

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

CAP QEM WAGNER ANACLETO PINHEIRO

**CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA CSS PARA DEPOSIÇÃO
DE CÉLULAS SOLARES DE CdS/CdTe
SEM QUEBRA DE VÁCUO**

Rio de Janeiro

2010

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Cap QEM WAGNER ANACLETO PINHEIRO

**CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA CSS PARA DEPOSIÇÃO DE
CÉLULAS SOLARES DE CdS/CdTe SEM QUEBRA DE VÁCUO**

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

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

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

Rio de Janeiro

2010

c2010

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.

P654c Pinheiro, Wagner Anacleto

Construção de um Sistema CSS para Deposição de Células Solares de CdS/CdTe sem Quebra de Vácuo / Wagner Anacleto Pinheiro. – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2010.

179 p.: il., tab.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2010.

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

CDD 621.38152

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

CAP QEM WAGNER ANACLETO PINHEIRO

**CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA CSS PARA DEPOSIÇÃO DE
CÉLULAS SOLARES DE CdS/CdTe SEM QUEBRA DE VÁCUO**

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

Orientador: Carlos Luiz Ferreira - D. C.

Co-orientadora: Leila Rosa de Oliveira Cruz - D. C.

Aprovada em 11 de fevereiro de 2010 pela seguinte Banca Examinadora:

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

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

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

TC QEM José Antonio de Sousa Fernandes - D. C. do IME

Prof. José Brant de Campos - D. C. do CBPF

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

Rio de Janeiro

2010

Aos meus queridos e saudosos pais, João Anacleto Pinheiro e Raimunda Ramos Pinheiro, que inculcaram em mim, desde minha infância, o amor aos estudos.

AGRADECIMENTOS

Após quatro anos de curso, são muitos os agradecimentos que gostaria de dar. Foram muitas as mãos estendidas, e certamente, além dos conhecimentos técnico-científicos adquiridos, foram também muitas as experiências vividas e as amizades que levarei comigo. É um momento de grande alegria poder externar estes agradecimentos. Certamente, sem os apoios nos quais entrarei em detalhes a seguir, seria muito difícil, senão impossível, chegar a este momento final de concretização.

Inicialmente, quero agradecer a Deus, pelo dom da vida e por me dar forças para superar minhas limitações.

Agradeço a meu orientador, professor Carlos Luiz Ferreira, pela orientação segura, pelo apoio em todas as situações, fazendo de tudo para que os empecilhos fossem superados, e a tese tivesse prosseguimento. A meu orientador vão meus sinceros e grandes agradecimentos, não apenas pelo aprendizado técnico-científico, mas também pelo aprendizado de vida.

Agradeço à minha co-orientadora, professora Leila Rosa de Oliveira Cruz, pelas conversas frutíferas ao longo da tese, pelo grande apoio nas mais diversas situações, não só em dirimir dúvidas, mas em momentos importantes, como a viagem ao NREL para troca de informações.

Agradeço à pesquisadora Rosangela Maia Pinto Alves, pela prontidão em ajudar, pelo auxílio nas deposições de ouro, pela companhia agradável ao longo dos dias.

Agradeço ao pesquisador Irani Guedes Mattoso, pelo apoio imprescindível na montagem do sistema e nos mais diversos problemas, estando sempre pronto a ajudar e orientar.

Agradeço em especial aos meus amigos e companheiros de doutorado. Ao doutorando Rodrigo Amaral de Medeiro, pelo incansável apoio e estímulo, seja na oficina mecânica, seja nas deposições de ITO. À doutoranda Liliane Paiva Panetto pelo auxílio nas deposições das células, em especial em termos do tratamento com CdCl_2 . Ao TC José Antonio de Sousa Fernandes, pela oportunidade de trabalho conjunto, pela alegria contagiosa, pelo auxílio ao longo do curso e nas deposições de CdS. Ao doutorando Alexandre Ramos da Silva Goncalves, pelas discussões a respeito das deposições de ZnTe e pelo apoio prestado. À doutoranda Gisele Caboclo Duarte, pelas discussões e estudos conjuntos e pelo auxílio nos trabalhos de deposição. Ao Maj Samuel Machado Leal da Silva, pelo estímulo e pelas discussões nos mais diversos assuntos.

À pesquisadora Valéria Conde Alves Moraes, do CBPF, pelas análises de difração de raios X das amostras.

Ao técnico Joel Fonseca dos Santos, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME, pelo seu apoio sempre pronto nas caracterizações de microscopia eletrônica de varredura.

À IMBEL-FMCE, pelo enorme apoio nas operações de montagem dos aquecedores utilizados no sistema.

Ao AGR, pelas operações de usinagem da campânula do sistema.

A todos os professores, pesquisadores e técnicos do Seção de Engenharia Mecânica e Materiais, pelos conhecimentos adquiridos e pelo apoio técnico.

Ao Exército Brasileiro e ao Instituto Militar de Engenharia (IME), pela oportunidade de fazer o Doutorado e por proporcionar as condições necessárias para o bom andamento do trabalho.

Por fim, agradeço à minha esposa, Lucilene Pereira Rapouzo Pinheiro, pelo amor, pelo carinho, pela compreensão, ao longo desses anos.

“Acredito muito na sorte; verifico que quanto mais trabalho mais a sorte me sorri.”

THOMAS JEFFERSON (1743-1826, advogado, arquiteto, arqueólogo e terceiro presidente dos Estados Unidos)

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	11
LISTA DE TABELAS	19
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	20
LISTA DE SIGLAS	22
1 INTRODUÇÃO.....	25
1.1 Tema	25
1.2 Posicionamento do Trabalho e Motivação	25
1.3 Metodologia.....	36
1.4 Objetivos.....	37
1.5 Originalidade do Presente Trabalho	37
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	38
2.1 Célula Solar Fotovoltaica	34
2.2 Célula Solar CdS/CdTe.....	44
2.2.1 Substrato	48
2.2.2 Óxido Transparente e Condutivo (TCO).....	51
2.2.3 Janela - Sulfeto de Cádmio (CdS)	55
2.2.4 Telureto de Cádmio (CdTe).....	61
2.2.5 Tratamento na Presença de CdCl ₂	65
2.2.6 Contato Traseiro	70
2.3 Deposição de CdS, CdTe e ZnTe por Sublimação em Espaço Reduzido	79
2.3.1 Sublimação e Transporte	82
2.3.2 Formação do Filme	91
2.3.3 Perfis de Temperatura.....	95
2.3.4 Efeito dos Gases na Deposição por CSS	99
2.3.5 Fontes de Material	101
2.3.6 Tratamento Térmico a Vapor de CdCl ₂	102
3 MATERIAIS E MÉTODOS	106
3.1 Montagem do Sistema de Deposições por CSS em Linha	107

3.2	Deposição dos Filmes De CdS, CdTe e ZnTe, e Tratamento com CdCl ₂	115
3.2.1	Preparação das Fontes de Material	115
3.2.2	Substratos para Deposição	116
3.2.3	Deposição das Amostras dentro do Sistema em Linha.....	117
3.3.	Métodos de Caracterização Empregados	120
3.3.1	Espessura	120
3.3.2	Morfologia	121
3.3.3	Cristalinidade	121
3.3.4	Análise das Células através de Medidas J-V	123
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	124
4.1	Deposições no Sistema em Linha	124
4.2	Deposição dos Filmes de CdS	126
4.2.1	Espessura	126
4.2.2	Morfologia	127
4.2.3	Cristalinidade	131
4.3	Deposição dos Filmes de CdTe e Tratamento com CdCl ₂	133
4.3.1	Espessura	133
4.3.2	Morfologia	135
4.3.3	Cristalinidade	141
4.4	Deposição dos Filmes de ZnTe.....	144
4.4.1	Morfologia	144
4.4.2	Cristalinidade	145
4.5	Contato Traseiro	145
4.6	Análise das Células através de Medidas J-V	147
4.6.1	Influência do Oxigênio	147
4.6.2	Influência do Número de Reutilizações da Fonte	152
4.6.3	Influência do TCO	154
4.6.4	Influência do Regime Dinâmico/Estático	155
4.6.5	Influência da Delimitação das Áreas das Células.....	156
5	CONCLUSÃO	157

6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	159
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	161

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG.1.1	Cenário das fontes de energia no período de 2000 a 2100 (JÄGER-WALDAU, 2004)	26
FIG.1.2	Produção mundial de módulos fotovoltaicos de 1990 a 2008 (JÄGER-WALDAU, 2009).....	27
FIG.1.3	Instalações anuais de módulos desde 2000 (JÄGER-WALDAU, 2009).....	28
FIG.1.4	(a) Módulo de CdTe FS-277, com 1,2 x 0,6 m ² , 12 kg, 77,5 W de potência nominal, 69,9 V de tensão e 1,11 A de corrente em potência máxima (FIRST SOLAR, 2009); (b) planta solar em Lieberose, Alemanha, com capacidade de 53 MW, com 700 mil módulos da FS-272-277 (FIRST SOLAR, 2009); (c) BIP de 2 MW, com 33 mil e 700 módulos de CdTe no teto de um depósito, na Califórnia, EUA (FIRST SOLAR, 2009); (d) protótipo de jaqueta com células integradas de silício amorfo com uma potência de 2,5 W (SCHUBERT e WERNER, 2006); (d) módulo flexível de CIGS para emprego em campo, de 48 W (GLOBAL SOLAR, 2009).	29
FIG.1.5	Produções e capacidades de produção anunciadas por tecnologia (JÄGER-WALDAU, 2008).....	30
FIG.1.6	Eficiências e projecções de custo para fotovoltaicos das 1 ^a (I), 2 ^a (II) e 3 ^a (III) gerações (wafer, filmes finos e filmes finos avançados, respectivamente) (CONIBEER, 2007).....	31
FIG.1.7	Curvas de experiência para produção de módulos fotovoltaicos (SUREK, 2005).	31
FIG.1.8	Sistema DAISY-SOL (Darmstadt Integrated System for Solar energy research): o substrato de vidro/ITO/SnO ₂ é inserido para dentro do sistema de vácuo através da câmara de carregamento e, a seguir, são realizadas as deposições por CSS de CdS e CdTe, a ativação por CdCl ₂ e a formação do contato traseiro, em câmaras separadas, conectadas a um sistema de manipulação de amostra (FRITSCHÉ et al., 2005; SPÄTH et al., 2004).....	35
FIG.1.9	Esquema de um sistema piloto para fabricação de sub-módulos de CdTe: (1) transporte por correia, (2) substrato de vidro, (3) selagem ar/vácuo/ar (AVA), (4) câmara de vácuo, (5) aquecimento do módulo, (6) deposição de CdS, (7) deposição de CdTe, (8) deposição de CdCl ₂ e tratamento térmico, (9) Recozimento com CdCl ₂ e retirada, (10) formação do contato traseiro, (11) recozimento do contato, (12) selagem AVA, (13) célula completa (SAMPATH et al., 2002; BARTH et al., 2002).....	35

FIG.2.1	Hiato entre as eficiências das melhores células em laboratório e as eficiências máximas para diversas tecnologias de células solares (KAZMERSKI, 2006)..	39
FIG.2.2	Processos de perda em uma célula solar padrão: (1) perda por termalização; (2) e (3) queda de tensão na junção e no contato; (4) perda por recombinação (GREEN, 2002)..	39
FIG.2.3	(a) Distribuição de carga espacial devido aos dopantes ionizados, com as regiões quase-neutras (RQN) e de depleção em uma junção p-n; (b) campo elétrico obtido por integração da equação de Poisson; (c) um segundo passo de integração resulta no potencial eletrostático; (d) mínimo da banda de condução E_C , máximo da banda de valência E_V e nível de Fermi em equilíbrio. São mostradas esquematicamente as gerações de um par elétron-buraco na região de depleção (Gen1) e na RQN (Gen2) (adaptado de GLOECKLER, 2005)..	40
FIG.2.4	Curva J-V de uma célula solar ideal, mostrando os parâmetros básicos utilizados na avaliação do desempenho (adaptado de CORWINE, 2006)..	42
FIG.2.5	Circuito equivalente ao de uma célula solar real.	43
FIG.2.6	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)..	44
FIG.2.7	Evolução dos recordes de eficiência das células solares (KAZMERSKI et al., 2007).	42
FIG.2.8	Estrutura de dispositivo modificada CTO/ZTO/CdS/CdTe (adaptado de WU et al., 2001)..	47
FIG.2.9	Configuração de módulo completo de CdTe (adaptado de FIRST SOLAR, 2009)..	47
FIG.2.10	Diagrama esquemático em corte de um módulo fotovoltaico de filme fino (adaptado de CHOPRA et al., 2004)..	48
FIG.2.11	Configurações de célula superstrato e substrato, sobre folhas de poliimida e de metal, respectivamente (adaptado de ROMEO et al., 2006)..	50
FIG.2.12	Mini-módulo de CdTe sobre poliimida (ROMEO et al., 2003)..	50
FIG.2.13	Variação do bandgap de filmes e de materiais espessos de $Zn_xCd_{1-x}S$ (linhas cheia, obtida a partir de ajuste dos pontos experimentais mostrados, e pontilhada, respectivamente) com a composição x (LEE et al., 2003)..	54
FIG.2.14	(a) Estrutura de rede do tipo blenda de zinco (ZB) e (b) rede do tipo wurtzita (WZ) (ODA, 2007)	56
FIG.2.15	Diagrama de fases pseudobinário parcial CdTe-CdS, com dados experimentais de diferentes autores (MCCANDLESS et al., 2002)..	58

