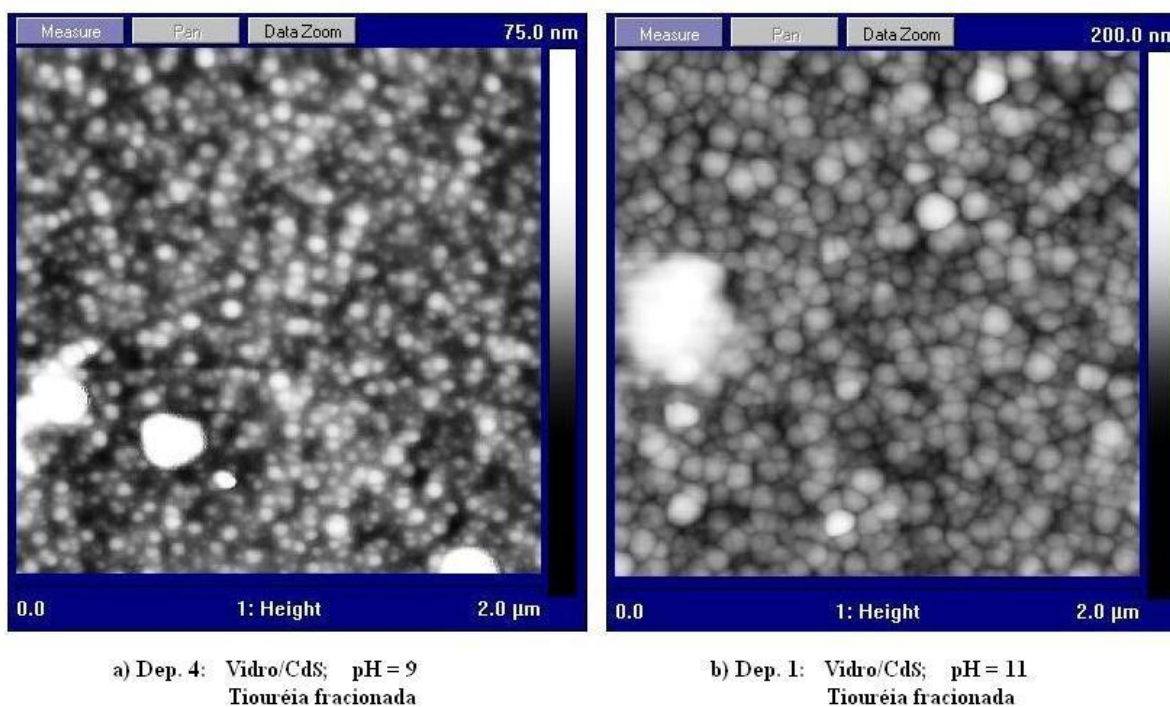
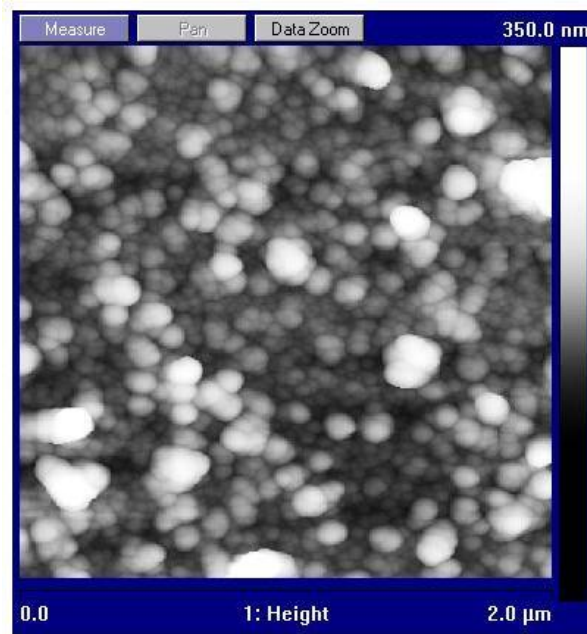


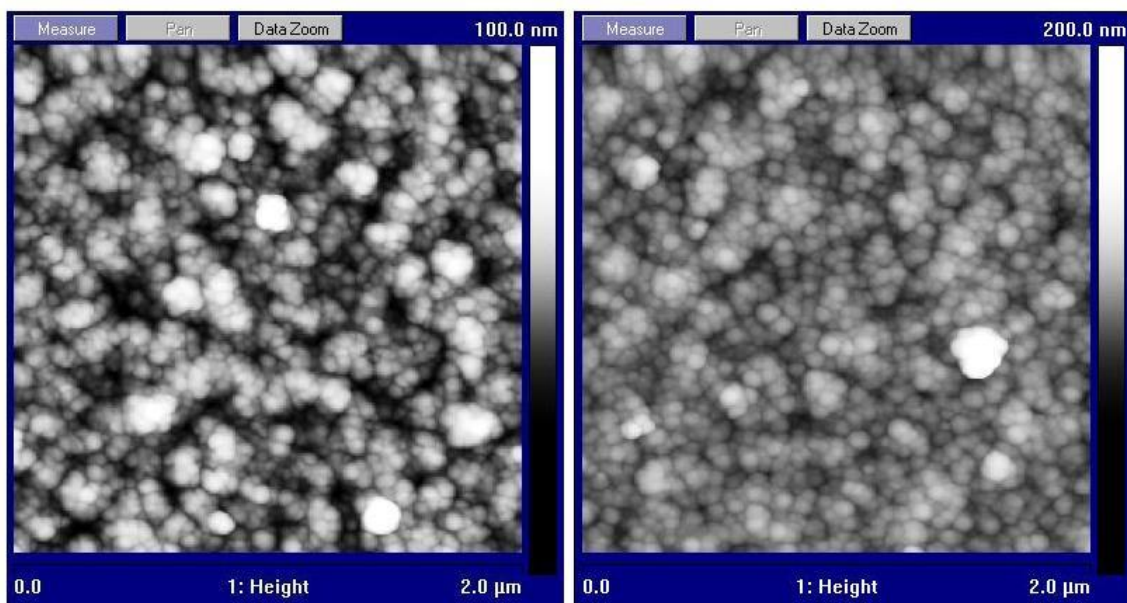
FIG. 4.2: Imagens de AFM de filmes de CdS depositados sobre vidro com diferentes valores de pH, conforme TAB. 4.1.

Em geral os filmes de CdS apresentaram uma boa cobertura. Porém, ao longo de toda a superfície do substrato, puderam ser visualizados alguns buracos. Estas falhas podem ter sido originadas por diversos fatores, que vão desde a falta de aderência do CdS gerada por uma limpeza de substrato ineficiente, até a falta de material para o crescimento das ilhas para o fechamento destes buracos. Em filmes de CdS tão finos como os fabricados neste estudo, é desejável que os grãos estejam compactados de forma a se obter um filme denso, livre de buracos. A formação de grãos grandes neste caso não é tão importante, visto que a geração de portadores não ocorrerá nesta camada.



Dep. 3: Vidro/CdS; pH = 9
Tiouréia gotejada

FIG. 4.3: Imagem de AFM de filme de CdS depositado sobre vidro com gotejamento da tiouréia, conforme TAB. 4.1.



Dep. 7: Vidro/TCO/CdS; V = VB
Tiouréia introduzida em uma única vez

Dep. 9: Vidro/TCO/CdS; V = VB
Tiouréia fracionada

FIG. 4.4: Imagens de AFM de filmes de CdS depositados sobre vidro/TCO com diferentes formas de introdução da tiouréia, conforme TAB. 4.1.

4.2.3 TRANSMITÂNCIA E BANDA PROIBIDA

A FIG. 4.5 apresenta os espectros de transmitância de filmes de CdS depositados por CBD nas diferentes condições de deposição mostradas na TAB. 4.1. Foram analisados somente os filmes mais espessos, pois aqueles com espessura abaixo de 50 nm são muito finos para análise de absorção. De fato, pode-se observar que a transição fundamental é mais acentuada nos filmes mais espessos, como os das deposições 6 e 11 - com volume 3VB e depositados em substratos de vidro e vidro/TCO, respectivamente - e que a identificação desta aresta de absorção fica muito prejudicada para um filme mais fino, como o da deposição 5 - com volume 2VB e depositado em substrato de vidro. O aumento abrupto da transmitância para comprimentos de onda inferiores a 350 nm deve-se à elevada absorção do substrato. Observa-se que a transmitância dos filmes de CdS, na região do visível, está na faixa de 85-90%, valor considerado elevado para aplicação na janela da célula.

Os valores de transmitância foram utilizados para determinar o coeficiente de absorção, α , dos filmes. Desprezando-se as reflexões na superfície do filme e na interface filme-substrato, α é obtido da seguinte expressão (BUBE, 1960):

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln T \quad (4.1)$$

onde t é espessura e T é a transmitância do filme. O gráfico de $\alpha^2 \times h\nu$ (energia do fóton) é mostrado na FIG. 4.6. Para transições diretas, como no caso do CdS, o valor da energia da banda proibida é obtido deste gráfico a partir da interseção da porção linear da curva com a abscissa (FAHRENBRUCH, 1983). A banda proibida dos filmes variou entre 2,47 e 2,52 eV, o que está de acordo com os valores encontrados na literatura (PRABAHAR, 2005). O valor de 2,42 eV, obtido do filme da deposição 5, não deve ser considerado, uma vez que a fraca absorção prejudicou bastante a análise.

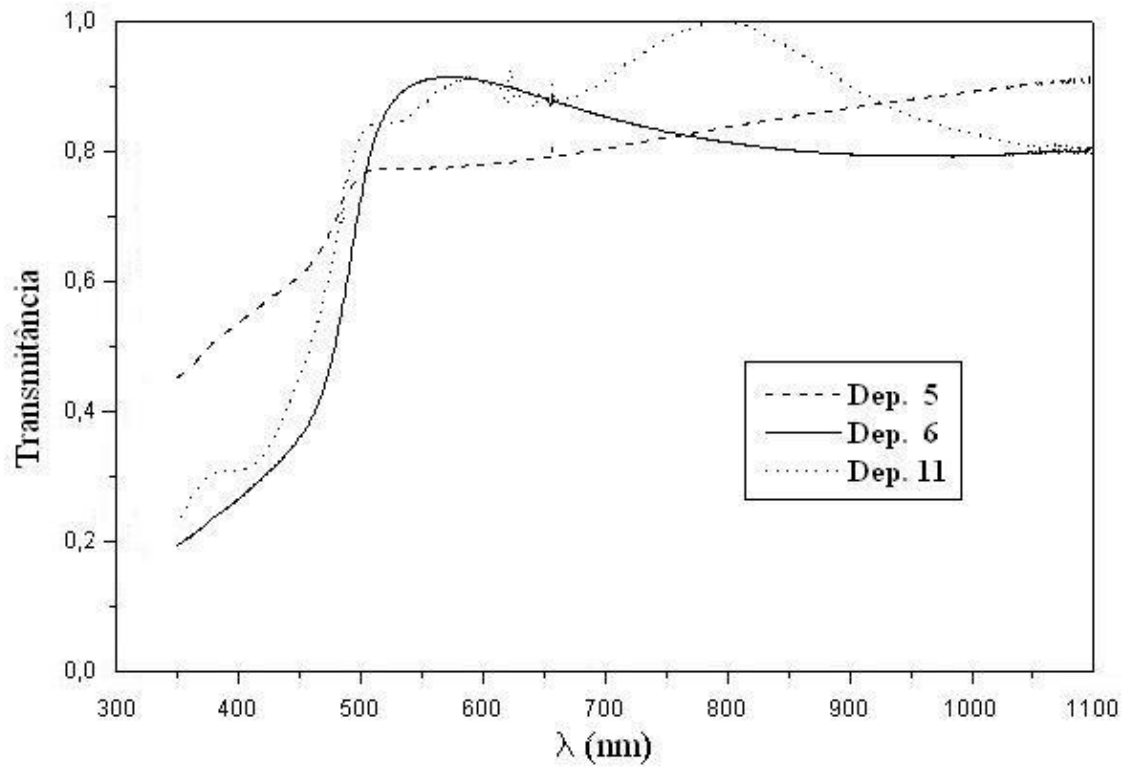


FIG. 4.5: Espectro de transmitância de filmes de CdS-CBD.

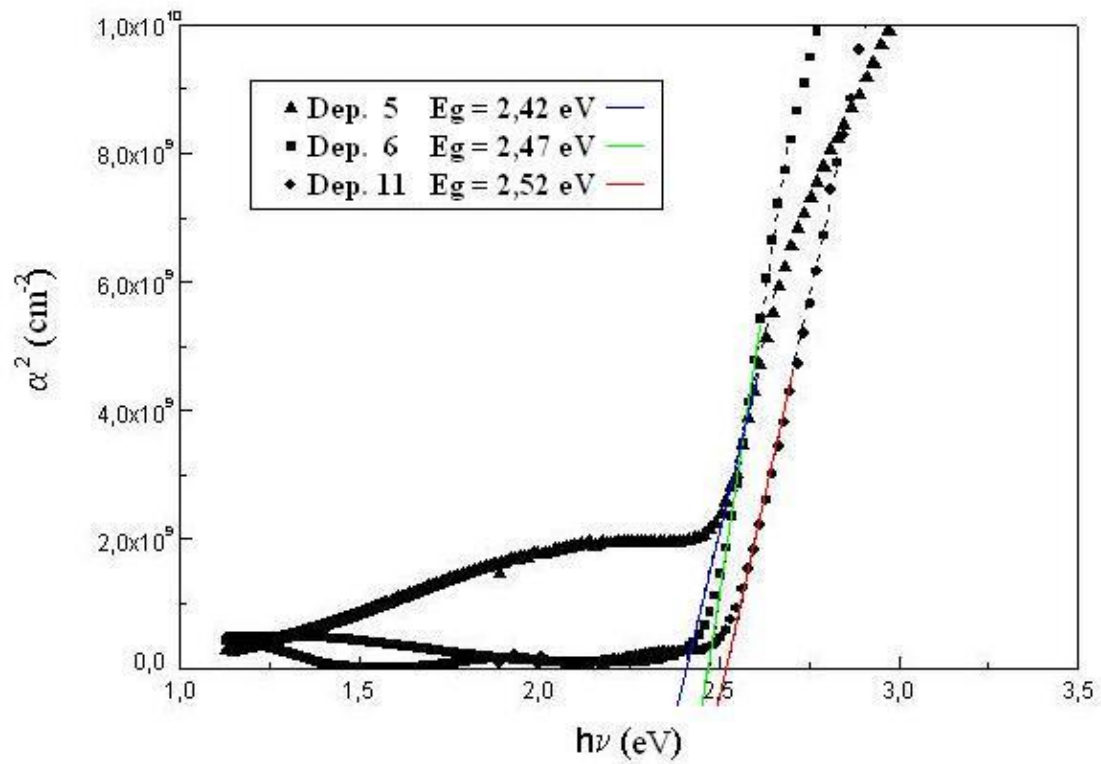


FIG. 4.6: Coeficiente de absorção de filmes de CdS-CBD: obtenção da banda proibida.

4.2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A FIG. 4.7 mostra o difratograma de raios X típico de um filme de CdS depositado sobre vidro/TCO, com os parâmetros da deposição 11: pH 9, tiouréia fracionada e volume 3VB. A difração de raios X com incidência rasante foi usada de forma a obter informação da camada de CdS, que é muito fina. Entretanto, devido a esta pequena espessura, picos de SnO₂ provenientes do substrato podem ser observados. A varredura foi feita a 0,02°/s e o ângulo de incidência foi de 1°. A identificação dos picos de CdS ficou prejudicada, uma vez que alguns planos das redes do CdS difratam em ângulos bem próximos aos da rede do SnO₂. Assim, na FIG. 4.7, os picos não identificados podem ser devidos às contribuições do CdS e/ou do SnO₂. Identificou-se apenas um plano referente ao CdS, que é o plano (220), segundo pico mais intenso da fase cúbica (C), de acordo com dados do “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” (JCPDS), n°. 10-0454. O pico mais intenso, situado em 26,52°, se confunde com o mais intenso do substrato de SnO₂, situado em 26,61° (JCPDS - n°. 41-1445), não sendo possível separá-los. Não foram observados picos da fase hexagonal. Segundo Oliva (OLIVA, 2003) filmes de CdS depositados por CBD na temperatura de 90 °C seriam cúbicos. A estrutura cúbica ou hexagonal depende fortemente do pH da solução (SASIKALA, 2000), que é controlado pela introdução da amônia na solução. Como neste trabalho o pH foi mantido em torno de 9, era de se esperar que a amostra possuísse uma estrutura cúbica.

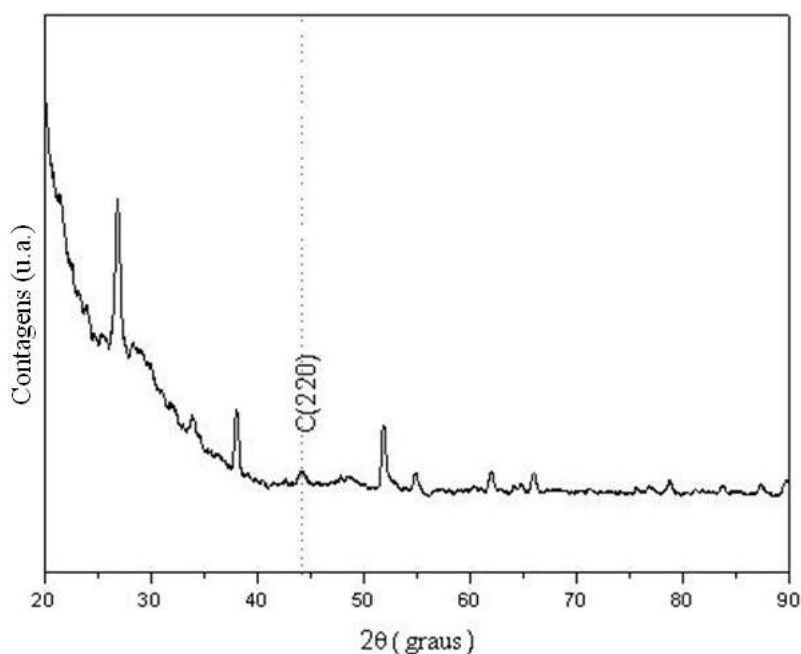


FIG. 4.7: Difratograma de raios X de filme de CdS-CBD: Dep. 11, conforme TAB. 4.1.