FIG.2.16 (a) Variação do parâmetro de rede com %S e (b) variação do bandgap com %S (ZAPATA-TORRES et al., 2005).....	59
FIG.2.17 Diagramas esquemáticos de consumo da camada de CdS por difusão (a) sem a presença de oxigênio e (b) na presença de oxigênio (YAN et al., 2001).....	59
FIG.2.18 Variação do parâmetro de rede de filmes de $Zn_xCd_{1-x}S$ com x (LEE et al., 2003).....	61
FIG.2.19 (a) Diagrama de fases de Cd-Te; (b) diagrama de fases próximo ao ponto congruente (KASAP e CAPPER, 2007).....	62
FIG.2.20 Eficiência quântica para (a) célula recorde e (b) célula de linha de produção (DEMTSU e SITES, 2005).....	64
FIG.2.21 Diagramas de fases pseudobinários (a) CdS-CdCl ₂ (DUROSE et al., 1999) e b) CdTe-CdCl ₂ (SARAIE et al., 1978).....	66
FIG.2.22 Diferenças entre estruturas cristalinas, policristalinas (não-tratadas) e policristalinas passivadas (tratadas), adaptado de SITES et al. (1998).....	67
FIG.2.23 Transporte e recombinação esquemáticos de portadores de carga em heterojunções policristalinas (BAUER, 1993). (1) corrente foto-gerada; (2) recombinação em contorno de grão; (3) recombinação interfacial; (4) recombinação em defeitos internos do grão; (5) corrente desviada, por exemplo, por Cu presente ao longo dos contornos de grão.....	67
FIG.2.24 Curva J-V com roll-over (DEMTSU, 2006).....	71
FIG.2.25 Desenhos esquemáticos de diagramas de bandas de energia para células solares de CdS/CdTe com diferentes estratégias de contato: (a) sem estratégia; (b) estratégias (i) e (ii); (c) estratégia (iii), conforme CORWINE (2006).....	72
FIG.2.26 Camadas e interface CdTe/contato traseiro (ALBIN et al., 2000).....	73
FIG.2.27 Esquema da morfologia de filme de CdTe policristalino atacado. Uma camada de Te cristalino é formada sobre a superfície e ao longo dos contornos de grão (c). São mostrados detalhes da morfologia, conforme modelo proposto por KRAFT et al. (2003), onde se observam porosidades e inclusões de CdTe na camada de Te (a), e ataque seletivo (b), dependente da orientação da superfície do CdTe.....	75
FIG.2.28 Ilustração esquemática do comportamento de Cu e Cl nas células de CdS/CdTe. Os processos mostrados são formação de Cu ₂ Te na interface CdTe/contato traseiro, difusão de Cu pelos contornos de grão a partir do Cu ₂ Te até as camadas de interdifusão e de CdS, acumulação de íons Cu e Cl (do tratamento com CdCl ₂) nos	

contornos de grão, na região de depleção e possível penetração na interface com o TCO (DOBSON et al., 2000)..	76
FIG.2.29 (a) Variação do parâmetro de rede e (b) variação da energia de banda proibida do CZT em função do %Zn (FENG et al., 2007)..	78
FIG.2.30 Esquema de um sistema de deposição CSS.	80
FIG.2.31 Pressões de vapor de Cd e S ₂ sobre CdS (P _{Cd} , P _{S₂} , P _{CdS}) e dos materiais puros Cd e S (P ^o _{Cd} , P ^o _S).	84
FIG.2.32 Pressões de vapor de Cd e Te ₂ sobre CdTe (P _{Cd} , P _{Te₂} , P _{CdTe}) e dos materiais puros Cd e Te (P ^o _{Cd} , P ^o _{Te₂}).	85
FIG.2.33 Pressões de vapor de Zn e Te ₂ sobre ZnTe (P _{Zn} , P _{Te₂} , P _{ZnTe}) e dos materiais puros Zn e Te (P ^o _{Zn} , P ^o _{Te₂}).	85
FIG.2.34 Variação da taxa de deposição com a pressão de argônio. Taxa de deposição limitada por difusão representada pela linha pontilhada. T _{fo} = 600 °C, T _{sub} = 500 °C e h = 0,87 mm (ANTHONY et al., 1984).	90
FIG.2.35 Imagens de MFA de ilhas de CdTe após vários tempos de deposição: a) t = 1 min, b) t = 5 min, c) t = 10 min, d) t = 30 min, e) t = 60 min. f) mostra a coalescência de ilhas (t = 30 min), conforme MAJOR et al. (2007)..	94
FIG.2.36 Perfis de temperatura para deposições por CSS.	94
FIG.2.37 Pressão de vapor de CdCl ₂ .	103
FIG.2.38 Diagramas esquemáticos dos aparatos utilizados para tratamento a vapor com CdCl ₂ com diferentes fontes de CdCl ₂ : (a) placa-fonte (KESTNER, 2003); (b) pó sinterizado (MCCANDLESS et al., 2002).	103
FIG.2.39 Tempo característico e coeficiente de difusão do CdCl ₂ em função da temperatura para h = 2 mm e pressão do sistema de 1 atm de argônio.	105
FIG.3.1 Fotografias frontal (a) e lateral (b) do sistema CSS em linha, nas quais se pode observar a campânula, com seus flanges soldados, montada sobre o rack.	109
FIG.3.2 Vistas das tampas superior (a) e da base (b).	109
FIG.3.3 (a) Vista do conector de movimento de rotação montado sobre a tampa superior da campânula; (b) vista da base com os conectores de água, de corrente e de termopar.	110
FIG.3.4 Fotografia da parte interna do rack, onde se pode ver a bomba do tipo scroll e o transformador isolador.	110
FIG.3.5 Conectores montados na base: (a) de água; (b) de corrente; e (c) de termopar.	110

FIG.3.6	Fotografias dos cinco conjuntos de pares de aquecedores montados: vistas (a) superior; (b) lateral. Os números indicam as seguintes deposições/tratamento: (1) CdS, (2) CdTe, (3) tratamento térmico a vapor de CdCl ₂ , (4) ZnTe e (5) sobressalente.....	111
FIG.3.7	Suporte dos aquecedores, mostrando detalhes como (a) a afixação, termopares e bloco de grafite; (b) separação entre os aquecedores depois de montados e chapas de proteção.....	111
FIG.3.8	Substituição dos terminais das lâmpadas de duplo contato: (a) original; (b) com fio revestido de teflon.....	112
FIG.3.9	(a) Suporte giratório, constituído de uma chapa em aço inoxidável para sustentação do substrato, sendo 1 = suporte do substrato, 2 = termopar do substrato, 3 = lâminas de aluminoborossilicato e 4 = substrato; (b) eixo montado em uma base em alumínio, com rolamento, para rotação de 360° do suporte do substrato.	113
FIG.3.10	Painel frontal montado com dois controladores/programadores (1) e chaves seletoras do termopar (2) e chaves comutadoras do aquecedor (4). Podem-se observar também os interruptores de alimentação dos aquecedores (3), o mostrador de pressão (5), a válvula de entrada de gás do sistema e de purga (6), a válvula de admissão de ar atmosférico (7), a chave da válvula pneumática para selamento do sistema (8), a chave da bomba (9) e, por fim, a chave geral (10).....	114
FIG.3.11	Modificação da montagem da válvula de entrada de gás do sistema.....	115
FIG.3.12	Perfilômetro Dektak 150, da Veeco, utilizado para medição de espessura dos filmes.....	121
FIG.3.13	Fotografia do simulador solar e de uma célula posicionada para medição de J-V.....	123
FIG.4.1	Perfis de temperaturas dos Blocos de Grafite da fonte e do substrato (BGfo e BGsub, respectivamente) e a temperatura do substrato (T_{sub}), desde as deposições de CdS e de CdTe até o tratamento de recozimento a vapor de CdCl ₂	124
FIG.4.2	Fotografias de amostras com as seguintes configurações: (a) vidro/ITO; (b) vidro/ITO/CdS; (c) vidro/ITO/CdS/CdTe; (d) vidro/ITO/CdS/CdTe/C/Ag.....	126
FIG.4.3	Micrografias por MEV (aumento de 10000X) de filmes de CdS depositados por CSS, com $T_{BGfo} = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{BGsub} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{sub} = 540\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{dep} = 2\text{ min}$ e $P = 5\text{ Torr}$, com (a) 100%Ar + 0%O ₂ , (b) 50%Ar + 50%O ₂ , (c) 0%Ar + 100%O ₂ ; e (d) por CBD.....	129

FIG.4.4	Micrografias por MEV (aumento de 20000X) de filmes de CdS depositados por CSS, com $T_{BGfo} = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{BGsub} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{sub} = 540\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{dep} = 1 + 2\text{ min}$ e $P = 5\text{ Torr}$ (100%Ar + 0%O ₂).....	129
FIG.4.5	Perfis de temperatura para deposição de CdS: (a) substrato frio posicionado entre os blocos de grafite; (b) substrato frio posicionado entre os blocos, retirado após 1 min, e 2 min depois reposicionado na região de deposição.....	130
FIG.4.6	Difratograma de amostra vidro/ITO/CdS, este último depositado utilizando os perfis e condições mostrados na FIG.4.5(b), com 5 Torr de Ar.....	132
FIG.4.7	Difratograma de amostra vidro/ITO/CdS, este último depositado utilizando os perfis mostrados na FIG.4.5(a), com 5 Torr de O ₂	132
FIG.4.8	Fotografia da placa-fonte de CdTe após 15 deposições na presença de O ₂	134
FIG.4.9	Difratograma da placa-fonte de CdTe após 15 deposições na presença de O ₂	135
FIG.4.10	Micrografia MEV, com aumento de 10000X, de uma amostra vidro/ITO/CdS/CdTe, com as duas últimas camadas depositadas com $P = 5\text{ Torr}$ de O ₂ e 2 Torr de O ₂ , respectivamente, e a camada de CdTe tratada com CdCl ₂ a 415 °C por 5 min.....	136
FIG.4.11	Micrografias por MEV, com aumento de 5000X - (a) e (c), e 10000X - (b) e (d), de filmes de CdTe depositados por CSS e tratados com CdCl ₂ a 415 °C por 5 min. Em (a) e (b), $P = 2\text{ Torr}$ de Ar e $t_{dep} = 4\text{ min}$; em (c) e (d) $P = 2\text{ Torr}$ de O ₂ e $t_{dep} = 5\text{ min}$. Os demais parâmetros foram: $T_{BGfo} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{BGsub} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{sub} = 570\text{ }^{\circ}\text{C}$	137
FIG.4.12	Filme de CdTe depositado por CSS no sistema prévio, com $T_{fo} = 610\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{sub} = 480\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ Torr}$ de Ar, $t_{dep} = 5\text{ min}$ (FERNANDES, 2009).....	137
FIG.4.13	Perfis de temperatura para deposição de CdTe: (a) deposição com somente Ar; (b) ataque térmico com H ₂ e deposição com O ₂ . Em ambos os casos, o substrato foi retirado da região de deposição por somente 15 s, para favorecer a nucleação secundária a 410 °C.....	139
FIG.4.14	(a) Perfis de temperatura para tratamento com CdCl ₂ : (a) procedimento usual para as amostras com contato traseiro de grafite ou de ouro; (b) procedimento utilizado para ressublimação do CdCl ₂ do substrato, após o recozimento, para posterior deposição do contato de ZnTe.....	140
FIG.4.15	Amostras de vidro/ITO/CdS/CdTe, com esta última camada depositada nas seguintes condições: $T_{BGfo} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{BGsub} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{sub} = 570\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 2\text{ Torr}$,	