4.2.5 EFICIÊNCIA DAS CÉLULAS DE CdS-CBD/CdTe

A FIG. 4.8 mostra a morfologia da superfície do filme de CdTe, o qual foi depositado sobre o CdS para a formação da célula. Observa-se uma estrutura densa e compacta de grãos com diâmetros de até 5 μm , características reportadas na literatura como adequadas para formação da camada absorvedora da célula.

A eficiência de células produzidas com filmes de CdS muito finos, abaixo de 100 nm, ficou sempre abaixo de 1%, provavelmente devido à grande quantidade de descontinuidades presentes nestes filmes. Quando se utilizou filmes de CdS de espessura da ordem de 100 nm, como os da deposição 11, as eficiências aumentaram, como será visto adiante.

A FIG. 4.9 mostra duas células fabricadas com os filmes de CdS da deposição 11. Observa-se o substrato coberto com o contato transparente, o filme transparente de CdS, de coloração amarelada, o filme de CdTe, de cor cinza, e o filme de ouro usado como contato. As células foram divididas em áreas menores, em torno de 0,25 cm^2 , e tiveram sua eficiência medida.

A FIG. 4.10 mostra as curvas corrente x tensão (I x V) e potência x tensão (P x V) de uma célula representativa produzida com este filme. Os parâmetros fotovoltaicos foram extraídos destas curvas, de acordo com as equações 2.9 e 2.10.

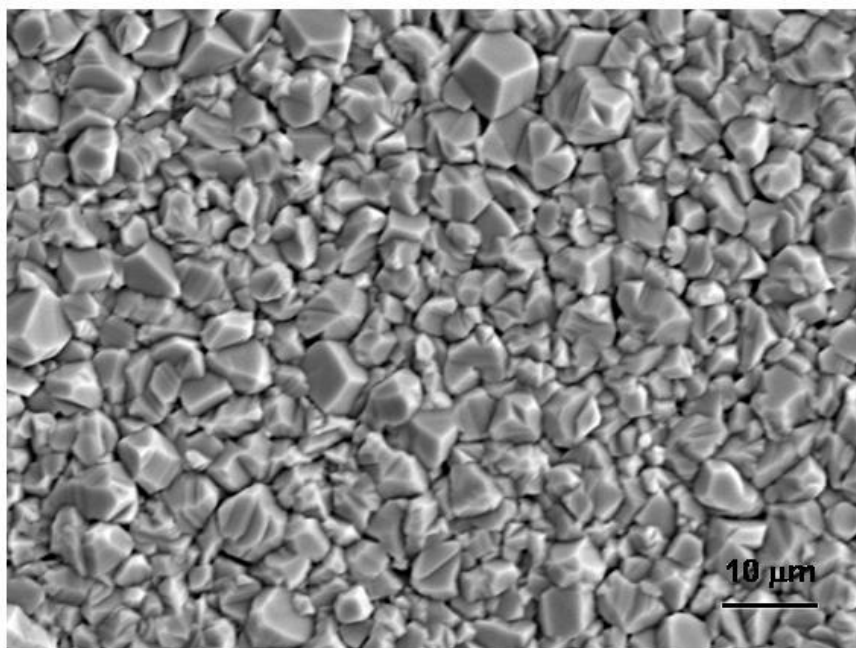


FIG. 4.8: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme de CdTe crescido por CSS sobre o CdS para produção das células solares.

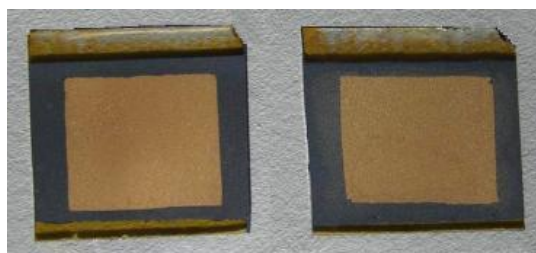


FIG. 4.9: Células produzidas com filmes de CdS-CBD da deposição 11.

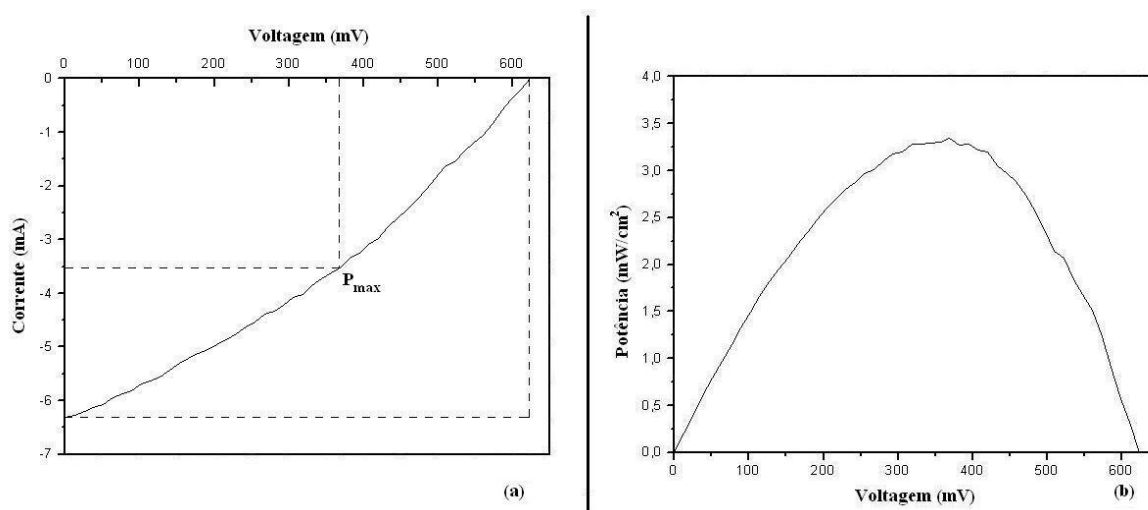


FIG. 4.10: Curvas I x V (a) e P x V (b) de uma célula solar produzida com filmes de CdS-CBD da deposição 11.

A TAB. 4.2 mostra os parâmetros fotovoltaicos obtidos de células fabricadas com filmes de CdS crescidos segundo parâmetros da deposição 11. Na nomenclatura utilizada nesta tabela, AD significa uma célula cuja camada de CdTe não recebeu tratamento, ou seja, como depositada, e TU380 se refere a uma célula cuja camada de CdTe foi submetida ao tratamento térmico em presença de CdCl₂, por via úmida, a 380 °C; os demais algarismos identificam a área da célula selecionada para medida. As eficiências foram bem semelhantes às alcançadas nas células fabricadas anteriormente no LFF/IME, quando se utilizavam filmes de CdS com propriedades inferiores às que estão aqui reportadas. Como exemplo, nas células antigas, a espessura dos filmes de CdS era 300 nm, o que limitava a transmitância dos filmes em 75-80% (CRUZ, 2006). Nesta Tese, os filmes mais finos, com cerca de 100 nm, possuíam uma maior transmitância, entretanto, não proporcionaram um aumento na eficiência das células. Este é um forte indício de que outros fatores, presentes nas demais camadas da célula, por exemplo, alta resistência do contato traseiro, devem estar atuando como limitador da eficiência.

Duas das células da TAB. 4.2 tiveram suas medidas conferidas no NREL, tendo sido verificado que há discrepâncias entre os valores medidos no LFF/IME e naquele laboratório. Estas diferenças resultam principalmente da fonte de iluminação, que no NREL faz uso de filtros que simulam com precisão a radiação solar AM 1,5. Desta forma, tomando-se como base os valores medidos no NREL, pode-se observar que as células fabricadas com os filmes de CdS da deposição 11 alcançaram eficiência de 4,8%. Este baixo valor de eficiência está principalmente limitado, conforme mostra a TAB. 4.2, pelo baixo valor de FF (comparado aos valores normalmente observados de 70%) que pode estar relacionado com a existência de uma alta resistência em série e uma baixa resistência em paralelo, conforme sugere a FIG. 4.10 (a). De fato, as inclinações da curva $I \times V$ nos pontos V_{OC} e I_{SC} , as quais fornecem os valores destas resistências, reforçam esta hipótese. Altas resistências em série são normalmente introduzidas pelo contato traseiro e pela camada de CdTe, que, além de ser espessa, é muito resistiva.

Para investigar a origem destas resistências, células semi-prontas idênticas, com a configuração vidro/TCO/CdS-CBD/CdTe, foram levadas para o NREL para serem finalizadas de acordo com o processamento adotado naquele laboratório, o qual detém atualmente o recorde mundial de eficiência deste tipo de célula. O objetivo era isolar os efeitos das etapas posteriores à deposição do CdTe na eficiência da célula. Todo o procedimento no NREL foi acompanhado por um dos integrantes do LFF/IME, durante uma visita de intercâmbio. Assim, estas células semi-prontas produzidas no LFF/IME foram submetidas às rotas padrão do NREL de tratamento térmico e de fabricação do contato traseiro. Para efeitos de comparação, células semi-prontas vidro/TCO/CdS-CBD/CdTe, fabricadas no NREL, foram tratadas na mesma fornada das células semi-prontas do LFF/IME. Em seguida, ambos os conjuntos foram submetidos aos mesmos procedimentos de confecção dos contatos traseiros. As rotas de tratamento térmico e de fabricação do contato traseiro utilizadas no NREL diferem das adotadas no LFF/IME. No NREL, o tratamento térmico foi realizado na presença de vapor de $CdCl_2$, a 405 °C, por 5 min, com pressão de 320 Torr de He e 80 Torr de O_2 , no interior do próprio sistema CSS, já o contato traseiro foi fabricado pincelando-se uma pasta de grafite dopada com HgTe:Cu sobre a superfície do CdTe previamente submetida ao ataque NP.

Os resultados das células semi-prontas do LFF-IME estão apresentados na TAB. 4.3, onde C1-C4 se referem às diferentes áreas de uma mesma célula. Observa-se que os valores de J_{SC} e V_{OC} são maiores que os da TAB. 4.2, indicando que o tratamento térmico em presença de $CdCl_2$ conduzido no NREL é mais eficiente do que o do LFF-IME. Esta

conclusão baseia-se no conhecido fato de que este tratamento atua na camada de CdTe aumentando o tempo de vida dos portadores, o que aumenta a corrente fotogerada, e melhorando as propriedades da interface, o que aumenta a tensão de circuito aberto. Apesar das melhoras em J_{SC} e V_{OC} , nenhuma melhora significativa foi observada no FF. Assim, outra conclusão importante pode ser extraída destes resultados: o problema das células crescidas no LFF/IME reside, de fato, no baixo FF. Entretanto, este FF não está limitado somente pela alta resistência em série advinda do contato traseiro, mas também pelas resistências introduzidas durante alguma etapa do processamento conduzido no LFF-IME, tal como a deposição da camada de CdTe. Isto fica claro quando se comparam os resultados das TAB. 4.2 e TAB. 4.3, onde se nota que os processamentos conduzidos no NREL - incluindo aí a fabricação do contato, que seria o maior responsável pela resistência em série - não aumentaram significativamente a eficiência dos dispositivos fabricados no LFF/IME.

Os resultados das células fabricadas no NREL, tratadas na mesma fornada das células semi-prontas do LFF-IME, estão mostrados na TAB. 4.4. Os dois códigos se referem a duas áreas da mesma célula. Observa-se que a eficiência das células do NREL é o dobro das células semi-prontas do IME. Este comportamento é basicamente causado pelos altos valores de FF e V_{OC} e confirma a hipótese de que a origem do baixo FF das células do LFF-IME está centrada nas propriedades das camadas de CdS e/ou CdTe.

Uma diferença importante existente entre os processamentos conduzidos nos dois laboratórios é que o NREL introduz oxigênio durante o crescimento da camada de CdTe. Isto pode explicar a diferença entre os valores de FF das TAB. 4.3 e 4.4, pois, de acordo com os pesquisadores do NREL e a literatura existente (YAN, 2001), é comum se adicionar oxigênio durante o crescimento dos filmes de CdTe e/ou CdS. O oxigênio aumenta a eficiência da célula ao controlar a interdifusão na junção CdS/CdTe. Na ausência de oxigênio, a interdifusão pode ser substancial, resultando no consumo excessivo da camada fina de CdS e, conseqüentemente, em junções curto-circuitadas (YAN, 2001). Esta é uma das razões pelas quais as células fabricadas com CdS crescido por CBD, que possui oxigênio naturalmente incorporado do banho, são mais eficientes do que as fabricadas com CdS crescido por CSS. O mecanismo de incorporação e atuação do oxigênio nos filmes de CdTe não é bem conhecido, mas, segundo a literatura (ALBIN, 2002), a formação do óxido CdO, que é um composto mais estável que o CdS e o CdTe, aumenta a taxa de nucleação e permite controlar a interdifusão CdS/CdTe na interface e nos contornos de grão.

A FIG. 4.11 mostra a diferença entre as curvas J x V obtidas no NREL e no LFF/IME da célula TU380-3 apresentada na TAB. 4.2. Estas diferenças nas curvas acontecem devido aos sistemas de medidas empregados, lembrando que o NREL utiliza um simulador solar que fornece com precisão os 100 mW/cm² e no simulador solar do LFF/IME, a intensidade é ajustada variando-se a tensão de alimentação da lâmpada e observando a resposta de uma célula padrão. Outra diferença no processo de levantamento das curvas J x V diz respeito ao cálculo da área, que no IME era feito com paquímetro. Já no NREL esta medida é realizada por intermédio de um software específico.

TAB. 4.2: Parâmetros fotovoltaicos de células vidro/TCO/CdS-CBD/CdTe/Au fabricadas no LFF/IME com o filme de CdS da deposição 11. J_{SC} = densidade de corrente de curto-circuito; V_{OC} = tensão de circuito aberto; FF = fator de preenchimento; A = área; η = eficiência.

Célula	J _{SC} (mA/cm ²)		V _{OC} (mV)		FF (%)		A (cm ²)		η (%)	
	LFF/IME	NREL	LFF/IME	NREL	LFF/IME	NREL	LFF/IME	NREL	LFF/IME	NREL
AD	12,5	17,4	536	515,9	37	33,4	0,20	0,36	2,5	3,0
TU380-1	23,2	----	648	----	42	----	0,16	----	6,4	----
TU380-2	22,2	----	655	----	32	----	0,42	----	4,6	----
TU380-3	23,3	18,9	682	627,9	50	40,4	0,16	0,18	7,9	4,8

TAB. 4.3: Parâmetros fotovoltaicos, medidos no NREL, de células semi-prontas vidro/TCO/CdS-CBD/CdTe fabricadas com o filme de CdS da deposição 11 e finalizadas no NREL. J_{SC} = densidade de corrente de curto-circuito; V_{OC} = tensão de circuito aberto; FF = fator de preenchimento; η = eficiência.

Células LFF/IME	J _{SC} (mA/cm ²)	V _{OC} (mV)	FF (%)	η(%)
C1	20,85	755	43	6,77
C2	20,23	728	40	5,91
C3	16,34	625	39	4,01
C4	20,41	705	43	6,13

TAB. 4.4: Parâmetros fotovoltaicos, medidos no NREL, de células vidro/TCO/CdS-CBD/CdTe do NREL e finalizadas no NREL na mesma fornada das células do IME. J_{SC} = densidade de corrente de curto-circuito; V_{OC} = tensão de circuito aberto; FF = fator de preenchimento; A = área; η = eficiência.

Células NREL	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	A (cm ²)	η (%)
322B-2	21,82	828	68	1	12,34
357_DC2	23,05	847	65	1	12,60

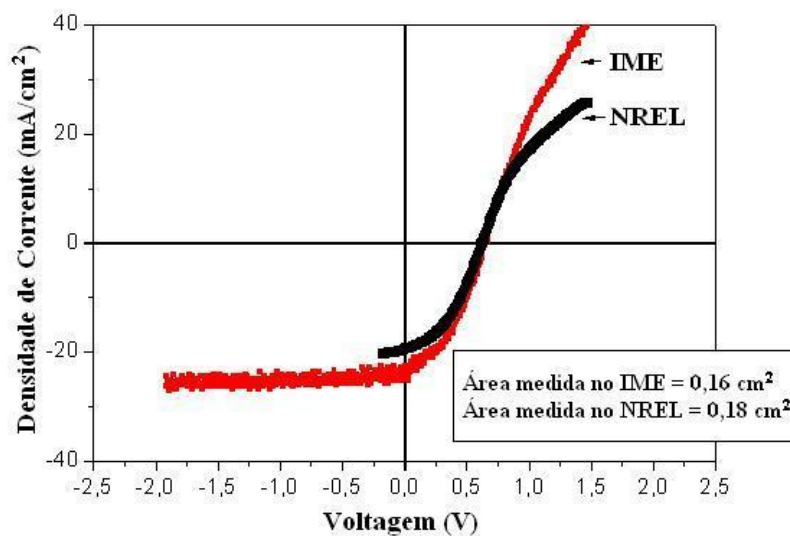


FIG. 4.11: Curvas J xV da célula TU380-3 da TAB. 4.2 obtidas no IME e no NREL.

4.3 FILMES DE CdS CRESCIDOS POR CSS

Nesta seção serão apresentados os resultados das deposições de CdS por CSS. Os filmes selecionados para análise, dentro da faixa de parâmetros da TAB. 3.2, foram os que possuíam aparência uniforme e contínuos. Os resultados preliminares mostraram que temperaturas da fonte muito baixas, como por exemplo a 575 °C, levavam a taxas muito baixas, não favorecendo a deposição dos filmes. Por outro lado, temperaturas muito altas, como 720 °C, promoviam altas taxas, sendo difícil controlar a espessura. Estas foram as principais condicionantes que levaram à seleção dos filmes apresentados neste item.

4.3.1 ESPESSURA

Os filmes de CdS-CSS eram visualmente contínuos e de coloração uniforme, quando depositados a partir da região central da placa-fonte. As bordas da placa-fonte normalmente levavam à formação de filmes mais finos e com algumas descontinuidades aparentes. Assim, a região central da placa-fonte foi selecionada como local preferencial da fonte de deposição. Outro fator importante que influenciou a uniformidade dos filmes foi a uniformidade da própria placa-fonte. Após um determinado número de deposições, aproximadamente 40, dependendo da espessura da placa-fonte e da espessura dos filmes depositados, passou-se a observar regiões da placa-fonte com aparência mais fina e descontínua. Neste momento era imprescindível a deposição de uma nova placa, pois estas imperfeições eram retratadas no filme, levando a grandes variações de espessura ao longo de sua área.

A TAB. 4.5 mostra a espessura e a taxa de deposição dos filmes de CdS-CSS em função dos parâmetros do processo. A taxa de deposição foi obtida da razão entre a espessura e o tempo de deposição. Os parâmetros de deposição foram selecionados de forma a se obter, a partir da EQ. 2.33, um tempo de deposição curto o suficiente para se alcançar uma espessura na faixa de 100-300 nm, que é a espessura indicada para utilização nas células solares de CdS/CdTe. A nomenclatura utilizada para definir as deposições realizadas é formada por vários números separados por pontos. O primeiro número indica a temperatura da fonte (T_{f0}), o segundo número indica a temperatura do substrato (T_{sub}), o terceiro número informa a pressão de argônio ($P(Ar)$), o quarto número se refere à pressão de oxigênio ($P(O_2)$) e o quinto algarismo é um número de ordem usado para diferenciar deposições idênticas, nas quais os parâmetros anteriores são iguais, mas realizadas em diferentes fornadas com pequenas variações de processo. Por exemplo, as seis deposições do primeiro grupo da TAB. 4.5 foram feitas sob condições semelhantes, com o objetivo de testar a reprodutibilidade dos resultados. Nas duas primeiras deposições, 660.540.15.0.3 e 660.540.15.0.4, assim que as temperaturas da fonte e do substrato chegaram ao valor programado, 660 °C e 540 °C, o shutter de pressão foi aberto, ou seja, a válvula de vácuo foi aberta, permitindo que a pressão caísse de 100 Torr para o valor desejado, 15 Torr, dando início à deposição. De forma diferente, nas quatro deposições seguintes, de 660.540.15.0.5 a 660.540.15.0.8, o shutter foi mantido fechado - ou seja, a pressão foi mantida em 100 Torr - durante 4 min nas temperaturas de deposição, antes de ser aberto. Pode-se notar que, para estes dois diferentes

subgrupos, as taxas de deposição são diferentes. A razão desta diferença é que, embora as temperaturas registradas fossem as temperaturas de deposição, devido à montagem do termopar no interior do bloco de grafite, estas temperaturas não retratam fielmente as temperaturas das superfícies do substrato e da fonte, fazendo com que elas sejam menores do que as registradas. A espera de 4 min no segundo subgrupo permitiu que houvesse uma maior homogeneização das temperaturas fazendo com que estas, nas faces do substrato e da placa-fonte, ficassem com valores mais próximos do registrado.

Outro exemplo que mostra uma variação de procedimentos em deposições com os mesmos parâmetros pode ser observado nas deposições 660.540.5.2.1 e 660.540.5.2.2 da TAB. 4.5. Na primeira, o oxigênio esteve presente durante os 40 seg de deposição. Na segunda, o oxigênio também esteve presente, mas somente durante os 40 seg iniciais da deposição, cujo tempo total foi de 120 seg. Nos 80 seg finais, a atmosfera foi só de argônio. Tendo em vista esta variação de procedimento, pode-se notar uma grande variação na taxa de deposição.

A TAB. 4.5 mostra ainda que a espessura dos filmes aumenta com o aumento da temperatura da fonte e com o decréscimo da pressão. Esta constatação tem todo seu amparo na EQ. 2.33. Assim, um decréscimo na pressão total do sistema, ou um aumento da temperatura da fonte de CdS, aumenta a taxa de deposição. Estes resultados confirmam que o mecanismo de transporte é controlado por difusão das moléculas da fonte para o substrato, o que permite adequar o tempo de deposição de forma a se obter filmes com espessuras na faixa desejada.

Em função de resultados encontrados na literatura, a qual reporta uma melhora nas propriedades de filmes de CdS que contêm oxigênio, algumas deposições foram conduzidas em presença de oxigênio. Observou-se, entretanto, que a introdução de oxigênio, mesmo que em pequenas quantidades, diminuiu bastante a taxa de deposição. Isto pode ser visto na TAB. 4.5, nos filmes depositados em presença de oxigênio, onde a pressão total do sistema foi de 7 Torr, sendo que destes, 5 Torr eram de Ar e apenas 2 Torr O₂. O maior tamanho e o maior peso molecular do oxigênio provocam um aumento no diâmetro molecular de colisão, sendo que este termo é inversamente proporcional à taxa de deposição, conforme é mostrado na EQ. 2.28. Esta é uma constatação interessante porque, embora este comportamento seja previsto pelo modelo de difusão de filmes crescidos por CSS, é mais um indicador importante do domínio da técnica no LFF/IME.

TAB. 4.5: Espessura e taxa de deposição de filmes de CdS-CSS depositados sobre contatos transparentes de SnO₂:F (Flexitec). A distância fonte-substrato foi mantida em 2 mm.

Deposição	T _{fo} (°C)	T _{Sub} (°C)	P(Ar) (Torr)	P(O ₂) (Torr)	Tempo (seg)	Espessura (nm)	Taxa de deposição (nm/min)
660.540.15.0.3	660	540	15	0	240	152	38
660.540.15.0.4	660	540	15	0	240	190	48
660.540.15.0.5	660	540	15	0	240	304	76
660.540.15.0.6	660	540	15	0	240	305	76
660.540.15.0.7	660	540	15	0	240	257	64
660.540.15.0.8	660	540	15	0	240	250	62
660.540.5.0.1	660	540	5	0	60	117	117
660.540.5.0.2	660	540	5	0	120	163	81,5
660.540.5.0.3	660	540	5	0	120	207	103,5
670.550.5.0.1	670	550	5	0	100	235	141
670.550.5.0.2	670	550	5	0	100	173	103,8
670.550.5.2.1	670	550	5	2	100	87	52,2
670.550.5.2.2	670	550	5	2	100	97	58,2
660.540.5.2.1	660	540	5	2	40	137	205,5
660.540.5.2.2	660	540	5	2	120	170	85
650.530.5.0.2	650	530	5	0	180	116	38,7
650.530.5.2.1	650	530	5	2	180	90	30
650.530.5.2.3	650	530	5	2	180	129	43

Foi constatada uma divergência entre as taxas previstas, fornecidas pela EQ. 2.33, e a taxa real de deposição. O principal motivo desta divergência, reside no fato de que as temperaturas que são efetivamente medidas não correspondem às temperaturas nas faces do substrato e da fonte, devido ao posicionamento do termopar no interior do bloco de grafite. Esta divergência pode ser notada na TAB. 4.6. Apesar da divergência, pode-se observar que as taxas fornecidas pela EQ. 2.33, na faixa de temperatura utilizada, são em média a terça parte da taxa real, o que permite escolher os parâmetros para as deposições seguintes. A taxa real e a prevista para pressão de 100 Torr foram adicionadas à TAB. 4.6 para ressaltar que estes valores são tão baixos, principalmente em temperaturas mais baixas, que permite dizer que, nesta faixa de pressão, o shutter de pressão estaria efetivamente atuando como delimitador do início e do fim de deposição, ou seja, a taxa de deposição durante o aquecimento e principalmente durante o resfriamento passa a ser muito baixa.

Apesar do grande número de variáveis existentes neste processo, pode-se observar que as diversas séries de deposições, quando repetidas com os mesmos parâmetros, levaram à formação de filmes com espessura bem semelhantes. Isto indica que a reprodutibilidade do processo, pelo menos no tocante à espessura dos filmes obtidos, é aceitável.

Uma comparação entre os tempos de deposição necessários para se obter filmes de CdS com mesma espessura pelas duas técnicas, CBD e CSS, mostra que a técnica CSS é muito mais apropriada para uma linha de produção, pois os tempos de deposição são bem menores.

TAB. 4.6: Taxas de deposição prevista e real em função da pressão e das temperaturas da fonte e do substrato.

T_{fo} (°C)	T_{Sub} (°C)	P(Ar) (Torr)	Taxa prevista de deposição (nm/min)	Taxa real de deposição (nm/min)
720	600	15	139,3	400
660	540	15	23,9	76,25
660	540	5	71,7	261
720	600	100	20,9	~ 0
660	540	100	3,6	~ 0

4.3.2 MORFOLOGIA E CONTINUIDADE

As FIG. 4.12, FIG. 4.13 e FIG. 4.14 mostram a morfologia dos filmes de CdS obtidos com os parâmetros destacados em negrito na TAB. 4.5. Observa-se que o decréscimo na pressão, apesar de aumentar a taxa de deposição, não afetou a morfologia dos filmes, conforme pode ser visto nas FIG. 4.12 (a) e FIG. 4.12 (b), e nas FIG. 4.13 (a) e FIG. 4.13 (b). Nota-se também que os parâmetros fundamentais para controle da morfologia são a temperatura da fonte, conforme indicam as FIG. 4.12 (b) e FIG. 4.12 (c) - e as FIG. 4.13 (b) e FIG. 4.14 (a) - e a pressão de oxigênio, conforme indicam as FIG. 4.12 (c) e FIG. 4.12 (d), e as FIG. 4.14 (a) e FIG. 4.14 (b). A introdução de oxigênio forneceu filmes mais densos e livres de descontinuidades em comparação com os depositados sem oxigênio.

Comparando-se as morfologias de filmes de CdS crescidos pelas duas técnicas, observa-se que os filmes de CdS-CSS possuem grãos maiores que os filmes CdS-CBD, devido às altas temperaturas de substrato que foram utilizadas e à espessura dos filmes. Isto pode ser observado comparando-se a FIG. 4.1 com a FIG. 4.14 (b). O tamanho médio dos grãos de CdS-CBD ficou em torno de 70 nm; já os de CdS-CSS situaram-se entre 80 e 240 nm. Com relação à rugosidade, os filmes de CdS-CSS apresentaram uma maior rugosidade, cerca de três vezes, fruto do maior tamanho de grão. No caso específico do CSS esta rugosidade teve uma relação direta com a taxa de deposição, ou seja, quanto maior a taxa, mais rugoso é o filme.

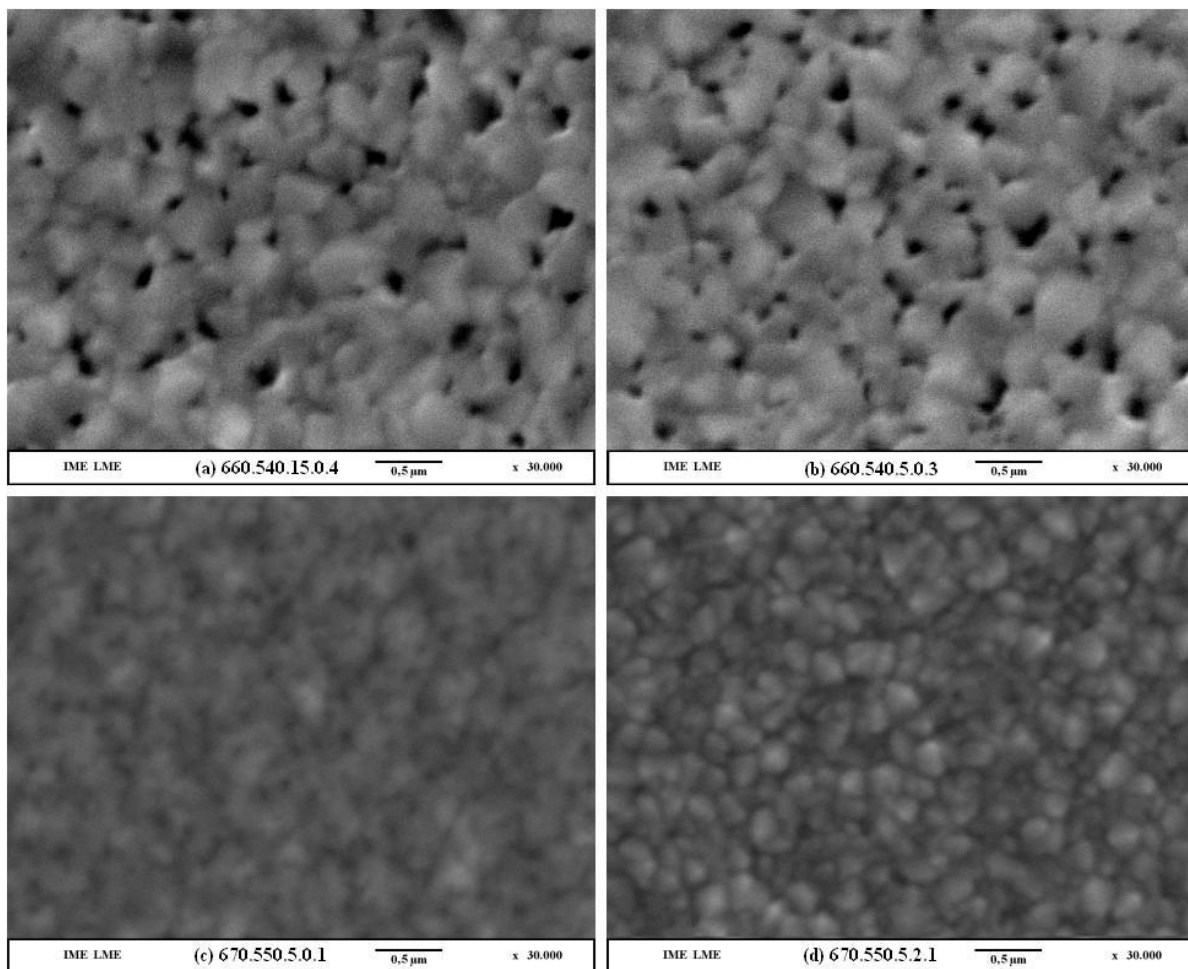
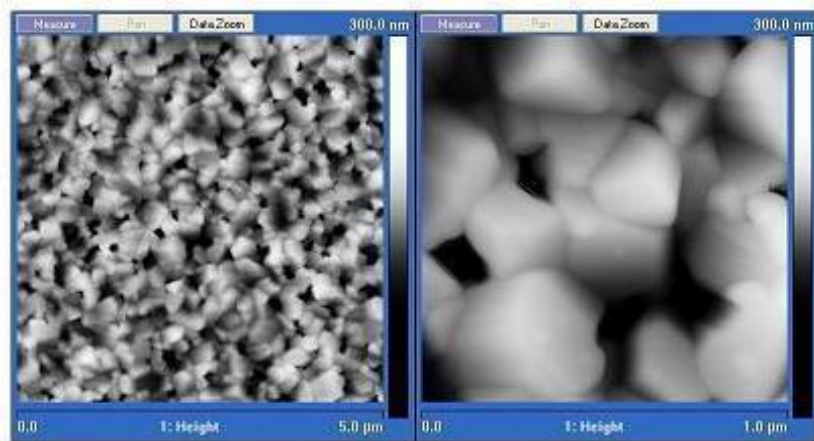
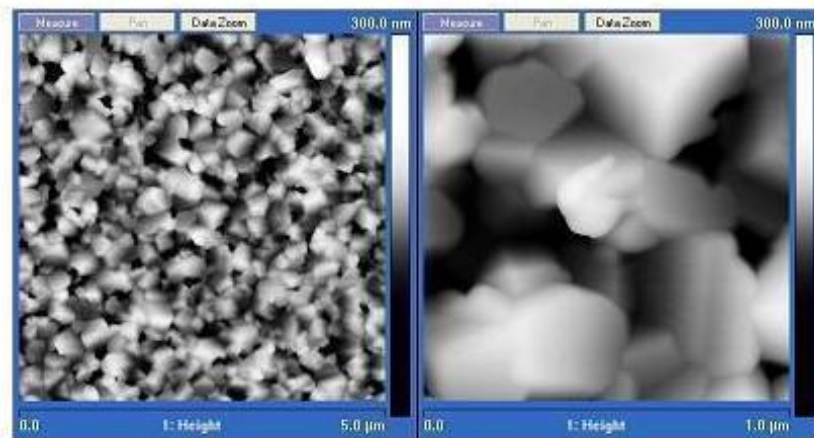
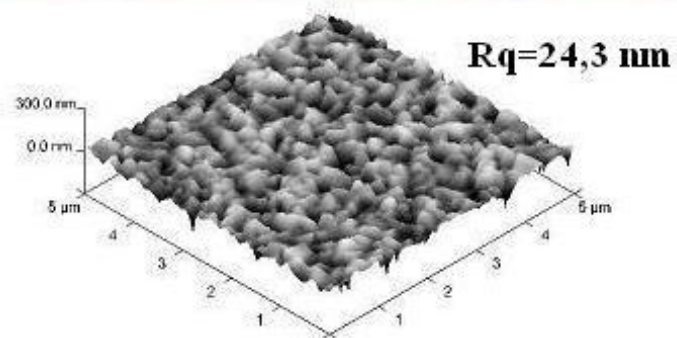


FIG. 4.12: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de filmes de CdS crescidos conforme parâmetros da TAB. 4.4: a) 660.540.15.0.4; b) 660.540.5.0.3; c) 670.550.5.0.1; d) 670.550.5.2.1.