com: (a) 100% Ar e (b) 100% O ₂ . Ambas as amostras foram tratadas com CdCl ₂ a 415 °C por 5 min.....	141
FIG.4.16 Parâmetros de rede de filmes de CdTe produzidos sem e com O ₂	143
FIG.4.17 Determinação da deformação residual nos filmes de CdTe produzidos sem e com O ₂	143
FIG.4.18 Micrografia por MEV, com aumento de 5000X, de filme de CdTe e posterior deposição de ZnTe.....	144
FIG.4.19 Difrátograma de amostra de vidro/ITO/CdS/CdTe/ZnTe.....	145
FIG.4.20 Fotografia de amostra pelo lado do vidro, com quatro células delimitadas por riscos para isolar completamente as mesmas. A coloração escura é devido à absorção da maior parte da luz incidente.....	146
FIG.4.21 Difrátograma de amostra de vidro/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag.....	147
FIG.4.22 Curvas características de densidade de corrente (a) e de densidade de potência (b) em função da tensão, de quatro células vidro/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag em uma mesma amostra, com os filmes de CdS e CdTe depositados com os perfis de temperatura mostrados nas FIGs.4.5(b) e 4.13(a) em pressões de 5 Torr de Ar e 2 Torr de Ar, respectivamente.....	148
FIG.4.23 Curvas características de densidade de corrente (a) e de densidade de potência (b) em função da tensão, de quatro células vidro/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag em uma mesma amostra, com os filmes de CdS e CdTe depositados com os perfis de temperatura mostrados nas FIGs.4.5(b) e 4.13(b) em pressões de 5 Torr (4Ar +1O ₂) e 2 Torr (1,5Ar +0,5O ₂), respectivamente.....	148
FIG.4.24 Curvas características de densidade de corrente (a) e de densidade de potência (b) em função da tensão, de quatro células vidro/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag em uma mesma amostra, com os filmes de CdS e CdTe depositados com os perfis de temperatura mostrados nas FIGs.4.5(a) e 4.13(b) em pressões de 5 Torr de O ₂ e 2 Torr de O ₂ , respectivamente.....	149
FIG.4.25 Curvas características de densidade de corrente (a) e de densidade de potência (b) em função da tensão, de quatro células vidro/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag em uma mesma amostra, com os filmes de CdS e CdTe depositados com os perfis de temperatura similares aos mostrados nas FIGs.4.5(b) e 4.13(b) em pressões de 5 Torr de O ₂ e 2 Torr de O ₂ , respectivamente, com t _{dep(CdS)} = 2min.....	151

FIG.4.26	Curvas características de densidade de corrente (a) e de densidade de potência (b) em função da tensão, de célula com vidro/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag, em que os filmes de CdS e CdTe foram depositados com os perfis de temperatura mostrados nas FIGs.4.5(b) e 4.13(a) em pressões de 5 Torr de Ar e 2 Torr de Ar, respectivamente.....	153
FIG.4.27	Curvas características de densidade de corrente (a) e de densidade de potência (b) em função da tensão, de quatro células vidro/ SnO ₂ :F/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag em uma mesma amostra, com os filmes de CdS e CdTe depositados com os perfis de temperatura mostrados nas FIGs.4.5(b) e 4.13(a) em pressões de 5 Torr de Ar e 2 Torr de Ar, respectivamente.....	154
FIG.4.28	Curvas características de densidade de corrente (a) e de densidade de potência (b) em função da tensão, de quatro células vidro/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag em uma mesma amostra, com os filmes de CdS e CdTe depositados com os perfis de temperatura mostrados nas FIGs.4.5(b) e 4.13(a) em pressões de 5 Torr de Ar e 2 Torr de Ar, respectivamente, em regime dinâmico.....	155
FIG.4.29	Curvas características de densidade de corrente e de densidade de potência em função da tensão, de quatro células vidro/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag em uma mesma amostra, com os filmes de CdS e CdTe depositados com os perfis de temperatura mostrados nas FIGs.4.5(b) e 4.13(b) em pressões de 5 Torr (4Ar +1O ₂) e 2 Torr (1,5Ar +0,5O ₂), respectivamente. (a) e (b): células não delimitadas. (c) e (d): células delimitadas.....	156

LISTA DE TABELAS

TAB.1.1	Estimativas de tempo de retorno de energia para diferentes tipos de módulos solares, considerando uma produção de 100 MW/ano (KATO et al., 2001).....	32
TAB.2.1	Parâmetros para avaliação de desempenho de uma célula solar.....	42
TAB.2.2	Resumo histórico das células de CdTe.....	46
TAB.2.3	Características dos TCOs usados como contatos frontais nas células de CdS/CdTe.	52
TAB.2.4	Materiais utilizados como janelas em células solares com CdTe como absorvedor.....	56
TAB.2.5	Funções-trabalho de diversos metais (DEMTSU, 2006; VISWANATHAN, 2004).....	70
TAB.2.6	Materiais empregados como contatos traseiros primários em células de CdS/CdTe (SPÄTH et al., 2007; VISWANATHAN, 2004; MCCANDLESS e DOBSON, 2004; ROMEO et al., 2000).	73
TAB.2.7	Parâmetros utilizados em deposições de CdS por CSS.....	81
TAB.2.8	Parâmetros utilizados em deposições de ZnTe por CSS.....	81
TAB.2.9	Parâmetros utilizados em deposições de CdTe por CSS.....	82
TAB.2.10	Parâmetros para as constantes e equilíbrio de CdS, CdTe e ZnTe (SU e SHA, 1995).. ...	83
TAB.2.11	Moléculas-grama e diâmetros na forma $\sigma(T) = \sigma_{\infty} (1 + s/T)^{1/2}$. σ_{∞} é o diâmetro de colisão em $T \rightarrow \infty$ e s é uma constante em Kelvin (LANDLT-BOERNSTEIN, 1965).....	87
TAB.2.12	Razões entre coeficientes de difusão das espécies gasosas e entre as pressões parciais ($r = P_{A(f_0)} / P_{B2(f_0)}$) dos compostos CdS, CdTe e ZnTe.....	88
TAB.4.1	Espessuras dos filmes de CdS produzidos no sistema em linha.....	127
TAB.4.2	Espessuras dos filmes de CdTe produzidos no sistema em linha.....	133
TAB.4.3	Reações de dissociação de CdTe e com O ₂ , com os coeficientes ajustados e o número de moles de oxigênio normalizado nas reações (PINHEIRO, 2004).....	134
TAB.4.4	Coefficientes de textura e grau de orientação preferencial para filmes de CdTe produzidos com e sem O ₂	142
TAB.4.5	Parâmetros das melhores células obtidas das amostras citadas nas FIGs.4.22 a 4.24... 149	
TAB.4.6	Parâmetros de algumas das células produzidas em trabalhos anteriores no LFF-IME. Estes valores foram medidos no LFF-IME, com exceção dos valores entre parênteses na terceira linha e dos apresentados na quarta linha da tabela, medidos no NREL.....	150

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

C	-	concentração
D	-	coeficiente de difusão
E_g	-	banda proibida
F	-	fluxo de moléculas
fo	-	fonte
h	-	distância fonte-substrato
I_m	-	corrente máxima
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
mfp	-	livre caminho médio
n	-	número de moles
N	-	densidade de estados
NP	-	nitro-fosfórico
N_A	-	número de Avogadro
P	-	pressão
P_{inc}	-	potência dos fótons incidentes
P_m	-	potência máxima
q	-	carga do elétron
R_p	-	resistência em paralelo
R_s	-	resistência em série
S	-	supersaturação
sub	-	substrato
t_{dep}	-	tempo de deposição
T	-	temperatura

- V - tensão elétrica (tensão)
- V_m - tensão máxima
- V_{OC} - tensão em circuito-aberto
- W_p - Watt-pico

SÍMBOLOS

- A - fator de idealidade do diodo
- Γ_D - taxa de deposição por difusão
- λ - comprimento de onda
- k - constante de Boltzmann
- ν - frequência dos fótons
- ρ - densidade
- R - constante universal dos gases
- σ - diâmetro molecular de colisão
- τ - tempo de vida dos portadores minoritários
- ϕ - função trabalho
- j - gás presente no ambiente de deposição
- Γ_E - taxa de deposição equivalente
- Γ_D - taxa de deposição limitada por difusão
- Γ_{EL} - taxa de deposição limitada por evaporação livre
- γ_{vf} - energia superficial do filme
- r^* - raio crítico
- ΔG - variação de energia livre
- ΔG_v - energia livre volumétrica do núcleo
- ΔG_{des} - energia livre de ativação para o processo de desorção
- ΔG_{ds} - energia livre de ativação para a difusão superficial
- ΔG^* - barreira de energia livre à formação do núcleo crítico
- Ω - volume atômico/molecular
- k - constante de Boltzmann
- I - taxa de nucleação

LISTA DE SIGLAS

AFM	Atomic Force Microscope
AM	Air mass
AGR	Arsenal de Guerra do Rio de Janeiro
BC	Back contact
BG	Bloco de grafite
CBD	Chemical Bath Deposition
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CIGSS	Disseleneto/sulfeto de cobre, índio, gálio
COP	Cúpula sobre Mudança Climática
CSS	Close-spaced sublimation
CTO	Estanato de Cádmio
DRX	Difração de raios X
FF	Fill factor
IMBEL-FMCE	Indústria de Material Bélico do Brasil - Fábrica de Material de Comunicações e Eletrônica
IME	Instituto Militar de Engenharia
ITO	Óxido de Índio dopado com Estanho
ICDD	International Center for Diffraction Data
LFF-IME	Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
NREL	National Renewable Energy Laboratory
PDF	Powder Diffraction File
PVD	Physical Vapor Deposition
PRODEEM	Programa de Desenvolvimento Energético de Estados e Municípios
RQN	Regiões Quase-Neutras
TCO	Transparent Conductive Oxide
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy

RESUMO

As células solares de CdS/CdTe constituem hoje uma importante fração das vendas de fotovoltaicos no mundo. A otimização desses dispositivos, em termos de eficiência e método de fabricação, com o objetivo de reduzir os custos, está sendo investigada em vários centros de pesquisa, em razão da demanda, nos últimos anos, de uma fonte de energia limpa e confiável.

Este trabalho envolveu a construção de um sistema de deposição de CdS e de CdTe, tratamento a vapor de CdCl₂ e deposição de ZnTe sem quebra de vácuo e a comparação das células solares assim fabricadas com as produzidas anteriormente, com quebra de vácuo, no Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia (LFF-IME).

O sistema construído envolveu a movimentação por rotação do substrato para as regiões de deposição, o que permitiu a produção de células solares em um tempo relativamente curto, da ordem de 120 min. Este tempo foi consideravelmente menor que o necessário para produzir células solares do mesmo tipo com quebra de vácuo.

O novo sistema permitiu que os substratos fossem posicionados na região de deposição depois que os blocos de grafite da fonte e do substrato já estivessem aquecidos, o que levou a uma alta taxa inicial de nucleação e, conseqüentemente, à formação de filmes densos e contínuos, adequados para a produção de células de alta eficiência. O efeito do oxigênio também foi avaliado, mostrando-se benéfico tanto para a produção de filmes mais compactos como para a produção de células com tensão de circuito aberto maior que 700 mV, na configuração vidro/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag.

Por outro lado, o maior valor de eficiência obtido foi 4,9% para uma célula solar com área de 1 cm², valor próximo ao obtido com quebra de vácuo no LFF-IME e bem menor que o observado em outros centros de pesquisa. Uma das possíveis causas para a baixa eficiência foi a deterioração das fontes de matéria-prima, que levou a baixas densidades de corrente (~ 15 mA.cm⁻²) e baixos fatores de preenchimento (~ 45%).

A troca frequente das fontes e a otimização da espessura das camadas, da concentração de O₂ durante as deposições e da preparação do contato traseiro, deverão levar a uma eficiência maior das células produzidas pelo novo sistema.

ABSTRACT

CdS/CdTe solar cells are today an important fraction of PV sales in the world. Optimization of these devices, in terms of efficiency and production, in order to reduce costs, has been the subject of investigation in many research centers because of the demand, in recent years, of clean and reliable energy.

This work involved the construction of a system where CdS and CdTe deposition, CdCl₂ vapor treatment and ZnTe deposition were carried without breaking the vacuum and the comparison of solar cells made by this method to those made previously, breaking the vacuum, in the Laboratório de Filmes Finos of the Instituto Militar de Engenharia (LFF-IME).

The system involved rotation of the substrate to the deposition regions, allowing the production of solar cells in a relatively short time, of the order of 120 min. This time is considerably shorter than that of the old method, with involved breaking the vacuum.

The new system allowed the substrates to be positioned in the deposition region after the source and substrate were already heated, resulting in a high initial nucleation rate and the production of dense and continuous films, suitable for highly efficient cells. The effect of oxygen was also evaluated and proved to be beneficial for both production of more compact films and for the production of cells with an open circuit voltage of more than 700 mV, in the configuration glass/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag.

On the other hand, the highest efficiency obtained with the new system was 4.9% for a solar cell with an area of 1 cm², a value close to that obtained previously breaking the vacuum at the LFF-IME, but much lower than that values reported by other research centers. Probably this low performance was due to problems related to deterioration of the sources of raw materials, which led to low current densities ($\sim 15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) and low fill factors ($\sim 45\%$).