(a)



(b)

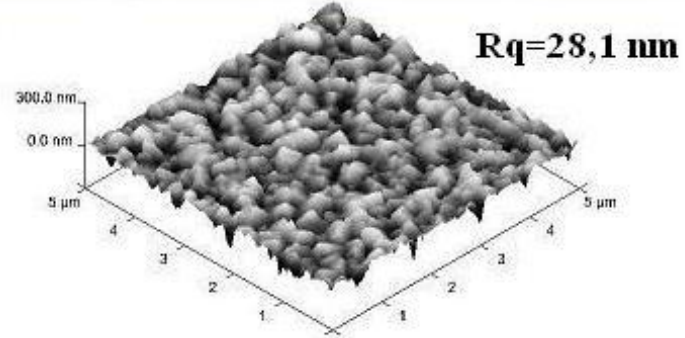
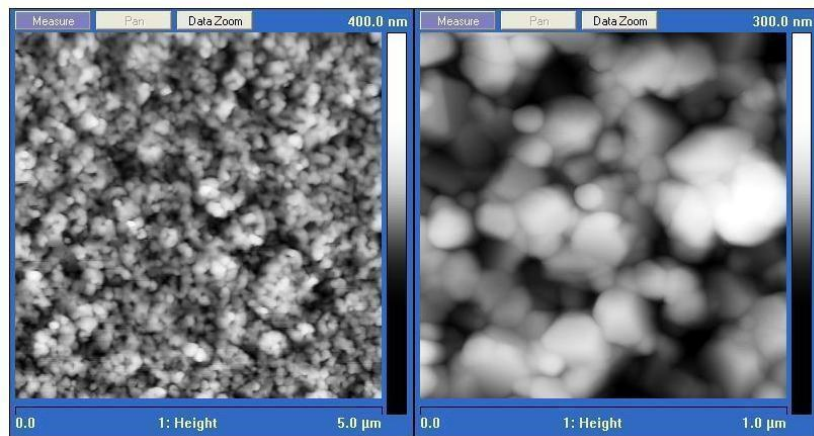
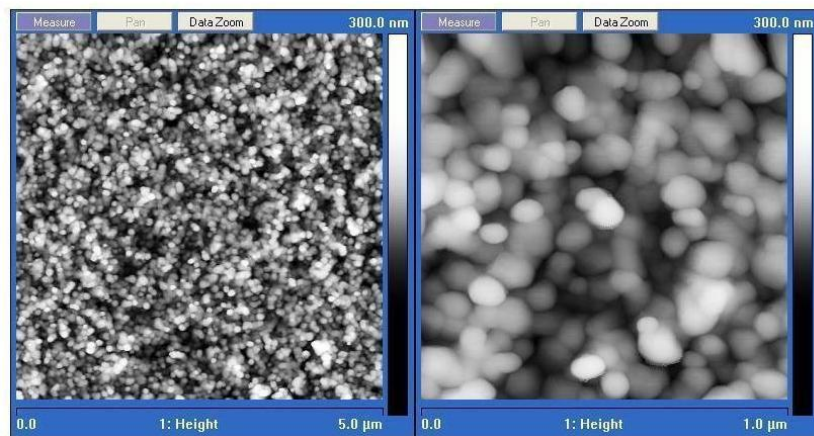
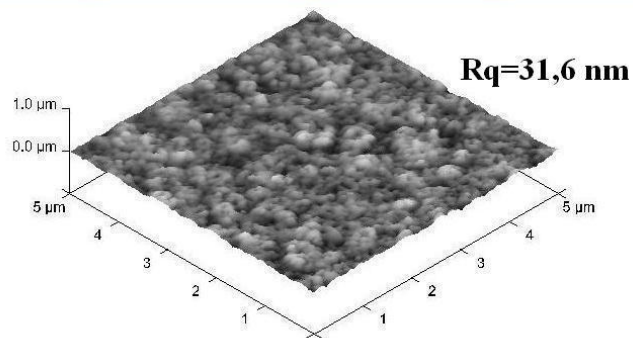


FIG. 4.13: Imagens obtidas por AFM da superfície de filmes de CdS crescidos conforme parâmetros da TAB. 4.4: a) 660.540.15.0.4; b) 660.540.5.0.3.



(a)



(b)

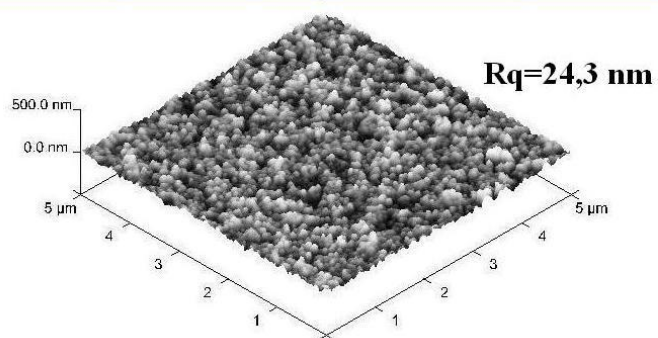


FIG. 4.14: Imagens obtidas por AFM da superfície de filmes de CdS crescidos conforme parâmetros da TAB. 4.4: a) 670.550.5.0.1; b) 670.550.5.2.1.

4.3.3 TRANSMITÂNCIA E BANDA PROIBIDA

A FIG. 4.15 mostra as curvas de transmitância dos filmes de CdS destacados na FIG. 4.12. Os filmes possuem transmitância na faixa de 80-90% no visível, valor satisfatório para aplicação desta camada na janela da célula. Esta também foi a faixa de transmitância obtida nos filmes depositados por CBD. As transições fundamentais são bem abruptas nas amostras depositadas com temperatura da fonte mais baixa, como nas FIG. 4.15 (a) e FIG. 4.15 (b), e coincidem com a transição do CdS, a qual ocorre em 520 nm; entretanto, esta transição é mais gradual na amostra depositada com temperatura da fonte mais alta. É possível que a temperatura mais alta da fonte tenha introduzido mais defeitos na banda dos filmes, apesar de ter gerado filmes com uma melhor morfologia. A inexistência de uma transição fundamental no espectro da amostra depositada em presença de oxigênio, como mostrado na FIG. 4.15 (d) deve-se à espessura muito fina da camada. De posse dos valores de transmitância, foi determinado o coeficiente de absorção destes filmes, por intermédio da EQ. 4.1. Os gráficos de $\alpha^2 \times h\nu$ (energia do fóton) são mostrados na FIG. 4.16 para cada um dos filmes da FIG. 4.15 e foram utilizados para calcular a banda proibida dos filmes a partir da interseção do prolongamento da porção linear da curva com a abscissa. A banda proibida dos filmes ficou em torno de 2,43 eV, o que está de acordo com os valores encontrados na literatura (MADELUNG, 1996). O valor de 2,37 eV, obtido para o filme crescido na deposição 670.550.5.2.1 (FIG. 4.16 (d)), foi descartado, pois foi retirado do espectro de transmitância da FIG. 4.15 (d), o qual não apresentou uma transição fundamental; isto pode ter provocado a variação observada no valor da banda.

Tanto no CBD quanto no CSS, os valores de banda proibida apresentaram pequenas variações em relação aos valores esperados. Nos filmes por CBD este valor foi ligeiramente maior em filmes de CdS mais finos, o que é mais vantajoso para a célula solar, pois a faixa de transparência se estenderá para a região do azul.

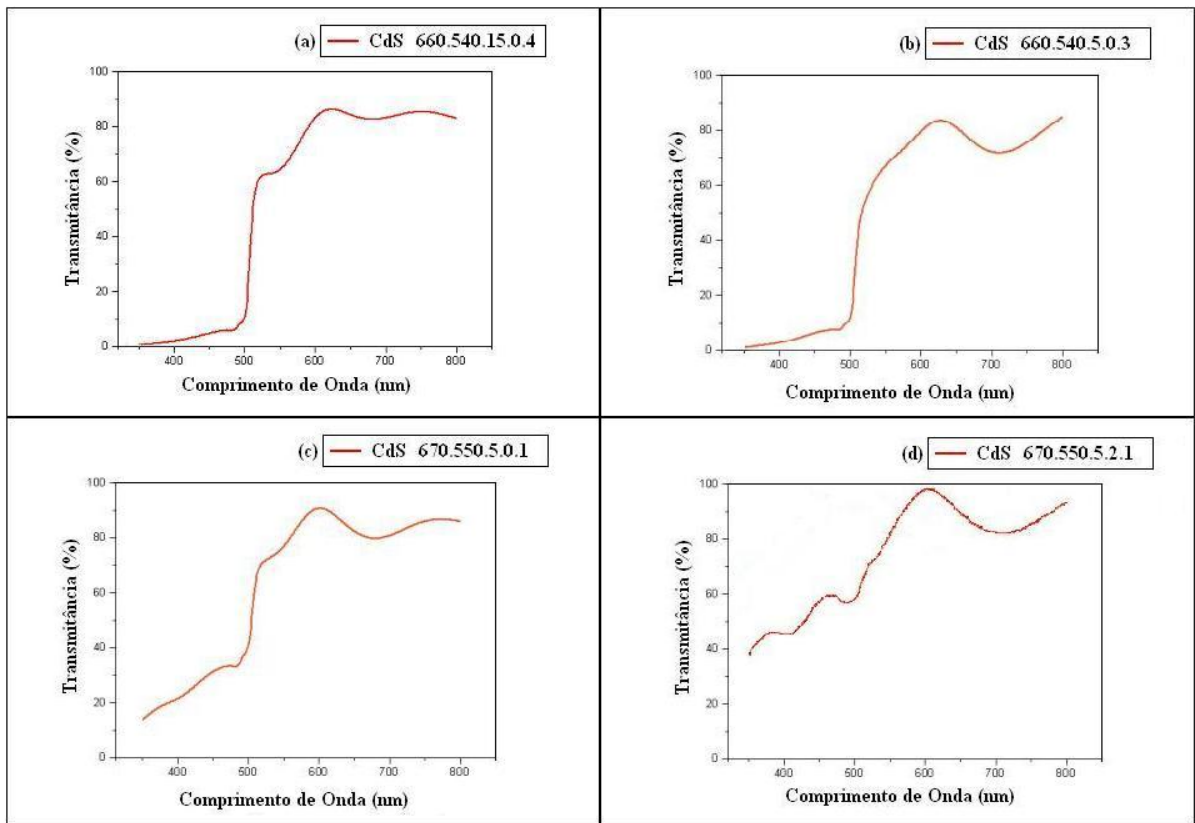


FIG. 4.15: Transmitância de filmes de CdS crescidos conforme parâmetros da TAB. 4.4: a) 660.540.15.0.4; b) 660.540.5.0.3; c) 670.550.5.0.1; d) 670.550.5.2.1.

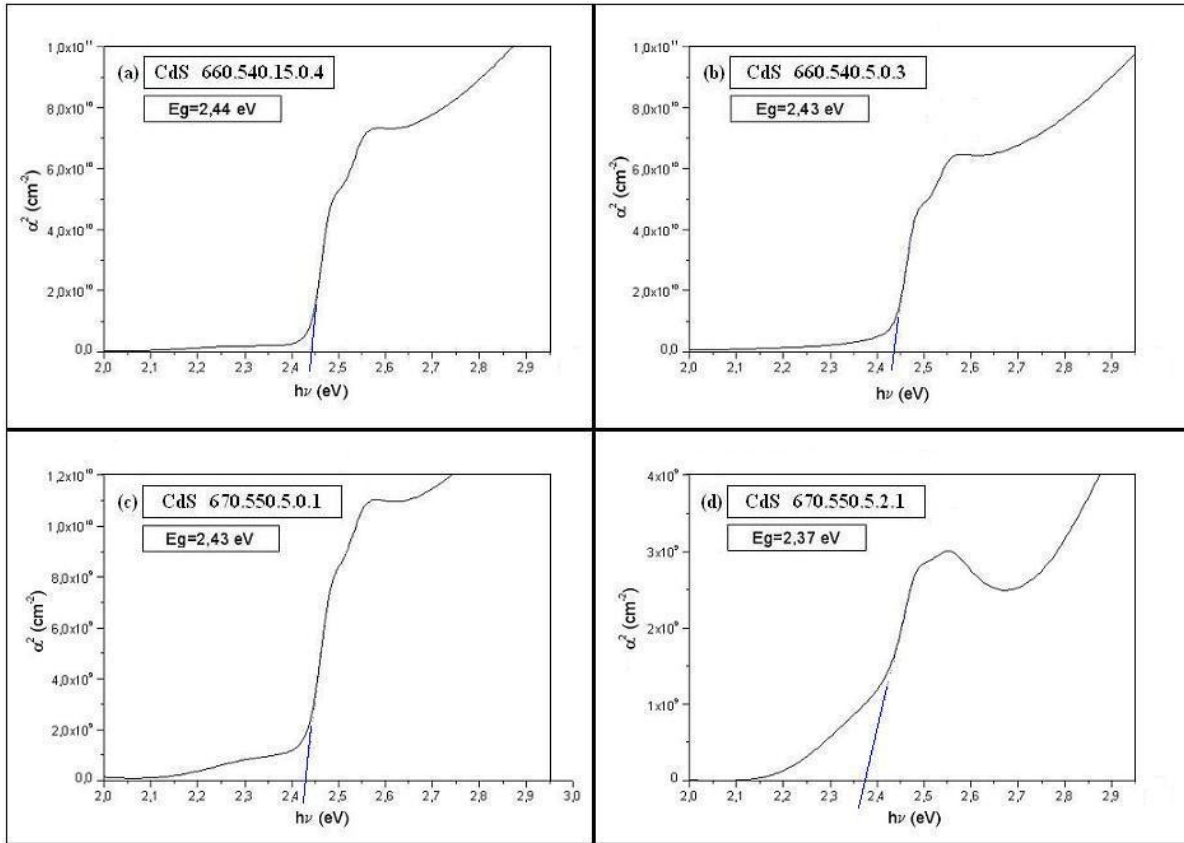


FIG. 4.16: Valor da banda proibida de filmes de CdS crescidos conforme parâmetros da TAB. 4.4: a) 660.540.15.0.4; b) 660.540.5.0.3; c) 670.550.5.0.1; d) 670.550.5.2.1.

4.3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As FIG. 4.17 a FIG. 4.20 mostram os difratogramas de alguns filmes de CdS-CSS obtidos no modo de incidência rasante. A varredura foi feita a $0,02^\circ/\text{s}$ e o ângulo de incidência foi de $0,6^\circ$. Vale aqui ressaltar novamente que vários picos das fases hexagonal (h) e cúbica (c) do CdS coincidem com os do substrato (s) de SnO_2 . Isto dificulta a identificação dos picos. Observa-se que alguns filmes são cristalinos enquanto outros são amorfos ou nanocristalinos, não tendo sido possível estabelecer uma relação direta deste comportamento com os parâmetros de deposição investigados. Por exemplo, uma primeira análise das FIG. 4.17 e FIG. 4.19 poderia levar à conclusão de que a introdução de oxigênio promove a formação de filmes amorfos; no entanto, a FIG. 4.18 descarta esta afirmação. Além disto, foi observado por AFM que os filmes com oxigênio são cristalinos e com grãos pequenos e bem definidos.

Assim, uma explicação para a falta de correlação entre estes resultados é que as amostras que não apresentaram um difratograma característico de uma estrutura cristalina, como mostram as FIG. 4.17 (a), FIG. 4.18 (b) e FIG. 4.19 (a), tenham sido possivelmente influenciadas por procedimentos não uniformes na varredura do DRX, como por exemplo, fixação inadequada da amostra no porta-amostras, ocasionando uma inclinação em relação ao zero grau do equipamento. Esta hipótese é sugerida porque os picos intensos do substrato desapareceram dos difratogramas destas amostras. Além disso, era esperado que os filmes fossem cristalinos, devido às altas temperaturas do substrato.

Ao contrário do CBD, pode-se observar filmes cristalinos, com predominância da fase hexagonal, com difração do plano (101), que é o pico mais intenso, situado em $28,2^\circ$ segundo o JCPDS – n°. 41-1049.

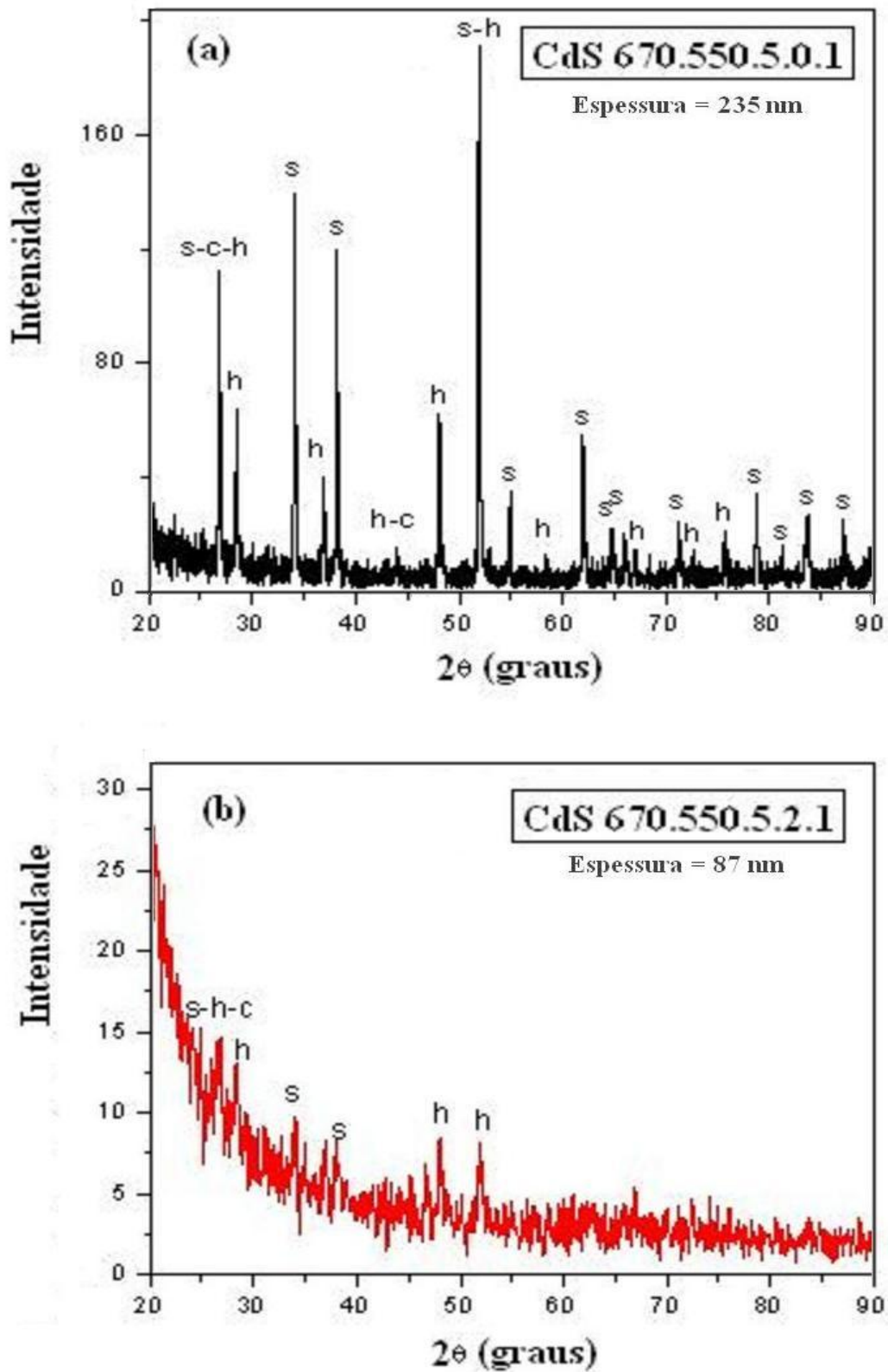


FIG. 4.17: Difratomogramas de raios X de filmes de CdS-CSS (a) 670.550.5.0.1 e (b) 670.550.5.2.1. h = CdS hexagonal; c = CdS cúbico; s = substrato de SnO₂.

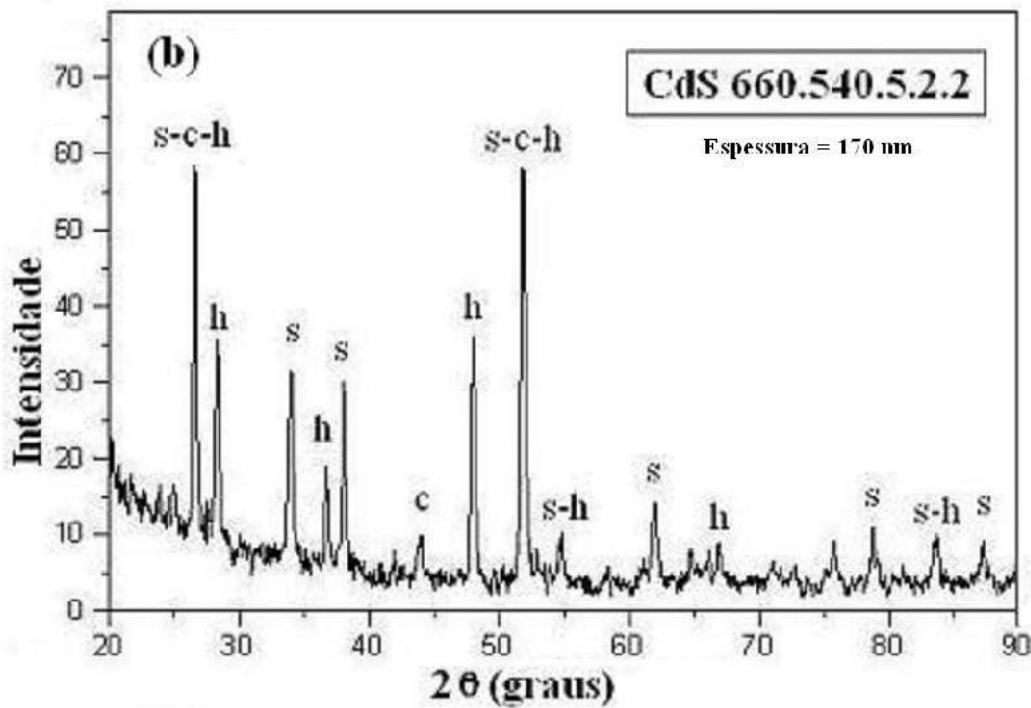
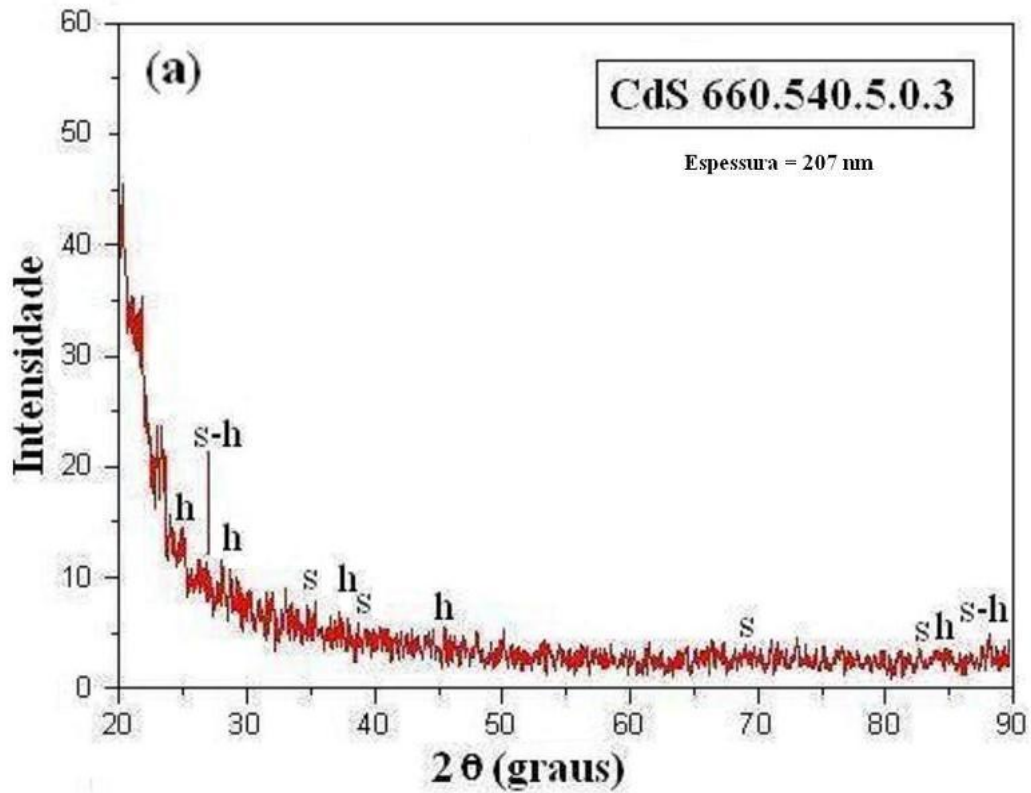


FIG. 4.18: Difratomogramas de raios X de filmes de CdS-CSS (a) 660.540.5.0.3 e (b) 660.540.5.2.2. h = CdS hexagonal; c = CdS cúbico; s = substrato de SnO₂.

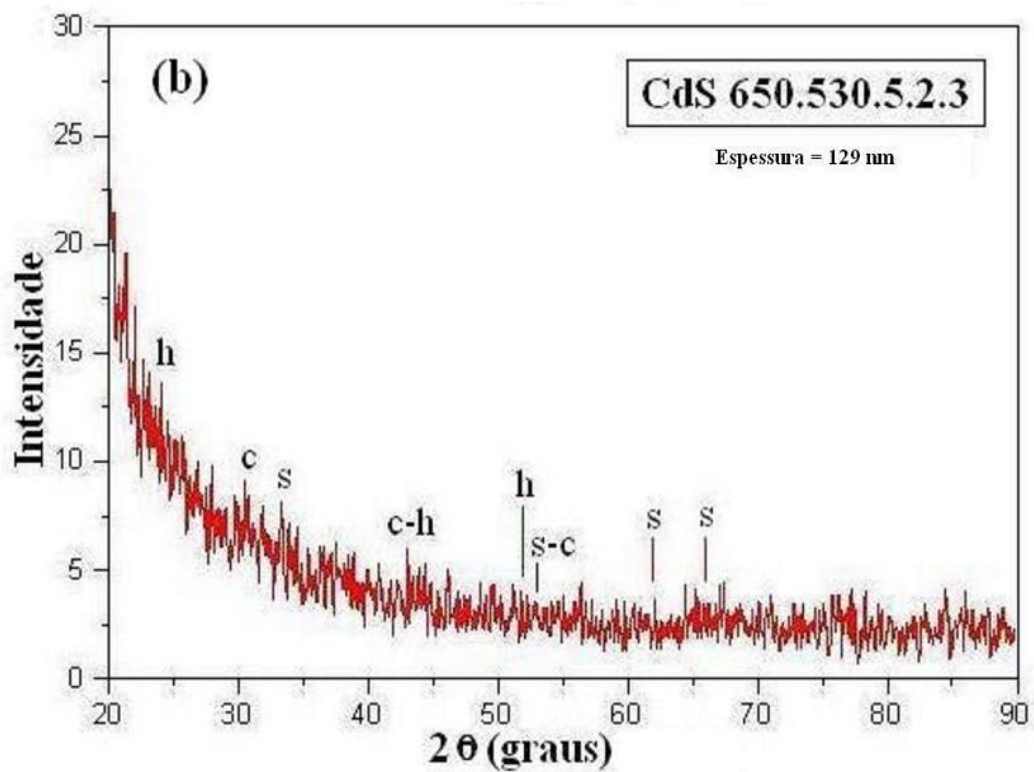
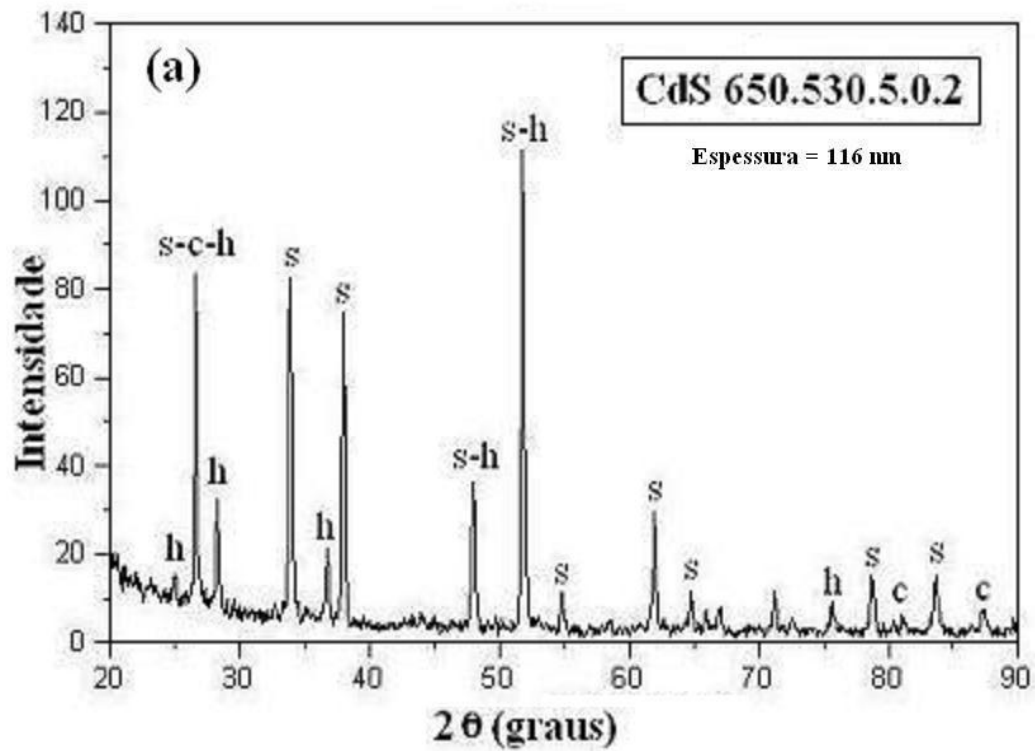


FIG. 4.19: Difractogramas de raios X de filmes de CdS-CSS (a) 650.530.5.0.2 e (b) 650.530.5.2.3. h = CdS hexagonal; c = CdS cúbico; s = substrato de SnO_2 .

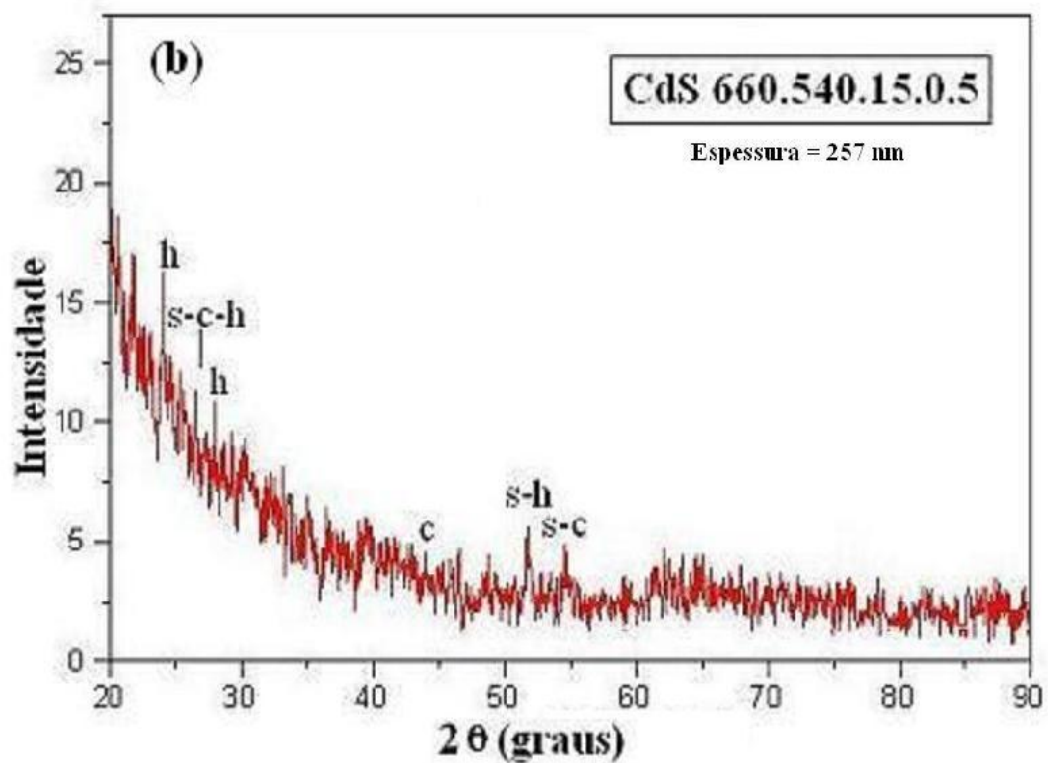
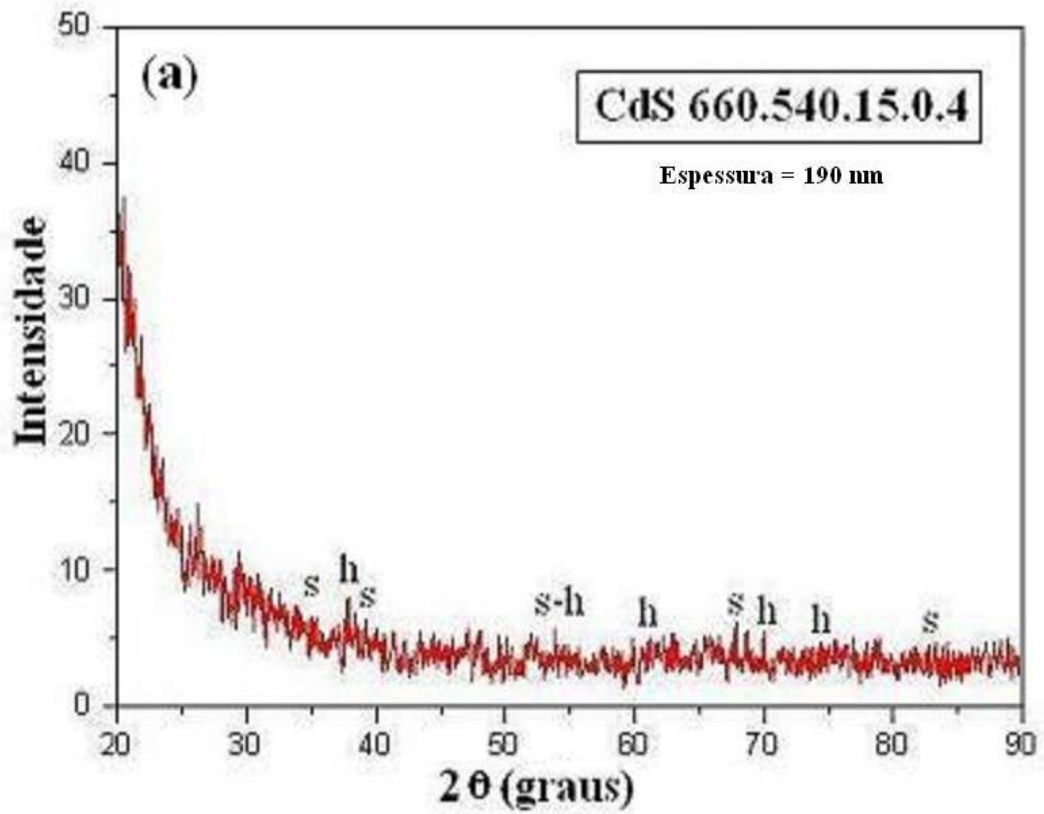


FIG. 4.20: Difractogramas de raios X de filmes de CdS-CSS (a) 660.540.15.0.4 e (b) 660.540.15.0.7. h = CdS hexagonal; c = CdS cúbico; s = substrato de SnO₂.