The frequent replacement of the sources and the optimization of layer thickness, O₂ concentration during the depositions and formation of the back contact, will probably lead to cells with higher efficiencies.

1 INTRODUÇÃO

1.1 TEMA

Deposição de filmes finos de sulfeto de cádmio (CdS), telureto de cádmio (CdTe) e telureto de zinco (ZnTe), tratamento térmico em presença de vapor de cloreto de cádmio (CdCl₂) da camada de CdTe, para produção contínua de células solares, sem quebra de vácuo, através da técnica de sublimação em espaço reduzido (CSS).

1.2 POSICIONAMENTO DO TRABALHO E MOTIVAÇÃO

No final de 2009 líderes do mundo inteiro, não apenas das nações desenvolvidas, mas também das em desenvolvimento e das subdesenvolvidas, se reuniram na Cúpula sobre Mudança Climática (United Nations Climate Change Conference / 15th Conference of the Parties - COP15), que ocorreu em Copenhague, Dinamarca, para discutir um acordo de metas para redução das emissão de gases que dão origem ao efeito estufa. A preocupação com o futuro do ambiente do planeta atualmente é um dos assuntos mais discutidos nos mais diversos âmbitos, desde domésticos até internacionais.

Desde o advento da era moderna, em especial após a segunda Revolução Industrial, a palavra de ordem da grande maioria das nações foi a busca pelo crescimento, sem que fosse dada a importância devida à forma de se atingir tal meta. Uma das consequências desse crescimento econômico/industrial desordenado nesses mais de 150 anos foi a emissão de gases de efeito estufa, como o CO₂, resultantes da queima de combustíveis fósseis, em níveis tais que o aquecimento global se tornou um fato e não mera conjectura. Com vistas a tentar diminuir os efeitos nefastos ao clima do planeta devido à ação humana, além de apresentar soluções às diminuições futuras das reservas desses combustíveis, nos últimos anos o conceito de desenvolvimento sustentável se tornou presente nas reuniões e acordos entre países, dos quais o Protocolo de Kioto, de 1997, é um marco. Conforme um dos artigos do senador GABEIRA (2008), um dos pontos levantados neste Protocolo é o da “pesquisa, promoção,

desenvolvimento e aumento do uso de formas novas e renováveis de energia. Tudo isso mostra uma tendência para a pesquisa e a substituição das fontes de energias não-renováveis por energias renováveis e limpas.

Diversos cenários futuros de participação das diversas fontes de energia, baseados em projeções de taxas de crescimento econômico, têm sido traçados, com um crescimento relativamente modesto da participação das energias renováveis até o ano de 2030 (INTERNATIONAL ENERGY OUTLOOK, 2009). Porém previsões com cenários mais otimistas têm previsto que até o fim do século XXI pode haver uma grande mudança na matriz energética, com a parcela da energia solar superando inclusive à dos combustíveis fósseis, o que é bastante plausível com base na exigüidade destes (FIG.1.1). Em verdade, todas as previsões encontradas variam bastante de ano a ano, principalmente quando é considerada a influência da política nos diversos cenários (EPIA, 2009). O Brasil, além da energia hidráulica, apresenta um grande potencial para energias do tipo biomassa, eólica e solar, o que permitiria que se tornasse um grande exportador energético. Segundo previsão do Ministério de Minas e Energia (CIDADES SOLARES, 2007), a contribuição das fontes alternativas de energia deve saltar de 3,5% para 10% em menos de uma década. O Brasil tem investido para isso, com a criação de Programas como o ProInfa (Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia), o PRODEEM (Programa de Desenvolvimento Energético de Estados e Municípios) e o Luz para Todos. Porém, comparativamente aos países desenvolvidos, esses investimentos estão muito aquém do que poderia tornar o Brasil uma referência internacional, com exceção da área de biomassa, em que temos sido referência com o etanol e o biodiesel.

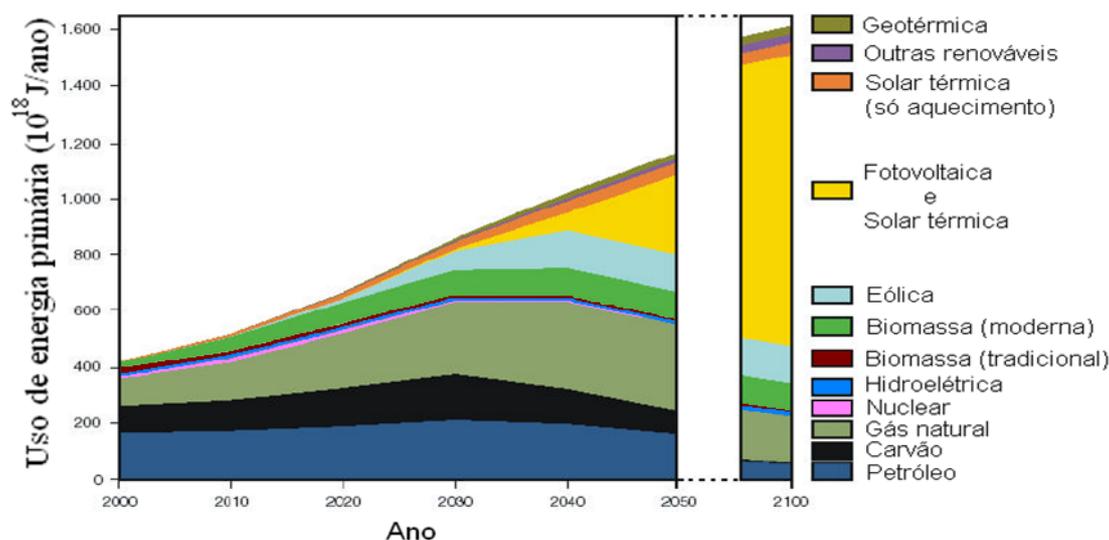


FIG.1.1 Cenário das fontes de energia no período de 2000 a 2100 (JÄGER-WALDAU, 2004).

O grande atrativo da energia solar, seja na forma baseada em aquecimento, seja no efeito fotovoltaico, além do fato de ser renovável e limpa (o que funciona como uma propaganda extremamente positiva, em razão do discurso politicamente correto), é a sua versatilidade de aplicação. No caso específico dos módulos solares fotovoltaicos, têm-se os sistemas conectados à rede elétrica pública (grid-connected), que podem ser descentralizados (casas, escolas, em sistemas integrados à edificação (Building Integrated Photovoltaic – BIP), sejam em fachadas, tetos etc.) ou centralizados (como as plantas de energia solar, por exemplo, a que está em fase final de instalação em Lieberose, Alemanha, com 700 mil módulos FS-272-277 da First Solar, em uma área de 500 mil m², capacidade de 53 MW, e uma produção de 53 GWh/ano (FIRST SOLAR, 2009)), e os fora da rede (off-grid), os quais englobam as aplicações ou comunidades isoladas e as diretas ao consumidor (PREISER, 2003). Ao longo dos anos tem-se observado um aumento do percentual de energia dos sistemas fotovoltaicos conectados à rede em relação aos fora da rede, sendo que desde 2005 os conectados superaram os fora da rede (JÄGER-WALDAU, 2009). Esse crescimento muito maior dos sistemas conectados ocorre em virtude principalmente das políticas de promoção de energias renováveis, como as de subsídios e de tarifa-prêmio (feed-in tariff), aplicadas aos sistemas descentralizados e centralizados, em países da Europa, principalmente Alemanha e Espanha, nos EUA, Japão e outros. Nas FIGs. 1.2 e 1.3 podem ser observadas a produção mundial de módulos fotovoltaicos de 1990 a 2008 e as instalações anuais desde 2000. Percebe-se que a China se tornou o maior produtor de módulos e a Espanha, o maior mercado de fotovoltaicos, tudo isso nos últimos três anos.

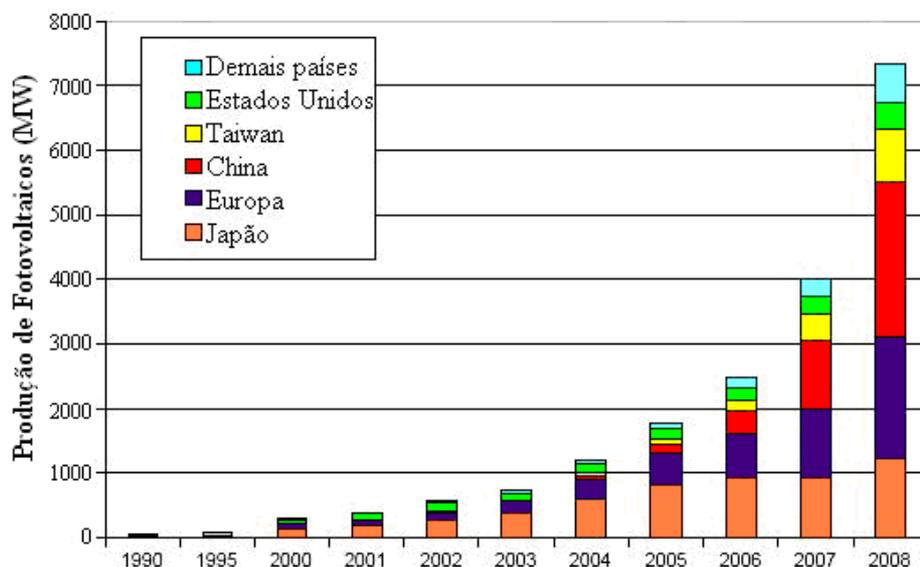


FIG.1.2 Produção mundial de módulos fotovoltaicos de 1990 a 2008 (JÄGER-WALDAU, 2009).

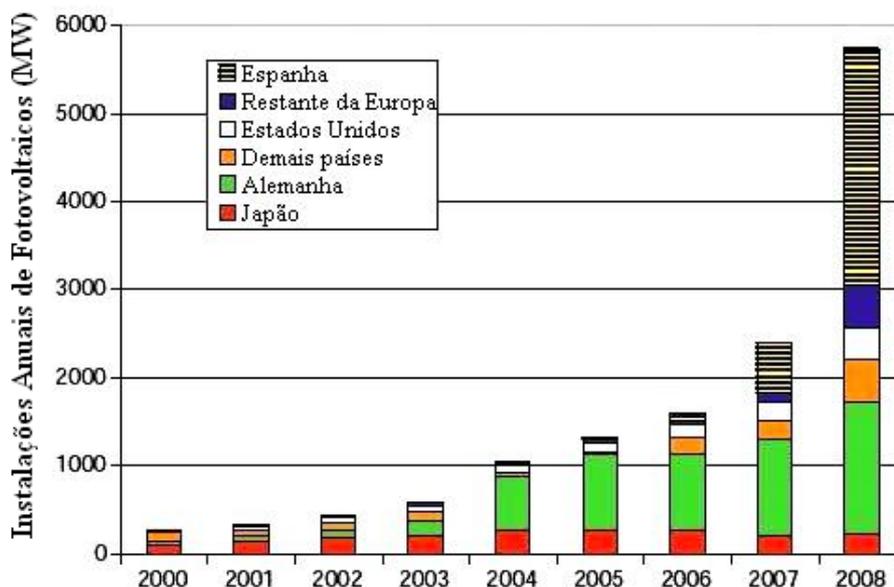


FIG.1.3 Instalações anuais de módulos desde 2000 (JÄGER-WALDAU, 2009).

Olhando especificamente para o âmbito militar, o uso de módulos fotovoltaicos pode suprir as deficiências de energia em Pelotões de Fronteira, que apresentam características de unidades isoladas, além da possibilidade do uso de módulos em campo, individualmente ou coletivamente em barracas. Na FIG.1.4 são mostrados alguns módulos e exemplos de aplicações. Uma das áreas recentes de demanda e pesquisa é a de módulos flexíveis, que possam ser integrados a qualquer estrutura, desde roupas, prédios, até aplicações espaciais. Uma necessidade comum neste caso é, além da flexibilidade, a pequena massa dos módulos, o que faz com que a figura de mérito a ser perseguida seja uma alta razão potência/massa (kW/kg).

Com relação à tecnologia dos fotovoltaicos, há diversos tipos de módulos, os quais podem ser agrupados, conforme GREEN (2002), em: 1ª geração, constituídos de silício, monocristalino (mc-Si) ou policristalino (pc-Si); 2ª geração, baseados em filmes finos, que podem ser de CdTe, disseleneto/sulfeto de cobre, índio, gálio (CIGSS – $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2-y}\text{S}_y$), silício amorfo ou microcristalino (a-Si, $\mu\text{-Si}$); e 3ª geração, constituídos de multi-junções (tandem) ou de novos dispositivos de geração fotovoltaica que não se baseiam em junções p-n, como células fotoeletroquímicas (dye-sensitized solar cell – DSSC -, também chamadas de células de Grätzel), de polímeros e nanocristalinas.