4.3.5 EFICIÊNCIA DAS CÉLULAS DE CdS-CSS/CdTe

As células produzidas no sistema de CSS foram fabricadas sobre dois tipos de substratos cobertos com TCO de SnO_2 : os doados pelo NREL (dos EUA) e os adquiridos da empresa brasileira Flexitec. Os filmes de CdS selecionados foram crescidos no sistema CSS com os parâmetros já descritos na TAB. 4.5. A FIG. 4.21 mostra o perfil de espessura, traçado pelo perfilômetro do LFF/IME, da célula fabricada no substrato da Flexitec com o CdS 660.540.15.0.4. O CdTe foi depositado com os parâmetros já citados anteriormente no item 3.3. Estes resultados encontram-se de acordo com os mostrados na TAB. 4.5.

A eficiência das células foi medida no arranjo experimental disponível no LFF/IME e também no NREL. As células produzidas foram subdivididas em pequenos pedaços cujas áreas foram medidas. Novamente, no grupo de células não submetidas ao tratamento com CdCl_2 , a corrente foto gerada foi nula. Somente os dispositivos tratados apresentaram o comportamento exponencial na curva $I \times V$.

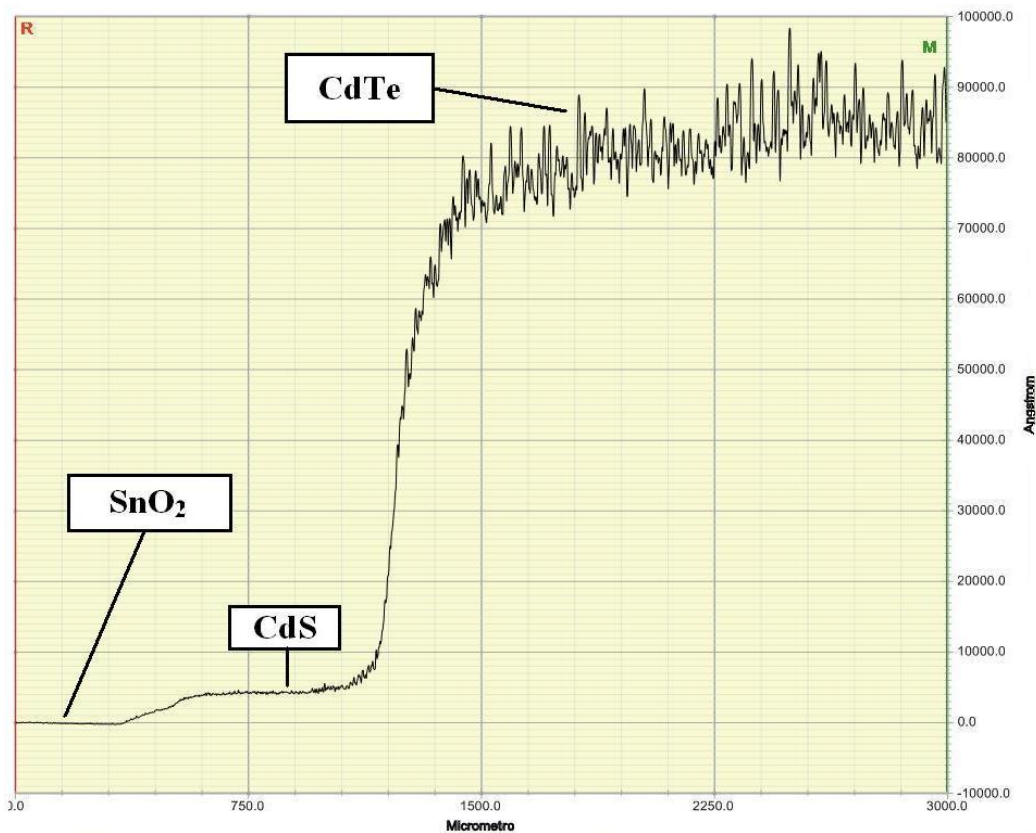


FIG. 4.21: Perfil de espessura da célula formada com o CdS 660.540.15.0.4 no substrato da Flexitec.

A FIG. 4.22 mostra as curvas obtidas no LFF/IME para células confeccionadas sobre os dois tipos de TCOs explorados nesta tese, com os filmes das deposições 660.540.15.0.4 e 660.540.5.0.3. Esta escolha foi devido ao fato de, além de apresentarem uma espessura adequada, estes filmes possuírem um melhor espectro de transmitância. Pode-se observar a presença de uma alta resistência em paralelo, evidenciada pela inclinação nula das curvas no 3º quadrante. Isto indica a inexistência de “shunt paths” ocasionados, por exemplo, por descontinuidades nos filmes de CdS ou CdTe. Assim, os parâmetros utilizados na deposição destas camadas foram adequados para proporcionar filmes livres de buracos. O mesmo não ocorreu com as células de CdS-CBD/CdTe, cujas curvas mostradas na FIG. 4.10 apresentaram indicativos de resistências em paralelo mais baixas. O principal limitador da eficiência solar das células CdS-CSS/CdTe também é o baixo valor do FF, visto que tanto a densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}) quanto a tensão de circuito aberto (V_{OC}) dos dispositivos são elevadas. O baixo valor de FF é devido principalmente à alta resistência em série, presente em todos os dispositivos, constatada pela inclinação das curvas no 1º quadrante. A título de informação, nas melhores células de laboratório reportadas na literatura, os valores de FF estão na faixa de 70%. Além disso, o sinal de saturação de corrente existente no 1º quadrante de todas as curvas, também chamado de “rollover”, é um claro sinal de retificação no contato de fundo e também contribui para a introdução de resistências em série. A limitação imposta pelas altas resistências em série mascarou as eventuais variações de eficiência que poderiam ocorrer devido aos diferentes TCOs utilizados ou aos diferentes filmes de CdS crescidos por CSS, não tendo sido possível inferir o efeito destes filmes na eficiência do dispositivo.

As eficiência destas células, produzidas com os CdS das deposições 660.540.15.0.4 e 660.540.5.0.3, foram medidas tanto no LFF/IME quanto no NREL. Os resultados confirmaram diferenças nas medidas, principalmente da área útil das células, que ocasionaram variações de ± 1 % nas eficiências das células.

Em virtude destes resultados, novas células CdS-CSS/CdTe foram confeccionadas, introduzindo-se oxigênio tanto na camada de CdS quanto na de CdTe. O tratamento térmico em presença de $CdCl_2$ foi feito como anteriormente, ou seja, por via úmida, a 380 °C. Para a camada de CdS, foram selecionadas as deposições 660.540.15.0.4 e 670.550.5.2.1, por apresentarem propriedades adequadas para a fabricação de células solares, tais como boa morfologia e alta transmitância, conforme pode ser visto nas FIG. 4.12 e FIG. 4.15. As espessuras dos filmes de CdS também foram aumentadas, duplicando-se e triplicando-se o

tempo de deposição, de forma a garantir a continuidade da camada. Assim, com estes filmes de CdS foram confeccionadas células com filmes de CdTe crescidos com e sem oxigênio. As TAB. 4.7, TAB. 4.8, TAB. 4.9 e TAB. 4.10 mostram os resultados obtidos no LFF/IME para estas células.

Na TAB. 4.7, pode-se verificar que o aumento da espessura do CdS não favoreceu o aumento de eficiência. As células mais eficientes foram as que possuíam filmes de CdS mais finos. Estas células foram fabricadas com os mesmos parâmetros das células mostradas nas FIG. 4.22 (a) e FIG. 4.22 (b) e apresentaram a mesma eficiência, demonstrando que o processo é reprodutível.

Nas TAB. 4.8 a TAB. 4.10 observa-se que a presença de oxigênio na camada de CdS e de CdTe não teve o efeito reportado na literatura, que é o de aumentar a eficiência. Ao contrário, as células sem oxigênio tiveram maior eficiência. Isto pode ser um indício de que o oxigênio não estaria dissolvido no filme de CdS e, sim, formando algum óxido na interface CdS/CdTe, o que afetaria o V_{OC} . Todas as células apresentaram um baixo FF, entretanto vale destacar que as células produzidas com o CdS 660.540.15.0.4 e o CdTe sem oxigênio (TAB. 4.7), apresentaram bons valores de V_{OC} e J_{SC} .

Pode-se verificar que as melhores células, produzidas com o CdS-CSS da deposição 660.540.15.0.4, alcançaram eficiência máxima de 5%, mesmo valor das células obtidas com os filmes de CdS-CBD. Assim, pode-se concluir que o processo de formação da junção CdS/CdTe pode ser conduzido no sistema CSS e poderá gerar células tão eficientes quanto às fabricadas por CBD, desde que o problema das altas resistências em série, causadas pela introdução da camada de CdTe e pelo contato traseiro, seja resolvido.

Este trabalho também contribuiu para identificar o principal fator responsável por limitar a eficiência dos dispositivos fabricados no LFF/IME: o fator de preenchimento. O baixo valor deste fator é atribuído principalmente à alta resistência em série, verificada nos dispositivos produzidos.

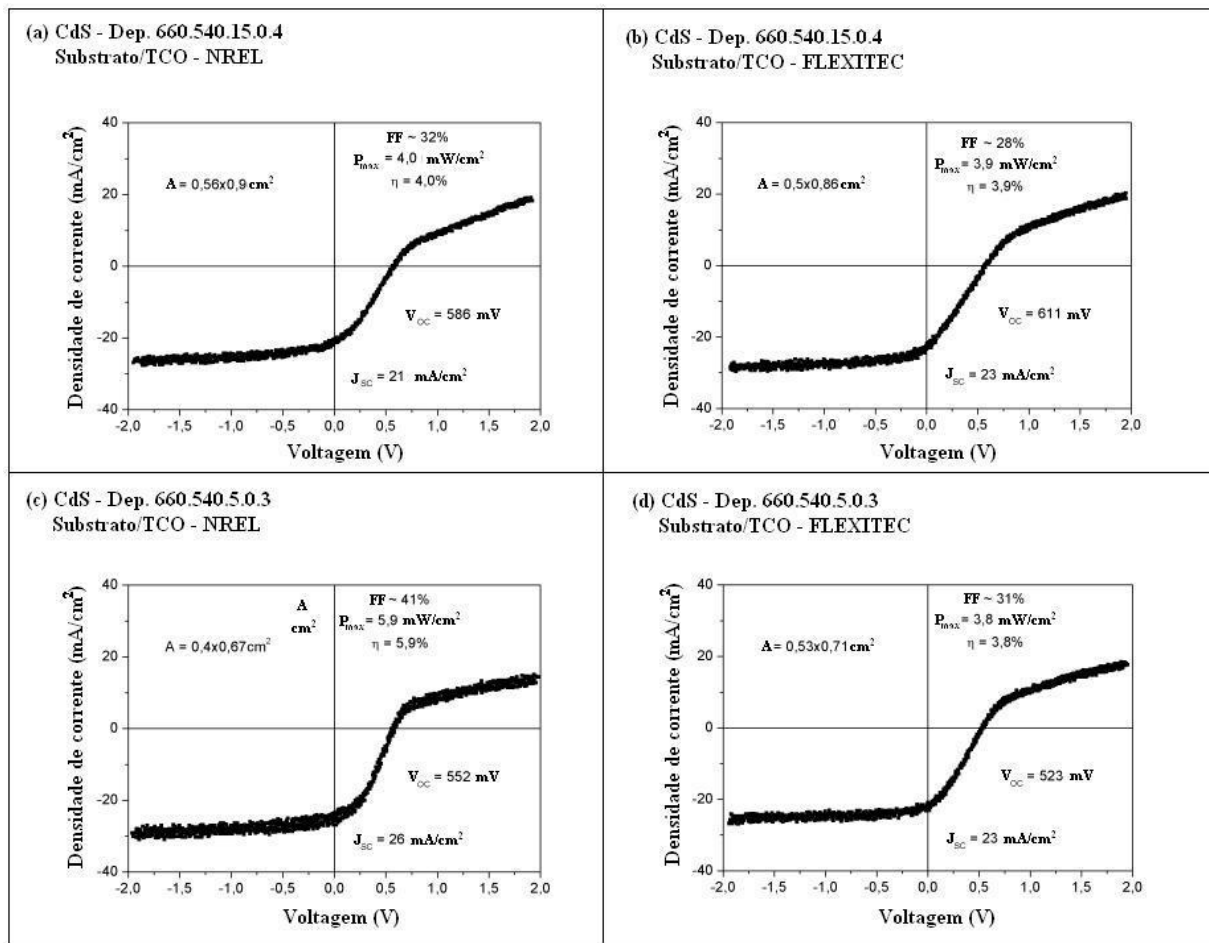


FIG. 4.22: Curvas I x V de células solares fabricadas no sistema CSS com a estrutura substrato/TCO/CdS-CSS/CdTe/ouro: a) e c) TCO do NREL; b) e d) TCO da Flexitec. Filmes de CdS depositados conforme TAB. 4.4. V_{oc} - tensão de circuito aberto; J_{sc} - densidade de corrente de curto circuito; A - área; P_{max} - potência máxima; FF - fator de preenchimento; η - eficiência.

TAB. 4.7: Parâmetros fotovoltaicos de células vidro/TCO/CdS-CSS/CdTe/Au. CdTe sem oxigênio e CdS 660.540.15.0.4.

Célula		Área (cm ²)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Espessura do CdS (nm)	Área Seleccionada					
170	1	0,50	585	22	41,2	5,3
	2	0,47	569	21,3	42,1	5,1
	3	0,46	553	21,7	39,9	4,8
	4	0,43	562	20,9	45,9	5,4
310	1	6,98	311	2,3	23,8	0,2
	2	0,74	497	9,5	14,7	0,7
	3	0,85	305	10,6	27,9	0,9
	4	1,07	388	11,2	28,7	1,3
	5	0,79	297	11,4	24,8	0,8
	6	0,58	443	13,8	29,6	1,8
	7	0,73	446	11	30,9	1,5
500	1	5,41	528	4,3	24,9	0,6
	3	0,94	564	13,8	29,6	2,3
	4	0,77	567	13	34,4	2,5
	5	0,77	536	11,7	35,9	2,3
	6	0,88	559	12,5	34,6	2,4
	7	0,93	570	11,8	31,3	2,1
	8	1,12	379	8	27,3	0,8
	3a	0,49	548	14,3	31,2	2,4
	3b	0,45	545	15,6	28	2,4

TAB. 4.8: Parâmetros fotovoltaicos de células vidro/TCO/CdS-CSS/CdTe/Au. CdTe sem oxigênio e CdS 660.540.5.2.1.

Célula		Área (cm ²)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Espessura do CdS (nm)	Área Seleccionada					
190	1	0,56	409	16,1	39,6	2,6
	2	0,43	391	18,6	41,2	3,0
	3	0,40	394	15	35,5	2,1
	4	0,39	406	17,9	32,9	2,4
360	1	0,26	457	15,4	44,1	3,1
	2	0,21	529	19,1	38,7	3,9
	3	0,30	477	20	41,9	4,0
	4	0,28	413	17,9	39,3	2,9

TAB. 4.9: Parâmetros fotovoltaicos de células vidro/TCO/CdS-CSS/CdTe/Au. CdTe com oxigênio e CdS 660.540.5.2.1.

Célula		Área (cm ²)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Espessura do CdS (nm)	Área Seleccionada					
190	1	0,44	184	11,4	43,0	0,9
	2	0,50	330	12	27,8	1,1
	3	0,55	366	20	32,8	2,4
	4	0,50	336	18	33,1	2,0
360	1	0,33	357	18,2	35,4	2,3
	2	0,29	344	17,2	33,7	2,0
	3	0,45	252	11,1	32,1	0,9
	4	0,24	375	20,8	37,1	2,9

TAB. 4.10: Parâmetros fotovoltaicos de células vidro/TCO/CdS-CSS/CdTe/Au. CdTe com oxigênio e CdS 660.540.15.0.4.

Célula		Área (cm ²)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Espessura do CdS (nm)	Área Seleccionada					

310	1	6,61	560	3,3	24,7	0,5
	2	0,85	523	11,8	29,4	1,8
	3	0,81	561	14,8	31,5	2,6
	4	0,94	561	11,7	27	1,8
	5	0,82	503	11	27,5	1,5
	6	0,79	472	6,3	24,8	0,7
	7	0,68	545	10,3	30,1	1,7
	3a	0,31	566	16,1	37,5	3,4
	3b	0,5	443	14	29,3	1,8

500	1	6,01	435	3,2	26,2	0,4
	2	0,84	429	9,5	28,6	1,2
	3	1,08	454	11,1	28	1,4
	4	0,96	421	9,4	26,9	1,1
	5	0,77	429	9,1	30,3	1,2
	6	1,2	389	4,2	23,4	0,4
	7	1,16	437	8,6	28,4	1,1

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho realizou-se um estudo dos processos de deposição de filmes de CdS por CBD e por CSS para que se pudesse observar a influência dos parâmetros de deposição nas propriedades dos filmes obtidos, comparar os resultados e estudar a viabilidade de fabricar futuramente toda a célula no sistema CSS. As conclusões deste estudo foram:

1 - A microestrutura dos filmes de CdS depositados por CSS é, em geral, melhor que a de filmes depositados por CBD, o que se deve ao fato de a técnica CSS fazer uso de temperaturas de substrato mais elevadas. Isto favoreceu a cristalinidade, o aparecimento da fase estável hexagonal e o maior tamanho de grão dos filmes CdS-CSS.

2 - As propriedades óticas dos filmes obtidos pelas duas técnicas são similares, com transmitâncias na ordem de 80 a 90% e banda proibida acima de 2,42 eV, valores estes adequados à formação da janela da célula. O maior valor da banda proibida dos filmes CdS-CBD confere vantagem à técnica CBD.