FIG.1.4 (a) Módulo de CdTe FS-277, com $1,2 \times 0,6 \text{ m}^2$, 12 kg, 77,5 W de potência nominal, 69,9 V de tensão e 1,11 A de corrente em potência máxima (FIRST SOLAR, 2009); (b) planta solar em Lieberose, Alemanha, com capacidade de 53 MW, com 700 mil módulos da FS-272-277 (FIRST SOLAR, 2009); (c) BIP de 2 MW, com 33 mil e 700 módulos de CdTe no teto de um depósito, na Califórnia, EUA (FIRST SOLAR, 2009); (d) protótipo de jaqueta com células integradas de silício amorfo com uma potência de 2,5 W (SCHUBERT e WERNER, 2006); (e) módulo flexível de CIGS para emprego em campo, de 48 W (GLOBAL SOLAR, 2009).

Atualmente, são os módulos de silício (1ª geração) que dominam o mercado. Porém, já a curto e médio prazo, a participação dos módulos de 2ª geração deve apresentar um crescimento expressivo, chegando próximo a 30-40% da capacidade produtiva em 2012. Na FIG.1.5 são apresentadas as produções mais recentes e as capacidades produtivas a curto e médio prazos para diferentes tecnologias. Esse aumento da participação na capacidade produtiva dos módulos de 2ª geração se deve aos baixos custos que podem ser (e já são) obtidos comercialmente pelas tecnologias associadas aos módulos de filmes finos. Uma das razões da dificuldade em se diminuir os custos associados aos módulos de silício da 1ª geração é o fato que esse material apresenta como propriedade intrínseca a transição indireta entre bandas de energia, o que resulta em um baixo coeficiente de absorção quando comparado a um material de transição direta, como o CdTe e o CIGSS. Para absorver cerca de 90% da radiação solar, é necessário apenas 1 μm de CdTe, em relação aos 100 μm de silício, o que representa um menor consumo de matéria-prima para a fabricação de módulos de filmes finos, e conseqüentemente, um menor custo final. Na FIG. 1.6 podem-se ver os campos de eficiências teóricas e projeções de custo para fotovoltaicos das 1ª, 2ª e 3ª gerações.

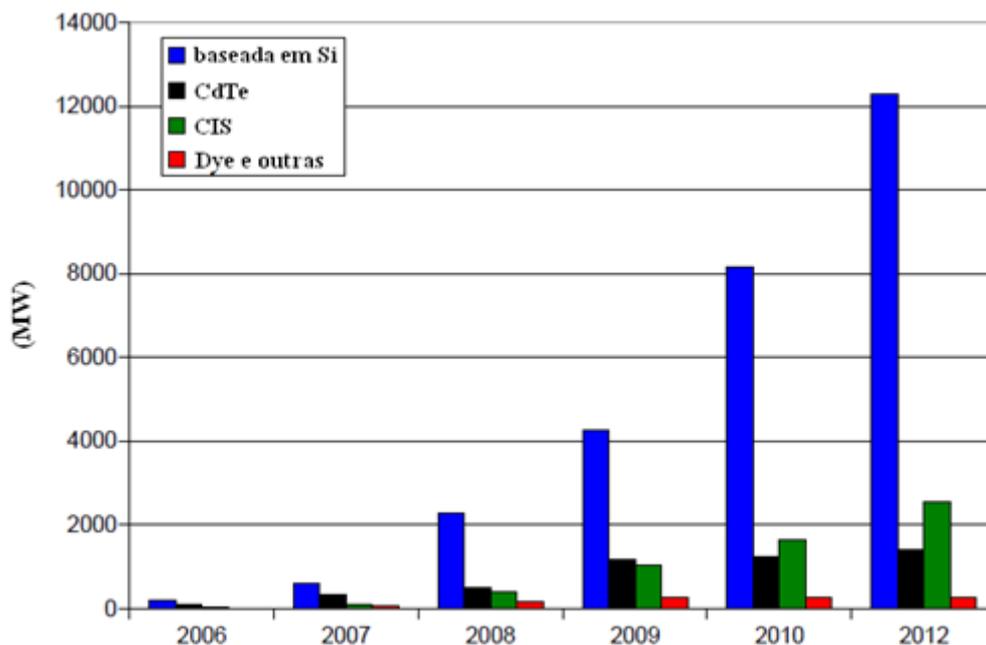


FIG.1.5 Produções e capacidades de produção anunciadas por tecnologia (JÄGER-WALDAU, 2008).

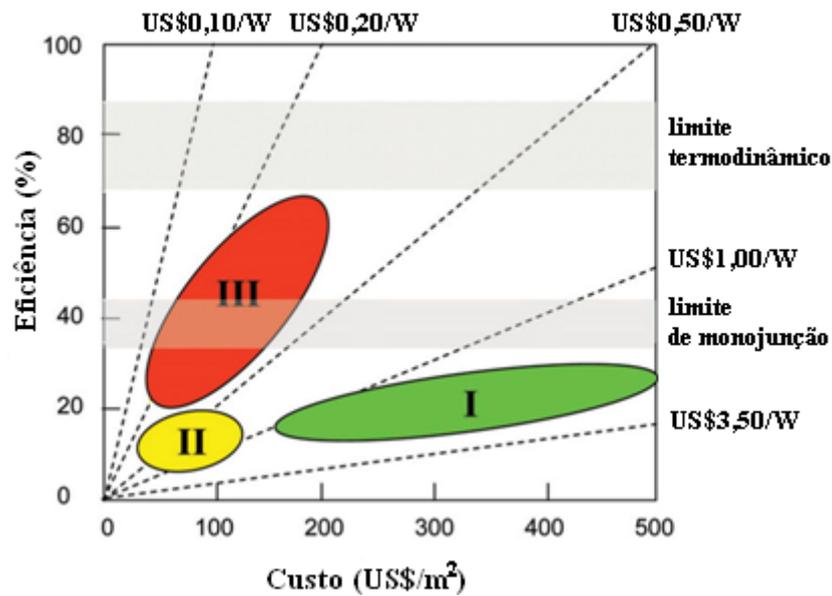


FIG.1.6 Eficiências e projecções de custo para fotovoltaicos das 1ª (I), 2ª (II) e 3ª (III) gerações (wafer, filmes finos e filmes finos avançados, respectivamente) (CONIBEER, 2007).

Porém, mesmo com os módulos de filmes finos, os custos da energia elétrica ainda estão muito altos comparados com as fontes convencionais de energia. Para diminuir os custos dos módulos deve-se atuar em três frentes: (i) aumento da eficiência por unidade de área de módulo (W_p/m^2), (ii) diminuição do custo de fabricação por unidade de área ($\$/m^2$) e (iii) aumento do volume de produção, como mostram as curvas de experiência (FIG.1.7).

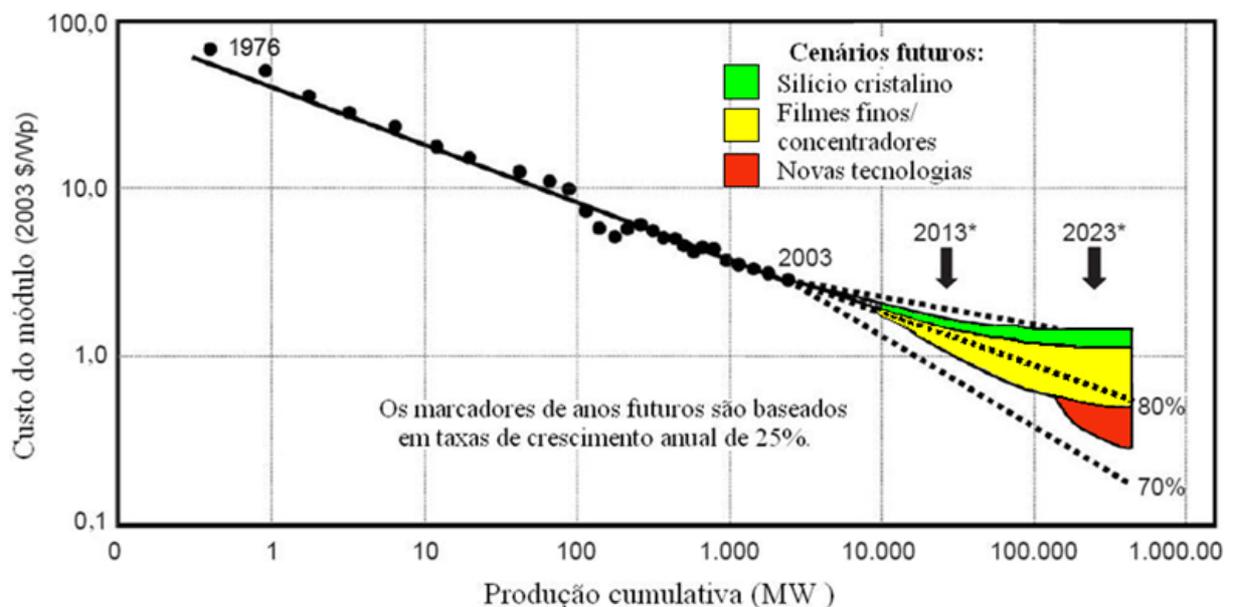


FIG.1.7 Curvas de experiência para produção de módulos fotovoltaicos (SUREK, 2005).

O custo do módulo ($\$/W_p$) é calculado através da divisão entre o custo de produção ($\$/m^2$) e a potência (W_p/m^2). O valor a ser atingido para que a eletricidade gerada por sistemas fotovoltaicos seja competitiva com a das fontes convencionais é de aproximadamente $\$0,30/W_p$, que pode ser obtido com uma eficiência de módulo de 15% e um custo de fabricação de $\$50/m^2$ (CURTRIGHT et al., 2008; ZWEIBEL, 2000).

Um outro ponto importante de motivação para pesquisa e produção de módulos de CdTe é o seu relativamente baixo tempo de retorno de energia (energy pay-back time), que é o tempo requerido até que o módulo devolva na forma de produção o que foi gasto em termos de energia na sua fabricação, como se pode observar na TAB.1.1.

TAB.1.1 Estimativas de tempo de retorno de energia para diferentes tipos de módulos solares, considerando uma produção de 100 MW/ano (KATO et al., 2001).

MATERIAL	TEMPO DE RETORNO (ANOS)
CdTe	1,1
a-Si	1,1
pc-Si	1,6

Nos anos de 2008 e 2009, entre os dez maiores fabricantes mundiais de módulos solares, figurou a empresa First Solar Inc., que trabalha com a tecnologia de módulos de CdTe/CdS, e que, apesar de ser uma empresa norte-americana, tem fábricas na Malásia, Alemanha, França, além dos EUA (JÄGER-WALDAU, 2009). É, dentre os maiores produtores, a empresa que apresentou o menor custo de fabricação, US\$0,87/W em 2009, e uma meta de custo de US\$0,70/W para 2012, tendo atingido uma produção de 1,15 GW em 2009, com módulos cuja eficiência média está em 10,9% (2009), mas para 2012 é esperado um aumento para 12-13% (ULLAL, 2009). A tecnologia de deposição das camadas semicondutoras utilizada pela First Solar é baseada em um processo modificado da técnica CSS, chamado deposição por transporte de vapor (VTD), porém outras empresas que trabalham com CdTe utilizam o processo original.

O sucesso atingido pela First Solar desde 2007 provavelmente foi o grande estímulo para o surgimento de diversas fabricantes de módulos de CdTe, principalmente nos EUA, algumas já produzindo, outras em fase de instalação: Primestar Solar (subsidiária da GE), Abound Solar, Calyxo (subsidiária da Q-Cells), Canrom, Ascentool, Nuvo Solar Energy, Zia Watt Solar, Solexant, Sunovia Energy, W&K Solar, Bloo Solar, EPIR Tech, Xunlight 26, Van

Guard e SunPrint (ULLAL, 2009). Porém, há a presença de fabricantes que trabalham com CdTe em outros países, como a Antec Solar Internacional AG (Alemanha) e a Arendi (Itália).