3 - O controle da espessura dos filmes de CdS, que é um requisito essencial para fabricação de células eficientes, foi obtido nas duas técnicas. No CSS, os resultados mostraram que o mecanismo de transporte de material da fonte para o substrato é controlado por difusão, exatamente como previsto pela teoria. Desta forma, o controle da espessura pode ser realizado variando-se o tempo de acordo com a taxa de deposição obtida pela equação de difusão. Na técnica CBD, a espessura foi controlada pelo tempo de deposição e pela concentração dos reagentes na solução.

4 - Os parâmetros utilizados na deposição de filmes de CdS por CBD proporcionaram o crescimento de filmes contínuos com espessuras na ordem de 100 nm, bem mais finos que os filmes obtidos anteriormente no LFF-IME. Os melhores filmes para produção da janela da célula foram obtidos a 90 °C, com pH 9 e introduzindo-se a tiouréia fracionada em 4 partes, o que minimizou a reação homogênea.

5 - Os parâmetros utilizados na deposição de filmes de CdS por CSS favoreceram o crescimento de filmes contínuos com espessuras na faixa de 100 - 300 nm. Os melhores filmes para produção da janela da célula foram obtidos com os seguintes parâmetros: temperatura da fonte = 660 °C; temperatura do substrato = 540 °C; pressão = 15 Torr de argônio e espessura de 170 nm.

6 - A obtenção de filmes tão finos quanto 100 nm pela técnica CSS é um importante resultado, visto que este é um método de altas taxas de deposição, o que dificulta a obtenção de filmes finos e contínuos.

7 - Apesar de os filmes de CdS apresentarem boas propriedades, não foi observado uma melhora significativa na eficiência das células, a qual ficou limitada pelo baixo valor do fator de preenchimento. Isto provavelmente está relacionado com a existência de altas resistências em série.

8 - O sistema CSS construído no LFF-IME foi ajustado para poder atender, com quebra de vácuo, a deposição de CdS e de CdTe. O procedimento de introdução e supressão de gás no reator durante a deposição foi um mecanismo eficiente de controles de início e fim da deposição, evitando que durante o aquecimento e o resfriamento houvesse uma deposição significativa de material.

9 - O objetivo proposto para este trabalho foi atingido, visto que os dois processos de deposição forneceram filmes com propriedades adequadas para serem utilizados nas janelas das células. Além disso, o fato de os filmes produzidos por ambas as técnicas proporcionarem dispositivos de mesma eficiência, em torno de 5%, mostra a vantagem de se crescer a junção CdS/CdTe por um único processo, no caso o CSS. Este é um primeiro e importante passo para se projetar a fabricação de todo o dispositivo no sistema CSS, sem quebra de vácuo, o que minimizaria os custos em uma linha de produção.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para realizar toda a seqüência de fabricação das células de CdS/CdTe no sistema CSS, seria importante realizar os seguintes estudos:

- Introduzir no sistema CSS a etapa posterior de confecção da célula, que é a de tratamento térmico da camada de CdTe em presença de CdCl₂. Estes estudos estão em andamento no LFF-IME por meio de uma dissertação de mestrado.

- Introduzir no sistema CSS a etapa posterior ao tratamento térmico supracitado, que é a de formação do contato ôhmico de fundo. Estes estudos já foram iniciados no LFF-IME por meio de uma dissertação de mestrado.

- Realizar todas as etapas de fabricação da célula sem quebra de vácuo, sugestão esta que já foi adotada no LFF-IME por meio de uma tese de doutorado que visa a construir um sistema CSS com múltiplas fontes que permitem o processamento seqüencial das camadas sem quebra de vácuo.

- Realizar as deposições por CSS com atmosfera de hélio.

- Para a limpeza do substrato, utilizar uma capela de fluxo laminar para melhorar esta atividade.

- Realizar Microscopia Eletrônica de Transmissão nos filmes de CdS para melhor analisar sua estrutura.

É, no entanto, importante destacar que o principal problema detectado nesta tese foi a baixa eficiência encontrada nos dispositivos fabricados, provocada pelas altas resistências em série. Assim, sugere-se que, para dar continuidade a este trabalho, sejam investigados:

- Contatos traseiros que produzam uma menor retificação tais como o ZnTe.

- Influência dos tipos de tratamento térmico na formação dos filmes de CdS.

- Melhorias do procedimento de confecção da placa-fonte e de limpeza dos substratos.

- Análises de eficiência quântica para verificar o comportamento das células.

- Introdução de oxigênio na formação dos filmes de CdS e de CdTe.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACEVEDO, A. M. **Thin film CdS/CdTe solar cells: Research perspectives.** Solar Energy 80, 675-681. 2006.
- 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), 311-317. 1971.
- ALBIN, D. S., YAN, Y., AL-JASSIM, M. M. **The effect of oxygen on interface microstructure evolution in CdS/CdTe solar cells.** Prog. Photovolt: Res. Appl. 10, 309-322. 2002.
- AMIN, N., ISAKA, T., OKAMOTO, T., YAMADA, A., KONAGAI, M. **Prospects of thickness reduction of the CdTe layer in highly efficient CdTe solar cells towards 1 μm .** Japanese Journal of Applied Physics, 4666-4672. 1999.
- 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), 1296-1302. 1984.
- ARAMOTO, T., ADURODIJA, F., NISHIYAMA, Y., ARITA, T., HANAFUSA, A., MORITA, A. **A new technique for large-area thin film solar cells.** Solar Energy Materials and Solar Cells 75, 211-217. 2003.
- ARAUJO, E. P. **Sol: a fonte inesgotável de energia.** Curso de Arquitetura e Urbanismo da Faculdade de Ciências Exatas e de Tecnologia - FAET, Centro Universitário de Brasília - UNICEUB. 2004.
- BALASUBRARNANIAN, N., SUBRAHRNANYARN, A., **Electrical and optical properties of reactively evaporated indium tin oxide (ITO) films - dependence on substrate temperature and tin concentration.** J. Phys. D: Appl. Phys. 22, 206-209. 1989.
- BASOL, B. M. **Processing high efficiency CdTe solar cells.** International Journal of Solar Energy 12, 25-35. 1992.

- BASOL, B. M. **Thin film CdTe solar cells - A review.** 21th IEEE PVSC New York, 588-594. 1990.
- BÄTZNER, D. L., ROMEO A., TERHEGGEN M., DOBELI M., ZOGG H., TIWARI A. N. **Stability aspects in CdTe CdS solar cells.** Thin Solid Films 451-452, 536-543. 2004.
- BAUER, G. H. **Thin film cell materials.** Applied Surface Science 70/71, 650-659. 1993.
- BECQUEREL, E. **On electric effects under influence of solar radiation.** C. R. Hebd. Seances Academy of Science 9, 561-566. 1839.
- BIRKMIRE, R. W., ESER, E. **Polycrystalline thin films solar cells: Present status and future potential.** Annual Review of Materials Science 27, 625-653. 1997.
- BONNET, D., RABENHORST, H. **New results on the development of a thin-film p-CdTe - n-CdS heterojunction solar cell.** IEEE Photovoltaic Specialists Conf. 9th. Silver Springs, Maryland, 219. 1972.
- BRITO, M. C., SERRA, J. M., **Células solares para a produção de energia eléctrica.** Quantum número 1 - Revista do Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Portugal. 2005.
- BUBE, R. H. **Photoconductivity of solids.** John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.
- CADMIUM, 2009, Disponível: http://www.cadmium.org/env_exp.html [capturado em 16 jan 2009].
- CARLSON, D. E., WRONSKI, C. R. **Amorphous silicon solar cell.** Appl. Phys. Lett. 28, 671. 1976.
- 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, 676-681. 1954.
- CHOPRA K. L. **Thin-Film Phenomena.** Mcgraw-Hill, New York, 1969.

- CHOPRA, K. L., PAULSON, P. D., DUTRA, E. V., **Progress In Photovoltaics: Research And Applications Prog.** Photovolt: Res. Appl., 12:69-92. 2004.
- CHOU, H. C., ROHATGI, A., THOMAS, E. W., KAMRA, S., BHAT, A. K. **Effects of Cu on CdS/CdTe heterojunction solar cells with Au/Cu contacts.** Journal of Electrochemical Society 142, nº1, 254-259. 1995.
- CHU, T., CHU, S. S., FERKIDES, C., WU, C. Q., BRITT, J., E WANG, C. J. **13.4% efficient thin-film CdS/CdTe solar cells.** Appl. Phys. 70 (12), 7608-7612. 1991.
- CHU, T. L., CHU, S. S., ANG, S. T., MANTRAVADI, M. K. **Thin film cadmium telluride solar cells.** Solar Cells 21, 73-80. 1987.
- COMPAAN, A. D., SITES, J. R., BIRKMIRE, R. W., FERKIDES, C. S., FAHRENBRUCH, A. L. **Critical issues and research needs for CdTe-based solar cells.** 1999. Disponível: www.osti.gov/bridge [capturado em 19 dez 2007].
- CORWINE, C. R., **Role of The Cu-O Defect in CdTe Solar Cells.** Ph.D. Thesis. Colorado State University. Fort Collins. Colorado. EUA. 2006.
- CRUZ, L. R., FALCÃO, V. D. , FERREIRA, C. L., PINHEIRO, W. A., MATTOSO, I. G. e ALVES, R. M. P. **Manufacturing procedures of a CdS/CdTe thin film solar cell.** Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo 25/1, 15-19. 2006.
- CUSANO, D. A. **CdTe solar cells photovoltaic heterojunction in II-VI compound.** Solid State Electron 6/3, 217-218. 1963.
- DE VOS, A., PARROT, J. E., BARUCH, P., LANDSBERG, P. T. **Bandgap effects in thin-film heterojunctions solar cells.** Amsterdam: 12th European Photovoltaic Solar energy conference, 1315. 1994.
- DEMTSU, S. H., SITES, J. R., **Effect of back-contact barrier on thin-film CdTe solar cells.** Thin Solid Films, 510 (1-2), 320-324. 2005.
- DEMTSU S. H. **Impact of back-contact materials on performance and stability of CdS/CdTe solar cells.** Ph. D. Thesis, Colorado State University, Fort Collins, Colorado, EUA. 2006.

- DHARMADASA, I. M., SAMANTILLEKE, A. P., CHAURE, N. B. e YOUNG, J. **New ways of developing glass/conducting glass/CdS/CdTe/metal thin-film solar cells based on a new model.** *Semicond. Sci. Technol.* 17, 1238-1248. 2002.
- DHERE, R. G., MOUTINHO, H. R., ASHER, S., LI, X., RIBELIN, R., GESSERT, T., **Characterization of SnO₂ films prepared using tin tetrachloride and tetra methyl tin precursors.** Presented at the National Center for Photovoltaics Program Review Meeting, Denver, CO, EUA. 1998.
- DHERE, R. G., AL-JASSIM, M. M., YAN Y., JONES, K. M., MOUTINHO, H. R., GESSERT, T. A., SHELDON, P., KAZMERSKI, L. L. **CdS/CdTe interface analysis by transmission electron microscopy.** *Journal of Vacuum Science and Technology A* 18 (4), 1604-1608. 2000.
- DHERE, N. G., KULKARNI, S. S., KADAM, A. A., **CdS bath recycling and toxic waste reduction.** 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, France. 2004.
- DOBSON, K. D., FISHER, I. V., HODES, G., CAHEN, D. **Stability of CdS/CdTe thin-film solar cells.** *Solar Energy Materials & Solar Cells* 62, 295-325. 2000.
- DUROSE, K., EDWARDS, P. R., HALLIDAY, D. P. **Materials aspects of CdTe/CdS solar cells.** *Journal of Crystal Growth* 197, 733-742. 1999.
- ENRÍQUEZ, J. P., MATHEW, X. **Influence of the thickness on structural, optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS thin films.** *Solar Energy Materials and Solar Cells* 76, 313-322. 2003.
- ERSLEV, P. T., HALVERSON, A. F., COHEN, J. D., SHAFARMAN, W. N., **Study of the electronic properties of natched NA-containing and NA-free CIGS samples using junction capacitance methods.** MRS Spring Meeting, San Francisco, EUA. 2007.
- FAHRENBRUCH, M. B., BUBE, R. H., **Fundamentals of solar cells and photovoltaic solar energy conversion.** New York, Academic Press, 1983.
- FALCÃO, V. D. **Fabricação de células solares de CdS/CdTe.** Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia. 2005.

FEREKIDES, C. S., MARINSKIY, D., VISWANATHAN, V., TETALI, B., PALEKIS, V., SELVARAJ, P., MOREL, D. L. **High efficiency CSS CdTe solar cells**. Thin Solid Films 361-362, 520-526. 2000.

FEREKIDES, C. S., BRITT, J. **CdTe solar cells with efficiencies over 15%**. Solar Energy Materials and Solar Cells 35, 255-262. 1994.

FIRST SOLAR, 2007, Disponível: www.firstsolar.com [capturado em 29 nov 2007].

FTHENAKIS, V. M., **Overview of Potential Hazards**. Practical handbook of photovoltaics: Fundamentals and Applications, V-1, General Editors T. Markvart And L. Castaner, Elsevier. 2003.

FTHENAKIS, V. M., ZWEIBEL, K., **CdTe PV: real and perceived EHS risks**. Presented at the NCPV and Solar Program Review Meeting, Denver, CO, EUA. 2003.

GALDINO, M. A., LIMA, J., **PRODEEM - O Programa nacional de Eletrificação Rural baseado em Energia solar Fotovoltaica**. Coletânea de Artigos de Energia Solar e Eólica 1, 59-67. 2003.

GOYAL, D. J., BILURKAR, P. G., THORAT, S. K., MATE, N. V. **Deposition of ZnTe thin films by close spaced sublimation: structural and electrical properties studies**. MRS Fall. Simpósio G 6.2 1997.

GREEN M. A., EMERY, K., KING, D.L., IGARI, S., WARTA, W. **Solar Cell Efficiency Tables Key**. Centre for Photovoltaic Engineering UNSW. 2003. Disponível: http://www.pv.unsw.edu.au/documents/Records_v22_2003.pdf [capturado em 02 jan 2009].

HELIODINÂMICA, Disponível: <http://www.heliodinamica.com.br/> [capturado em 20 dez 2008]

HELIOSSOL, Disponível: <http://www.heliossol.com.br/index.swf> [capturado em 20 dez 2008]

HERRERO, J., GUILLÉN, C. **Improved ITO thin films for photovoltaic applications with a thin ZnO layer sputtering**. Thin Solid films 451-452, 630-633. 2004.

HIIE, J., DEDOVA, T., VALDNA, V. e MUSKA, K. **Comparative study of nano-structured CdS thin films prepared by CBD and spray pyrolysis: Annealing effect.** Thin Solid Films 511-512, 443-447. 2006.

HINRICHS, R. A., KLEINBACH, M., **Energy : its use and the environment.** Publicado por Cengage Learning Editores. 2003.

HONDA. 12 nov 2007. Disponível: <http://world.honda.com/news/2007/c071112Honda-Soltec/> [capturado em 20 dez 2008]

HONDA. 23 out 2008. Disponível: <http://world.honda.com/news/2008/c081023Thin-Film-Solar-Cells/> [capturado em 20 dez 2008]

IEA, Internatiol Energy Agency. 20 dez 2008. Disponível: <http://www.iea.org/> [capturado em 20 dez 2008]

JESTER, T. L., **Manufacturing improvements in Cz silicon module production.** Annual Subcontract Report Julho 2005 - Outubro 2006, California, EUA. 2007.

JOSHI, S. S., LOKHANDE, C. D., **Electrodeposited heterojunctions based on cadmium chalcogenide, CdX (X = S, Se, Te) and polyaniline.** J. Mater. Sci. 42, 1304-1308. 2007.

JOST, W., **Diffusion in solids, liquids and gases.** New York: Academic. 1960.

KAZMERSKI, L. L. **Photovolataics: a review of cell and module technologies.** Renewable and Sutainable Energy Reviews, v.1, n.1/2, 71-170. 1997.

KAZMERSKI, L. L. **Photovoltaic devices: a 2000 overview.** Journal of Crystal Growth, 197/3, 733-742. 1999.

KAZMERSKI, L. L., **Solar photovoltaics R&D at the tipping point: a 2005 technology overview.** Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 150, 105-135. 2006.

KESTER, J. M., **Development and Analysis of Vapor Transport Deposition of Cadmium Telluride Thin Films.** Ph.D. Thesis. Colorado School Of Mines. 2003.

- KIM, H., KIM, D. **Influence of CdS heat treatment on the microstructure of CdS and the performance of CdS/CdTe solar cells.** Solar Energy Materials & Solar Cells 67, 297-304. 2001.
- KOSTOGLU, M., ANDRITSOS, N. e KARABELAS, A. J. **Progress towards modelling the CdS chemical bath deposition process.** Thin Solid Films 387, 115-117. 2001.
- KUMAR, V., **Characterization of Large Area Cadmium Telluride Films and Solar Cells Deposited on Moving Substrates by Close Spaced Sublimation.** Master of Science Thesis. University of South Florida, 2003.
- LANDLT-BOERNSTEIN, **Zahlenwerte Und Funktionen.** Springer-Verlag, Berlin. 1965.
- LEE, J. **Comparison of CdS films deposited by different techniques: Effects on CdTe solar cell.** Applied Surface Science 252, 1398-1403. 2005.
- LEE, J., GILES, N. C. **Room-temperature band-edge photoluminescence from cadmium telluride.** Physical Review B 49, No 3, 1668-1676. 1994.
- LEE, Y. H., LEE, W. J., KWONA, Y. S., YEOMA, G. Y. e YOONB, J. K. **Effects of CdS substrates on the physical properties of polycrystalline CdTe films.** Thin Solid Films 341, 172-175. 1999.
- LOFERSKI, J. J. **Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion.** Journal of Applied Physics 27. No. 7, 777-784. 1956.
- LOS ALAMOS National Laboratory Universidade da Califórnia. 2003.
<http://periodic.lanl.gov/elements/48.html> disponível em: 08/08/06
- LOZADA-MORALES, R., ZELAYA-ANGEL O., **Effects of annealing on the lattice parameter of polycrystalline CdS thin films.** Cryst. Res. Technol. 39, No. 12, 1115 - 1119. 2004.
- MADELUNG, O. **Semiconductors Basic Data.** 2ed. Tokyo: Springer, 1996.
- McCABE, J. e SIMONS, G. **Photovoltaic-Generated Electricity 2001-2011.** Comissão de Energia do Estado da Califórnia. 2001.