Contudo, antes desse rápido crescimento, houve um período de muita dúvida em relação aos módulos de CdTe. Outros fabricantes, como Golden Photon Inc.(EUA), BP Solar (GB) e Matsushita Corp. (Japão), pararam com a produção de módulos de CdTe, antes de 2004 (DIEHL et al., 2005), em parte devido ao problema de propaganda negativa associada a dispositivos contendo cádmio (Cd), um metal pesado e tóxico. Mas vários estudos já mostraram que tanto a produção quanto o uso dos módulos de CdTe representam riscos mínimos, desde que haja os devidos cuidados. Conforme FTHENAKIS (2003), os compostos CdTe, CdS e CdCl₂ são potenciais cancerígenos, além do elemento Cd ser um metal pesado, de efeito cumulativo no organismo. Para que haja qualquer risco à saúde, estes materiais teriam que ser ingeridos ou inalados, para aumentar sua absorção pelo organismo. Assim, cuidados especiais devem ser tomados, com o uso de equipamentos de proteção individual, seja em industriais ou laboratórios em que se manuseiam esses materiais. Porém, os módulos prontos apresentam risco praticamente zero, desde que os compostos de Cd estão incorporados entre duas placas de vidro. Por exemplo, em caso de incêndio, esses materiais seriam encapsulados pelo vidro fundido, além do que, a pressão atmosférica impediria o escape de vapores dos compostos de Cd. Outros pontos que mostram que o uso de compostos de Cd em módulos fotovoltaicos é vantajoso e praticável são (FTHENAKIS, 2004; FTHENAKIS e ZWEIBEL, 2003): (i) os módulos que estejam fora de serviço podem ser perfeitamente reciclados; (ii) Cd e Te são subprodutos da metalurgia primária de cobre (Cu), zinco (Zn), chumbo (Pb) e ouro (Au), sendo que menos de 3% da produção mundial de Cd seria necessário para uma geração de 1GW/ano; (iii) a produção de módulos constitui uma forma segura de uso deste perigoso subproduto, em contraste com outras aplicações de Cd, como nas baterias de Ni-Cd; (iv) para produção de 1GWh através da queima de carvão mineral em termoeletricas, há a emissão de 2 g de Cd, 1000 t of CO₂, 8 t de SO₂, 3 t de NO_x e 0,4 t de particulados, os quais são evitados quando parte desta energia elétrica é produzida através de módulos fotovoltaicos.

Outro problema levantado é o da escassez de Te. Caso fosse mantida uma produção desse elemento constante e igual a de 2002, a capacidade produtiva de fotovoltaicos por ano estaria limitada a no máximo 2GW/ano (JÄGER-WALDAU, 2008). Entretanto, é de se esperar que, com o aumento da demanda de Te para a produção de módulos, haja um aumento da produção

desse material, que atualmente apresenta poucas aplicações e conseqüentemente pouca demanda/oferta.

No que concerne à diminuição de custo de fabricação é lugar-comum que todas as etapas de produção de um módulo sejam realizadas através de uma mesma técnica de fabricação. Processos de fabricação que incluam etapas “secas” seguidas por “úmidas”, além de ciclos de aquecimento/resfriamento, diminuem a taxa de produção, o que aumenta o custo. Recentemente tem havido uma tendência para implementação de processos apenas “secos”, tanto em escala industrial quanto laboratorial, o que pode ser explicado por dois fatores: (i) aumento da produtividade: por exemplo, para deposição da camada de CdS, o processo por deposição por banho químico consome cerca de 40 min, enquanto que por CSS, o tempo é de cerca de 10 min; (ii) processos úmidos geram grandes volumes de rejeitos líquidos, o que é um inconveniente para um produto do qual é dito ser ecologicamente correto. Portanto, a diminuição de custos e aumento da produtividade passa pela substituição do processamento “úmido” por um completamente a “seco”, como CSS ou pulverização catódica (WU, 2004; COMPAAN ET AL., 2004).

Alguns grupos de pesquisa têm estudado a deposição de camadas, CdS e CdTe, além do tratamento de ativação na presença de CdCl₂, em sistemas contínuos (em linha), com vistas a um futuro escalonamento para a indústria e, portanto, buscando-se uma diminuição de custos. Na FIG.1.8 é mostrado um sistema para deposição contínua de CdS, CdTe e tratamento com CdCl₂ para pesquisas, e que permite caracterizações *in situ* do tipo XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) e UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) (LUSCHITZ et al., 2009, FRITSCHÉ et al., 2005; SPÄTH et al., 2004), enquanto que na FIG.1.9 é mostrado um esquema de um sistema piloto construído para produção em linha de células de CdTe, com um tempo de ciclo de 2 min, i.e., o tempo de produção de cada célula (SAMPATH et al., 2002; BARTH et al., 2002) da AVA Solar (atual Abound Solar). Em ambos os casos, o processo de deposição utilizado é CSS para deposição de CdS e CdTe e para o tratamento na presença de CdCl₂.

A respeito do processo CSS, é uma técnica de deposição de filmes finos em que a fonte de sublimação e o substrato estão separados por distâncias da ordem de milímetros e a pressão do sistema está na faixa do médio a baixo vácuo, o que torna o transporte de moléculas da fonte de material para o substrato limitado por difusão. Assim, as moléculas da fonte se difundem através das moléculas dos gases do ambiente de deposição em direção ao substrato, onde se condensam. Este processo difere dos demais processos de deposição física a vapor (PVD), pois em tais técnicas de PVD a distância fonte-substrato é da ordem de centímetros e a

pressão do sistema está na faixa do alto vácuo, o que resulta na evaporação livre das moléculas da fonte para o substrato. Devido às relativamente altas pressões no sistema de deposição por CSS, as quais dificultam a re-evaporação das moléculas do filme condensado, aumentando a aderência deste, a temperatura do substrato é alta o suficiente para permitir a recristalização dos filmes depositados.



FIG.1.8 Sistema DAISY-SOL (Darmstadt Integrated System for Solar energy research): o substrato de vidro/ITO/SnO₂ é inserido para dentro do sistema de vácuo através da câmara de carregamento e, a seguir, são realizadas as deposições por CSS de CdS e CdTe, a ativação por CdCl₂ e a formação do contato traseiro, em câmaras separadas, conectadas a um sistema de manipulação de amostra (FRITSCHÉ et al., 2005; SPÄTH et al., 2004).

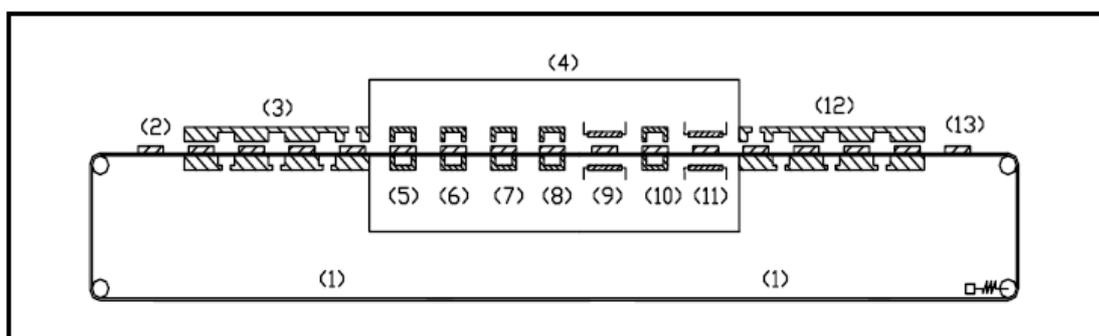


FIG.1.9 Esquema de um sistema piloto para fabricação de sub-módulos de CdTe: (1) transporte por correia, (2) substrato de vidro, (3) selagem ar/vácuo/ar (AVA), (4) câmara de vácuo, (5) aquecimento do módulo, (6) deposição de CdS, (7) deposição de CdTe, (8) deposição de CdCl₂ e tratamento térmico, (9) Recozimento com CdCl₂ e retirada, (10) formação do contato traseiro, (11) recozimento do contato, (12) selagem AVA, (13) célula completa (SAMPATH et al., 2002; BARTH et al., 2002).

As principais vantagens da técnica CSS são:

- a) não requer equipamento elaborado, em função de ser executada em pressões de baixo vácuo e em temperaturas não muito altas, comparado com as temperaturas de fusão;
- b) altas taxas de deposição, devido principalmente à pequena distância entre o substrato e a fonte;
- c) grandes tamanhos de grão dos filmes em relação às outras técnicas, devido às temperaturas de substrato envolvidas, normalmente acima de 450°C;
- d) é relativamente limpa e com alta taxa de utilização do material da fonte, pois a sublimação e a deposição ocorrem em um espaço pequeno e semifechado;
- e) é reprodutível e adequada para o processamento contínuo em escala industrial.

As células e os módulos solares de filme fino de CdTe obtidos por CSS são adequados às aplicações terrestres, devido ao baixo custo associado e à alta produtividade da técnica. A estas se acrescentam as vantagens intrínsecas aos módulos fotovoltaicos em geral, i.e., energia limpa, silenciosa e confiável. Os módulos podem evitar a emissão de ~16000 kg de CO₂ / m² durante uma vida útil de mais de 25 anos (FIRST SOLAR, 2009; BONNET, 2000).

Os sistemas de deposição por CSS são, em geral, fabricados sob encomenda ou nos próprios laboratórios e indústrias (home-made). No Laboratório de Filmes Finos do IME (LFF-IME) foram anteriormente construídos dois sistemas CSS: um para pesquisas nas áreas de deposição de CdTe e de CdS e de tratamento a vapor com CdCl₂ (FERNANDES, 2009; PANETTO, 2009; PINHEIRO et al., 2008; PINHEIRO et al., 2005) e outro para deposição de ZnTe (GONÇALVES, 2008). Porém, em ambos os sistemas, após cada deposição, a amostra deve ser retirada do ambiente de vácuo para que as demais etapas de fabricação da célula tenham prosseguimento, i.e., o vácuo é “quebrado”, com a possível contaminação por impurezas e oxidação das superfícies.

1.3 METODOLOGIA

Este trabalho envolveu a montagem de um sistema de sublimação em espaço reduzido em linha, onde podem ser realizadas deposições de CdS, CdTe e ZnTe, além do tratamento térmico da camada de CdTe na presença de CdCl₂.

Foram realizadas as deposições das camadas e tratamento citados, sem quebra de vácuo. Desta forma, foram comparadas as células obtidas a partir do novo sistema construído com as células produzidas a partir dos sistemas pre-existentes, seja em termos dos aspectos de tempo de fabricação das células e da eficiência das mesmas, seja em termos das características das camadas individuais. Foram também realizadas modificações em alguns parâmetros de deposição e de tratamento com o objetivo de obter melhores resultados de eficiência dos dispositivos produzidos, como variação na temperatura do substrato e presença do oxigênio durante a deposição, tanto de CdS como de CdTe.

1.4 OBJETIVOS

Construir um sistema CSS que permitisse a deposição das camadas constituintes de uma célula de CdS/CdTe sem quebra de vácuo. Posteriormente, foram comparadas as células produzidas neste sistema com as obtidas com quebra de vácuo em termos dos parâmetros característicos das curvas J-V.

1.5 ORIGINALIDADE DO PRESENTE TRABALHO

Dois pontos que não foram observados na pesquisa bibliográfica e que marcam a originalidade desta tese são:

- (i) a construção de um sistema de deposições e tratamento em linha através da movimentação por rotação do substrato e sem barreira física entre as regiões de deposição;
- (ii) deposições/tratamento iniciados com o substrato frio, o que foi possível em virtude da movimentação do substrato.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CÉLULA SOLAR FOTOVOLTAICA

Uma célula solar fotovoltaica é, em geral, uma junção entre dois semicondutores p-n cuja função é absorver os fótons que atingem sua superfície e transformá-los em corrente elétrica (FAHRENBRUCH e BUBE, 1983). Isso é possível desde que a energia do fóton ($h\nu$) seja igual ou maior que a diferença de energia entre as bandas de valência e condução (energia de banda proibida ou bandgap = E_g), o que resulta na foto-geração de um par elétron-buraco. O excesso de energia ($h\nu - E_g$) é perdido por termalização dos elétrons. Caso $h\nu < E_g$, o fóton não será absorvido, não contribuindo com a foto-corrente. Somente estas duas situações já limitam teoricamente a eficiência de conversão energia solar-energia elétrica em aproximadamente 44% (GREEN, 2002).

Com a diminuição de E_g há um aumento da foto-corrente, pois há um aumento da energia total absorvida. Porém a energia transferida ao par elétron-buraco aumenta com E_g . Portanto, há um E_g ótimo, o qual resulta em uma máxima potência foto-gerada devido à potência incidente da luz, i.e., uma máxima eficiência. Como a radiação do Sol que não é absorvida pelas camadas atmosféricas da Terra é, em sua grande parte, a luz visível, o que importa são os fótons com comprimento de onda do visível até o infravermelho próximo, isto é, cerca de 390 até 1100 nm ou, em termos de energia, de 1,1 a 3,1 eV. O valor de E_g que resulta teoricamente na máxima eficiência está na faixa de 1,4-1,5 eV (FAHRENBRUCH e BUBE, 1983; LOFERSKI, 1956), como pode ser observado na FIG.2.1. Diversos materiais apresentam uma energia de banda proibida dentro da faixa da radiação solar que atinge a Terra, como Si, GaAs, InP, CdTe, $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, entre outros. Os materiais GaAs e InP, devido aos seus altos custos como matéria-prima, prestam-se apenas para células fotovoltaicas espaciais, enquanto os demais, para células com aplicações terrestres. Na FIG.2.1 são mostradas, além das eficiências teóricas máximas em função do E_g , as eficiências máximas atingidas em laboratório para cada tipo de material, mostrando o espaço que existe ainda para pesquisa.

Outros processos de perda (FIG.2.2), como queda de tensão elétrica (a partir daqui, denominada apenas tensão) na junção, queda de tensão no contato e recombinação de pares

elétron-buraco, diminuem ainda mais o limite de eficiência de uma célula otimizada a até 31% (GREEN, 2002; SHOCKLEY e QUEISSER, 1961).

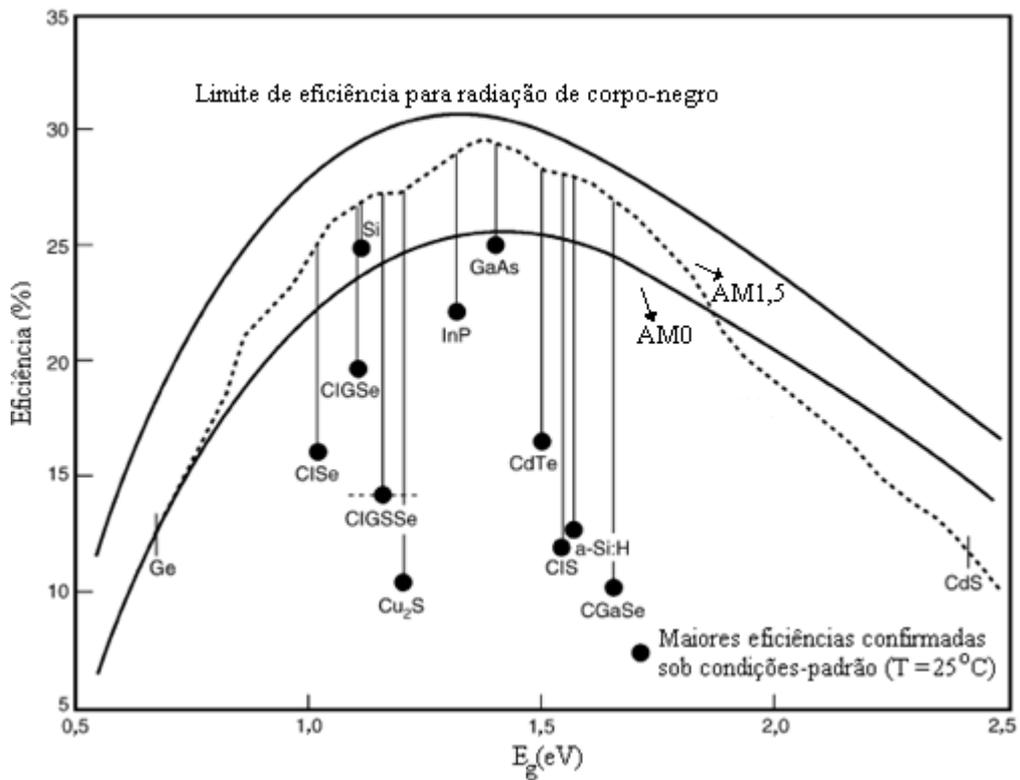


FIG. 2.1 Hiato entre as eficiências das melhores células em laboratório e as eficiências máximas para diversas tecnologias de células solares (KAZMERSKI, 2006).

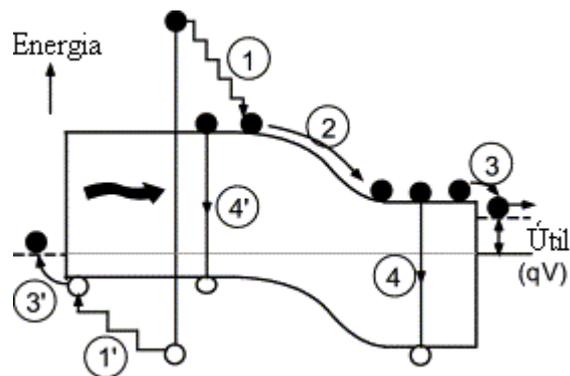


FIG.2.2 Processos de perda em uma célula solar padrão: (1 e 1') por termalização; (2) e (3 e 3') queda de tensão na junção e no contato; (4 e 4') por recombinação (GREEN, 2002).

Para entender melhor o funcionamento de uma célula solar é importante partir dos conceitos fundamentais de uma junção p-n, desde o estabelecimento de uma região de

depleção (ou de carga espacial), com densidade de aceitadores e doadores ionizados iguais a N_A e N_D , devido à difusão (FIG.2.3). A partir daí, estabelece-se um equilíbrio entre as correntes de difusão de portadores e de arraste devido ao campo elétrico formado na região de depleção.

O potencial de difusão ou integrado (built-in voltage - V_{bi}) corresponde à diferença de potencial entre o lado n e o p da junção em equilíbrio. Para que haja coleção de portadores foto-gerados, a tensão aplicada V deve ser menor que V_{bi} ; portanto V_{bi} é o limite superior da tensão de circuito aberto de uma célula solar.

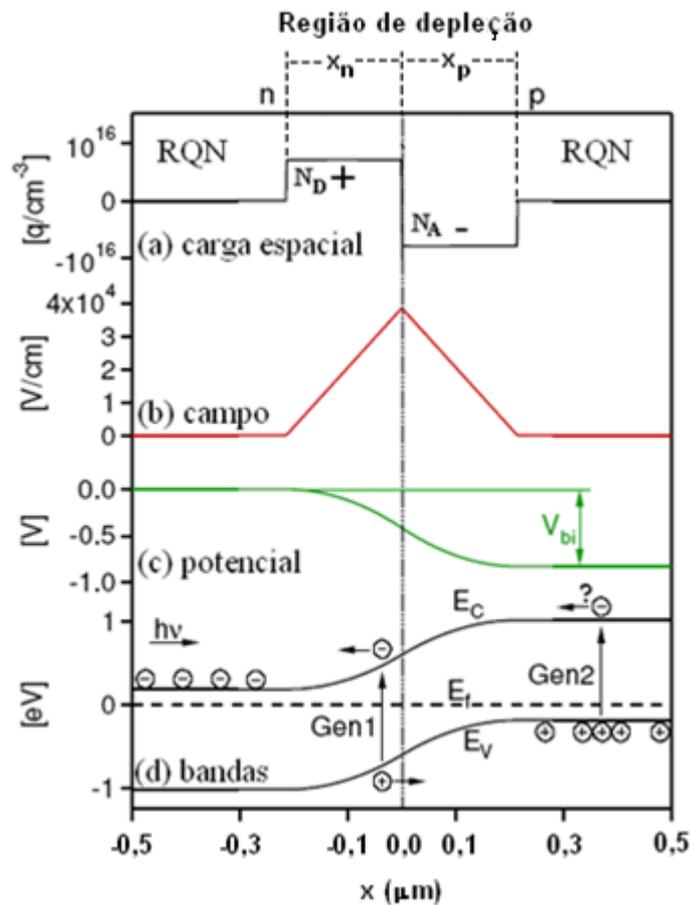


FIG.2.3 (a) Distribuição de carga espacial devido aos dopantes ionizados, com as regiões quase-neutras (RQN) e de depleção em uma junção p-n; (b) campo elétrico obtido por integração da equação de Poisson; (c) um segundo passo de integração resulta no potencial eletrostático; (d) mínimo da banda de condução E_C , máximo da banda de valência E_V e nível de Fermi em equilíbrio. São mostradas esquematicamente as gerações de um par elétron-buraco na região de depleção (Gen1) e na RQN (Gen2) (adaptado de GLOECKLER, 2005).

O potencial de difusão e a largura da região de depleção (W_d) podem ser determinados a partir das seguintes equações:

$$V_{bi} = \frac{q}{2\epsilon_s} (N_D x_n^2 + N_A x_p^2) \quad \text{EQ. 2.1}$$

$$W_d = x_p + x_n = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{q} \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right) V_{bi}} \quad \text{EQ. 2.2}$$

onde x_p e x_n são as larguras da região de carga espacial nos lados p e n, respectivamente, ϵ_s é a permissividade elétrica do semiconductor, q é a carga do elétron, N_A é a concentração de aceitadores ionizados e N_D é a concentração de doadores ionizados.

Com a incidência de luz ($h\nu \geq E_g$), há a geração de pares elétron-buraco adicionais em uma célula solar. Caso a geração ocorra na região de depleção, os portadores foto-gerados são rapidamente arrastados pelo campo elétrico (Gen1, na FIG.2.3) e, conseqüentemente, buracos atingem a RQN-p e elétrons a RQN-n, onde ambos são portadores majoritários, podendo ser coletados nos contatos elétricos. Se a geração ocorre na RQN (Gen2), p ou n, um dos portadores (elétron, na FIG.2.3), que é minoritário, deve chegar à região de depleção antes de recombinar, o que dependerá da qualidade do material (tempo de vida do portador ou distância de difusão). Baseado nisso, deve-se buscar, a partir da seleção de materiais, que a foto-geração ocorra principalmente na região de depleção, o que pode ser atingido através do uso de materiais n de alto E_g e de espessura reduzida (para minimizar a absorção e foto-geração na QNR-n) e materiais p de alto coeficiente de absorção, além do aumento na largura da região de depleção.

No escuro (sem a incidência de luz), uma célula solar ideal comporta-se como um diodo, com a equação característica de densidade de corrente-tensão (J-V) dada por:

$$J = J_o \left(e^{\frac{qV}{AkT}} - 1 \right) \quad \text{EQ. 2.3}$$

onde J_o é a densidade de corrente de saturação, A é o fator de idealidade do diodo, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

No claro (sob iluminação), devido à densidade de corrente foto-gerada (J_L), a equação fica como:

$$J = J_o \left(e^{\frac{qV}{AkT}} - 1 \right) - J_L \quad \text{EQ. 2.4}$$

Os parâmetros básicos ou figuras de mérito que caracterizam uma célula solar são: a densidade de corrente de curto circuito (J_{SC} - short circuit), a tensão de circuito aberto (V_{OC} - open circuit), o fator de preenchimento (FF - fill factor) e a eficiência de conversão (η). Na

TAB.2.1 são mais bem descritos esses parâmetros e a forma de se determiná-los. Na FIG.2.4 é mostrada uma curva J-V de uma célula ideal no claro. A potência de radiação incidente (P_{inc}) dependerá do lugar, posição do sol e condições atmosféricas. É definido o termo massa de ar (air mass – AM), que é o grau de efeito da atmosfera da terra sobre a luz solar que atinge a superfície da Terra. A massa de ar é dada pela secante do ângulo entre a posição do sol e o zênite, ou seja, mede a relação entre o caminho percorrido pela luz do Sol na atmosfera e o caminho mínimo, que é quando o Sol está a pino. Os valores mais utilizados são o AM0 para aplicações espaciais, que é a situação para quando a célula for utilizada fora da atmosfera terrestre, e AM1,5 para a maioria das aplicações terrestres, que é a situação do Sol a 48,19° em relação ao zênite (KAZMERSKI, 1997). As condições-padrão terrestres utilizadas para se reportar a eficiência de uma célula solar são: AM1,5, potência incidente de 100 mW/cm² e temperatura de 25 °C.

TAB.2.1 Parâmetros para avaliação de desempenho de uma célula solar.