- McCANDLESS, B.E., DOBSON, K. D. **Processing options for CdTe thin film solar cells.** Solar Energy, 77, 839-856. 2004.
- METIN, H. e ESEN, R. **Annealing studies on CBD grown CdS thin films.** Journal of Crystal Growth, 258, 141-148. 2003.
- MORALES-ACEVEDO, A., **Thin film CdS/CdTe solar cells: research perspectives.** Solar Energy 80 (6), 675-681. 2006.
- MOUTINHO, H. R., ALBIN, D., YAN, Y., DHERE, R. G., LI, X., PERKINS, C., JIANG, C.-S., TO, B. e AL-JASSIM M. M. **Deposition and properties of CBD and CSS CdS thin films for solar cell application.** Thin Solid Films 436, 175-180. 2003.
- MOUTINHO, H.R., DHERE, R.G., BALLIF, C., AL-JASSIM, M.M., KAZMERSKI, L. L. **Alternative procedure for the fabrication close-spaced sublimation CdTe solar cells.** Journal of Vacuum Science and Technology A 18 (4), 1599-1603. 2000.
- NEUGEBAUER C. A. **In Handbook of Thin-Film Technology.** Eds. L. I. Maissel And R. Glang, Mcgraw Hill, New York, 1970.
- NICOLL, F. H. **The use of close spacing in chemical-transport systems for growing epitaxial layers of semiconductors.** Journal of The Electrochemical Society 110, No. 11, 1165-1167. 1963.
- NILES, D. W., LI, X., SHELDON, P. **A photoemission determination of the band diagram of the Te/CdTe interface.** Journal Applied Physics 77 (9), 4489-4493. 1995.
- OHRING, M., **The materials science of thin films.** Academic Pres, London. 1992.
- OHYAMA, H. et al. **16.0% Efficient thin-film CdS/CdTe solar cells.** 26th PVSC. Anaheim, CA. 1997.
- OLIVA, A. I., SOLÍS-CANTO, O., CASTRO-RODRÍGUEZ, R. e QUINTANA, P. **Formation of the band gap energy on CdS thin films growth by two different techniques.** Thin Solid Films 391, 28-35. 2001.

OLIVA, A. I., CASTRO-RODRIGUEZ, R., SOLIS-CANTO, O., SOSA, V., QUINTANA, P., PEÑA, J. L., **Comparison of properties of CdS thin films grown by two techniques.** Applied Surface Science 205, 56-64. 2003.

PRABAHAR, S., DHANAM, M., **CdS thin films from two different chemical baths-structural and optical analysis.** J. Crystal Growth 285, 41-48. 2005.

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, 299-306. 2000.

PINHEIRO, W. A., **Produção e Caracterização de Filmes Finos de CdTe Por Sublimação em Espaço Reduzido.** Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia. 2004.

PINHEIRO, W. A., FERNANDES, J. A. S., CABOCLO, G. D., FERREITA, C. L., QUADROS, J. R. T., CRUZ, L. R. O, **Fabrication of TCO/CdS/CdTe/Au solar cells using different CdCl₂ treatments.** Proceedings of the 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, San Diego. 2008.

PORTER, D. A., EASTERLING, K. E. **Phase Transformations In Metals And Alloys.** 2nd Ed. London: Chapman&Hall, 1993.

POTLOG, T., GHIMPU, L., GASHIN, P., PUDOV, A., NAGLE, T., SITES, J. **Influence of annealing in different chlorides on photovoltaic parameters of CdS/CdTe solar cells.** Solar Energy Materials and Solar Cells 80, 327-334. 2003.

POTTER, M. D. G., COUSINS, M., DUROSE, K., HALLIDAY D. P. **Effect of interdiffusion and impurities on thin film CdTe/CdS photovoltaic junctions.** Journal of Materials Science: Materials in Eletronics 11, 525-530. 2000.

PREVIEW of PHOTON's Photovoltaic Technology Show Europe 2008, **Photon International. The Photovoltaic Magazine.** Março 2008.

Q-CELLS. 2009. Disponível: http://www.q-cells.com/en/products_services/why_choose_products_from_q_cells/index.html [capturado em 15 jan 2009]

RAKSHANI, A. E. **Electrodeposited CdTe-optical properties.** Journal of Applied Physics 81, 7988-7993. 1997.


- ROEDERN, B. Von, ZWEIBEL, K., ULLAL, H. S., **The role of polycrystalline thin-film PV technologies for achieving mid-term market-competitive PV modules.** 31st IEEE Photovoltaics Specialists Conference, Florida, EUA. 2005.
- ROMEO, A., BÄTZNER, D. L., ZOGG, H., VIGNALI, C. e TIWARI A. N. **Influence of CdS growth process on structural and photovoltaic properties of CdTe/CdS solar cells.** Solar Energy Materials & Solar Cells 67, 311-321. 2001.
- ROMEO, N., BOSIO, A., CANEVARI, V., TERHEGGEN, M., ROCA, L. V., **Comparison of different conducting oxides as substrates for CdS/CdTe thin film solar cells.** Thin Solid Films 431-432, 364-368. 2003.
- ROMEO, N., BOSIO, A., CANEVERI, V., PODESTA, A. **Recent progress on CdS/CdTe thin film solar cells.** Solar Energy 77, 795-801. 2004.
- ROMEO, N., BOSIO, A., TEDESCHI, R., CANEVERI, V. **Growth of polycrystalline CdS and CdTe thin layers for high efficiency thin film solar cells.** Materials Chemistry and Physics 66, 201-206. 2000.
- ROSE, D. H., HASOON, F. S., ALBIN, D. S., RIBELIN, R. M., LI, X. S., MAHATHONGDY, Y., GESSERT, T. A., SHELDON, P. **Fabrication procedures and process sensitivities for CdS/CdTe solar cells.** Progress in Photovoltaics. Research and Applications 7, 331-340. 1999.
- SARLUND, J., RITALA, M., LESKELA, M., SIPONMAA, E., ZILLIACUA, R. **Characterization of etching procedure in preparation of CdTe solar cells.** Solar Energy Materials and Solar Cells 44, 177-190. 1996.
- SASIKALA, G., THILAKAN, P., SUBRAMANIAN, C., **Modification in the chemical bath deposition apparatus, growth and characterization of CdS semiconducting thin films for photovoltaic applications.** Solar Energy Materials & Solar Cells 62, 275-293. 2000.
- SEMICONDUCTORS & ELECTROCERAMICS. University of Duhram. 2003. Disponível: www.dur.ac.uk/~dph0wwws/solar.html [capturado em 26 nov 2007].
- SHAH, A., TORRES, P., TSCHARNER, R., WYRSCH, N., KEPPNER, H. **Photovoltaic technology: the case for thin film solar cells.** Science 285, 692-698. 1999.

- SHAYANI, R. A., OLIVEIRA, M. A. G., CAMARGO, I. M. T., **Comparação do custo entre energia solar fotovoltaica e fontes convencionais.** V Congresso Brasileiro de Planejamento Energético, Brasília. 2006.
- SITES, J. R., GRANATA, J. E., HILTNER, J. F. **Losses due to polycrystallinity in thin-film solar cells.** Solar Energy Materials & Solar Cells 55, 43-50. 1998.
- SMESTED, G. P., GRÄTZEL, M. **Demonstrating electron transfer and nanotechnology: a natural dye-sensitized nanocrystalline energy converter.** Journal of Chemical Education 75, 751-756. 1998.
- SOUNDESWARAN, S., KUMAR, O. S. e DHANASEKARAN, R. **Effect of ammonium sulphate on chemical bath deposition of CdS thin films.** Materials Letters 58, 2381-2385. 2004.
- SOSA V., CASTRO R., PEÑA J. L., **Pressure and temperatura influence on CdTe thin-film deposit by close-spaced vapor transport technique.** J. Vac. Technol. A8 (2), 979. 1990.
- SUSUMU Co. Ltda. 2005. Disponível: <http://www.susumu.co.jp/english/tech/index.html> [capturado em 08 ago 2006].
- SZE, S. M. **Physics of Semiconductor Devices.** 2^a ed, John Wiley and Sons, 1981.
- TAKEBE, T., SARAIE, J., TANAKA, T. **Study of the surface barrier of the metal-n-CdTe contact.** Phys. Stat. Sol. (a) 47, 123-130. 1978.
- THEIREARTH NEWS. 25 dez 2007. Disponível: <http://www.theirearth.com/index.php/news/honda-s-soltec-solar-panel-business-kumamoto-japan> [capturado em 20 dez 2008].
- TYAN, Y. S. **Topics on thin film CdS/CdTe solar cells.** Solar Cells 23, 19-29. 1988.
- TYAN, Y. S., PEREZ-ALBUERNE, E. A. **Efficient thin film CdS/CdTe solar cells.** 16th IEEE PVSC, 794-796. 1982.

- VIGIL-GALÁNA, O., **Spectral response of CdS/CdTe solar cells obtained with different S/Cd ratios for the CdS chemical bath.** Solar Energy Materials & Solar Cells 90/15, 2221-2227. 2006.
- 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, 4924-4926. 2003.
- VIVAVIVER, 17 nov 2008. Disponível: http://www.vivaviver.com.br/consciencia_ambiental/energia_solar_uma_alternativa_possivel_para_um_mundo_sustentavel/137/ [capturado em 20 dez 2008]
- 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. Disponível: <http://www.nrel.gov/docs/fy02osti/31025.pdf> [capturado em 16 jan 2009].
- YAN, Y., ALBIN, D. S., AL-JASSIM, M. M., **The effects of oxygen on junction properties in CdS/CdTe solar cells.** Presented at the NCPV and Solar Program Review Meeting, Colorado, EUA. 2001.
- ZANIO, K., **Semiconductors and semimetals: cadmium telluride.** New York: Academic Press. 1978.
- ZELAYA, O., SÁNCHEZ-SINENCIO, F., MENDOZA-ALVARES, **Large grain size CdTe films grown on glass substrates.** Journal of Applied Physics 63 (2), 410-413. 1988.

8 ANEXOS

8.1 ANEXO 1: ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO GRAFITE (POCO GRAPHITE, Inc.).



POCOGRAPHITE
An Entegris Company

Search

Home **Materials and Services** Applications Corporate
Friday, January 02, 2009
Materials and Services » Graphite » Industrial Grades » AXF-5Q
Register Login

AXF-5Q

Particle Size		Tensile Strength (1)	
microns	5	N/mm ²	62
μ-inches	200	psi	9,000
Pore Size		Modulus of Elasticity	
microns	0.8	N/mm ²	11,000
μ-inches	32	psi × 10 ⁶	1.6
Total Porosity		Tensile Strain	
% volume	20	to Failure %	0.95
Open Porosity		Hardness	
% of total	80	SSH	74
Apparent Density		Electrical Resistivity	
g/cc	1.78	μ·ohm·cm	1,470
lb/in ³	0.0641	μ·ohm·in	580
Compressive Strength		Coefficient of Thermal Expansion	
N/mm ²	138	microns/m °C	7.9
psi	20,000	μ·in/in °F	4.4
Flexural Strength		Thermal Conductivity	
N/mm ²	86	watts/m K	95
psi	12,500	BTU·ft/hr·ft ² ·°F	55

(1) Estimated at 70% of flexural strength.

Additional Information

- [Entegris](#)
Entegris welcomes POCO to the family.
- [How to Buy](#)
POCO products are available through a variety of outlets.
- [Quality](#)
Poco Graphite is committed to providing the highest quality graphite materials to its customers.
- [Literature](#)
Download information about specific POCO products or Material Safety Data Sheets (MSDS).
- [Contacts](#)
Get address, phone, fax and email information for POCO and its Distributors.
- [Careers](#)
Note that you will be redirected to our parent company website, entegris.com, to search available positions.
- [Training](#)
EDM Training Classes Free to the Industry

©2008 Poco Graphite, Inc. All Rights Reserved
Terms Of Use
Privacy Statement

8.2 ANEXO 2: ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO SUBSTRATO DE BOROSSILICATO CORNING GLASS 7059.

Corning Glass 7059 Properties

✠ Corning 7059 (Barium Borosilicate)

Corning 7059 Near-Zero Alkali baria alumina borosilicate composition was originally developed for thin film electronic circuits, which require an extremely smooth substrate with special electrical properties. It is drawn into sheets of finished thickness, obtaining the final smooth, and flat surface finish directly from the molten glass. The glass has an alkali level of < 0.3%. This is of considerable importance since alkali ions are known to be detrimental to performance, reliability, and longevity of thin film devices. This is an ideal substrate glass that is also used for low-end LCD applications.

Properties	Value
Density	2.76 g/cm ³
Softening Point	844 ^o c
Annealing Point	639 ^o c
Strain Point	593 ^o c
Thermal Expansion (0-300 ^o C)	46.0 x 10 ⁻⁷ / ^o C
Refractive Index	1.5440 @ 435.8nm 1.5354 @ 546.1nm 1.5311 @ 643.8nm
Surface Smoothness	0.5 micro inch (typ)
Surface Flatness	0.004 in/in (typ)
Dielectric Constant	5.84 @1 MHz/ 20 ^o c
Loss Tangent	0.10% @1 MHz/ 20 ^o c
Volume Resistivity	13.1 ohm-cm @ 250 ^o c
Transmittance (t = 0.5mm)	~70% (320nm) ~90% (360nm) >90% (380 - 2200nm)

Sizes Available:

14" x 14" x 0.043" thick
14" x 14" x 0.020" thick



VIN KAROLA INSTRUMENTS

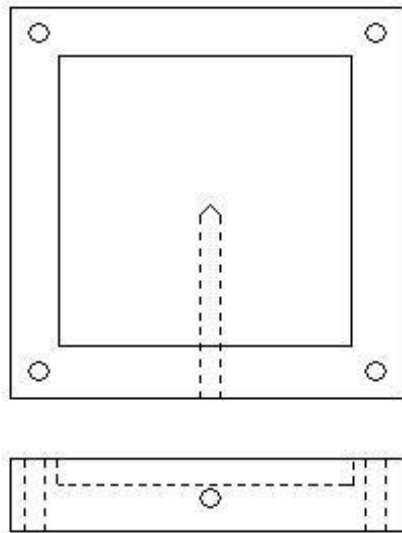
P.O. Box 922273
Norcross, GA 30010-2273
Tel: 770/409-1499
Fax: 770/447-8045
e-mail: info@vinkarola.com

Vin Karola reserves the right to make changes in Design, and specifications without notice or obligation.
© Vin Karola Instruments, 2003

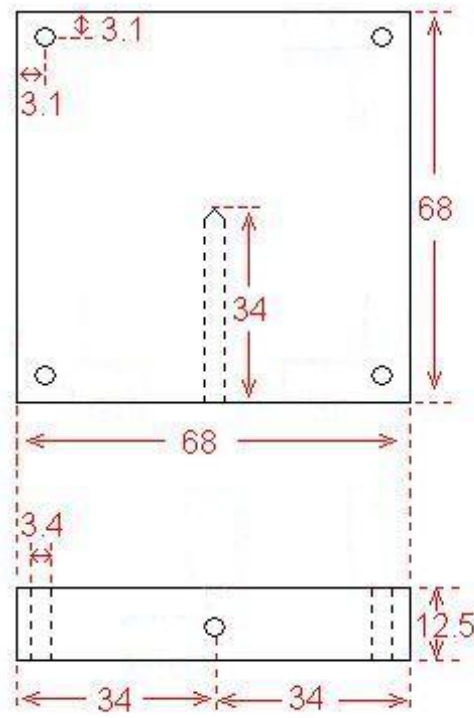
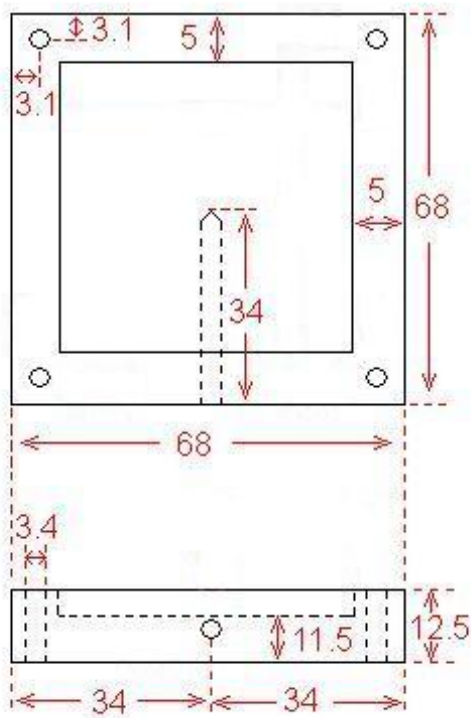
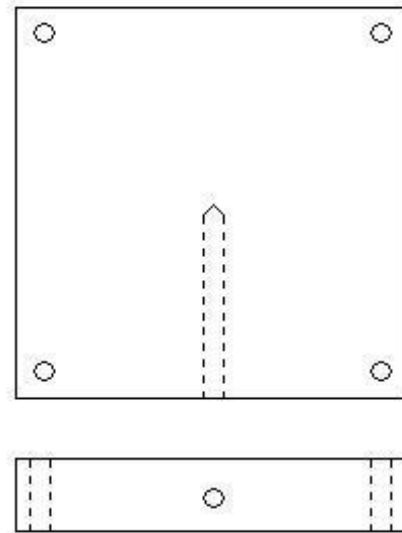
9 APÉNDICES

9.1 APÊNDICE 1: PROJETO DOS BLOCOS DE GRAFITE.

BASE



TAMPA



9.2 APÊNDICE 2: PROJETO DOS AQUECEDORES.