PARÂMETRO	SÍMBOLO	UNIDADE	DETERMINAÇÃO
Tensão de circuito aberto	V_{OC}	V	em $J = 0$
Densidade de corrente de curto-circuito	J_{SC}	mA.cm ⁻²	em $V = 0$
Densidade de potência máxima	$P_{máx}$	mW/cm ²	J·V máximo
Fator de preenchimento	FF	%	$P_{máx}/(J_{SC} \cdot V_{OC})$
Eficiência	η	%	$P_{máx}/P_{inc} = FF \cdot J_{SC} \cdot V_{OC}/P_{inc}$

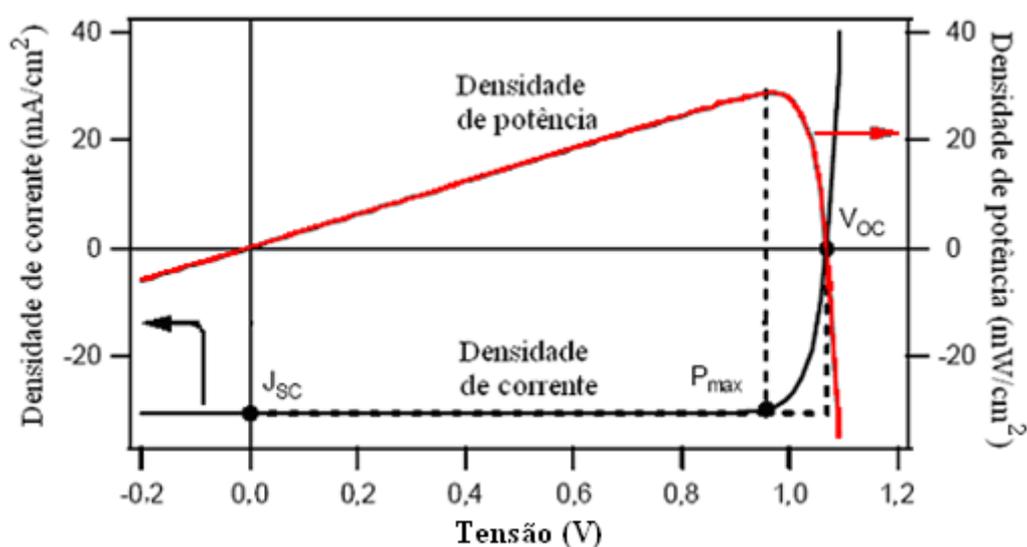


FIG.2.4 Curva J-V de uma célula solar ideal, mostrando os parâmetros básicos utilizados na avaliação do desempenho (adaptado de CORWINE, 2006).

A partir das TAB.2.1 e da EQ.2.4, têm-se:

$$V_{OC} = \frac{AkT}{q} \ln\left(\frac{J_L}{J_o} + 1\right) \quad \text{EQ. 2.5}$$

$$J_{SC} = J_L \quad \text{EQ. 2.6}$$

Porém, em células reais, há a presença de resistências em série (R_S) e em paralelo (R_P), conforme mostrado na FIG. 2.5. Nestes casos, a equação que melhor descreve a célula é:

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

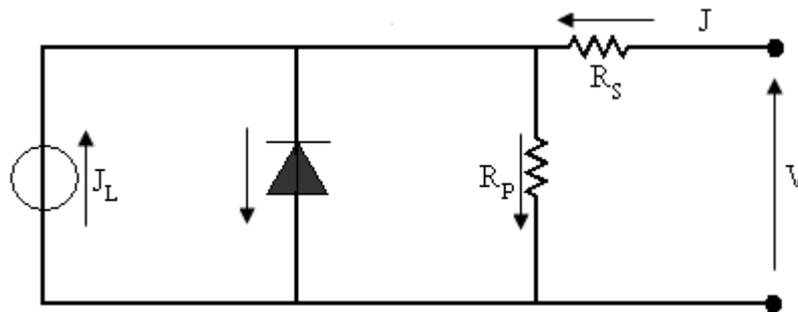


FIG. 2.5 Circuito equivalente ao de uma célula solar real.

A resistência em série é devido às resistências das camadas e interfaces que compõem a célula. Em uma célula ideal, $R_S \rightarrow 0$, porém em células reais, $R_S > 0$, em razão das presenças de óxidos e/ou camadas de alta resistência. A resistência em paralelo resulta em uma fuga de corrente por caminhos de menor resistência, o que pode levar ao curto-circuito da célula. Em uma célula ideal, $R_P \rightarrow \infty$, porém em células reais, $R_P \ll \infty$, em razão de desvios de corrente por furos ou contornos de grãos nos filmes, os quais são regiões de fácil difusão de metais, como cobre. Na FIG.2.6 são mostradas curvas J-V, onde se pode observar a influência de R_S e R_P . Valores relativamente altos de R_S afetam principalmente no sentido da diminuição da corrente na região próxima ao V_{OC} , enquanto que valores relativamente baixos de R_P resultam na diminuição de corrente na região próxima a J_{SC} . O efeito deletério de ambos, R_S e R_P não ideais, será a diminuição de FF. Portanto, a determinação dessas resistências é de grande importância no entendimento do comportamento da célula. DEMTSU (2006) e GLOECKLER (2005) descrevem métodos para determinação de R_S e R_P .

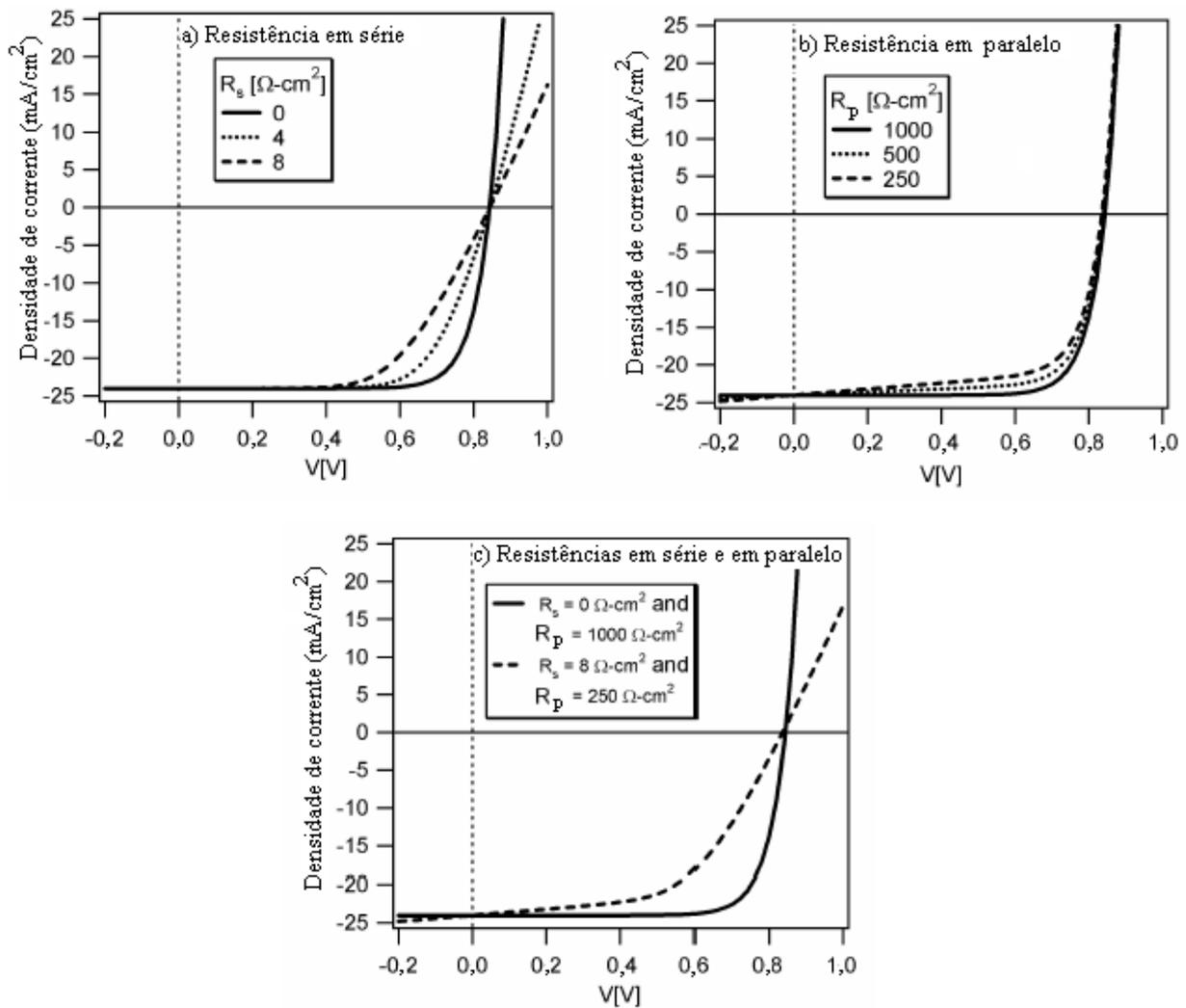


FIG.2.6 Efeito das resistências em série e em paralelo nas curvas J-V: a) resistência em série; b) resistência em paralelo; c) ambas as resistências (DEMTSU, 2006).

2.2 CÉLULA SOLAR CdS/CdTe

As células de filmes finos de CdTe têm sido pesquisadas intensivamente nos últimos vinte anos, tendo já alcançado o estágio de comercialização, com uma considerável participação do mercado fotovoltaico, em especial com a empresa First Solar. Em termos de pesquisas laboratoriais, contudo, observa-se um estacionamento da eficiência em 16,5%, obtido em 2001, bem abaixo do limite teórico de 29,7% (DE VOS et al., 1994). Na FIG.2.7 é apresentada a evolução das eficiências das principais células das três gerações, produzidas em laboratório (com pequena área), onde se pode observar que as células de filmes finos de

CIGS, com um recorde de 19,9% (REPINS et al., 2008), há quase quinze anos têm se mantido à frente das células de CdTe. Em termos de módulos comerciais, os de CdTe têm, em geral, eficiências 3-5% abaixo dos de CIGS, os quais são os principais concorrentes, juntamente com os de silício amorfo, em termos de tecnologia de módulos de filmes finos. O recorde de eficiência para um módulo (grande área) de CdTe é de 11% (ARAMOTO et al., 2000). Em geral as eficiências dos módulos se situam na faixa de 50-65% da eficiência das melhores células de laboratório (SUREK, 2005), devido a motivos diversos, como maiores perdas resistivas em dispositivos de maior área, variações de materiais, condições menos controladas em uma linha de produção, diminuição da luz incidente na área ativa da célula devido à presença de camadas protetoras, de encapsulamento etc. (KAZMERSKI, 2006).

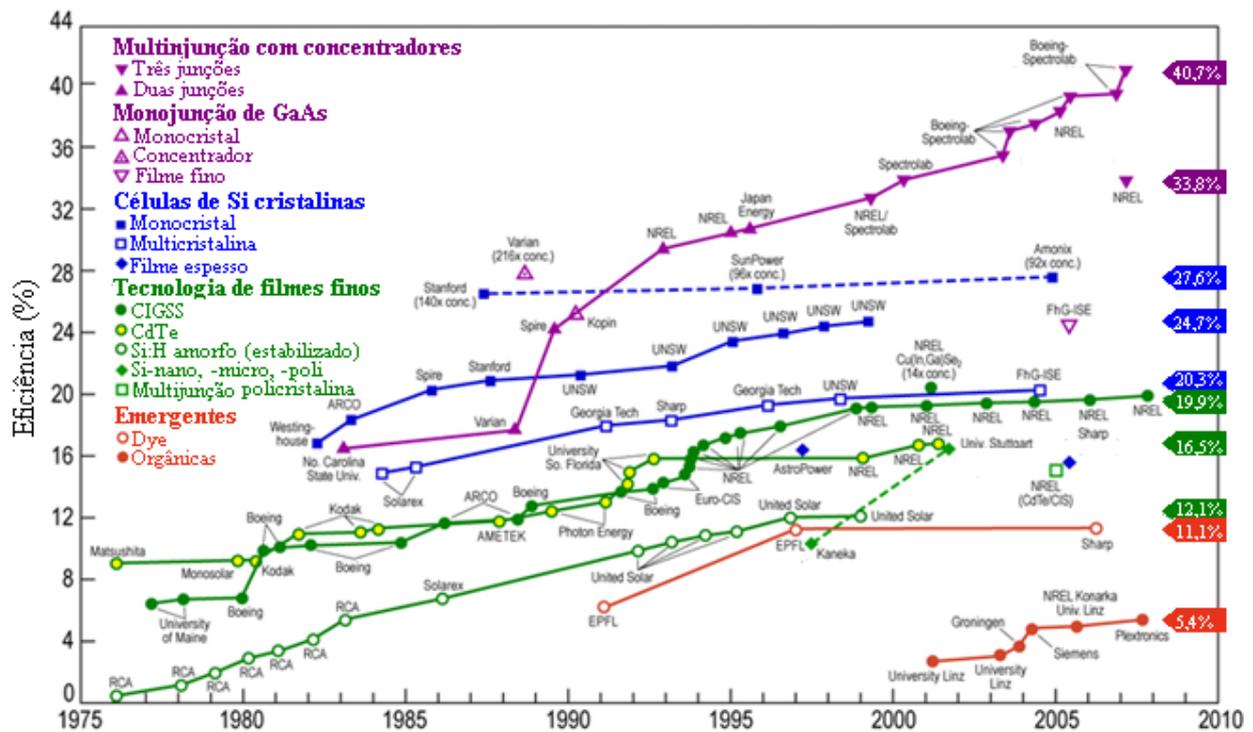


FIG. 2.7 Evolução dos recordes de eficiência das células solares (KAZMERSKI et al., 2007).

Na TAB.2.2 são mostrados os principais fatos envolvendo as células de CdTe ao longo de quase quarenta anos. Nos últimos 15 anos houve um incremento de apenas 0,7% na eficiência das células de CdTe, o que sugere que novos materiais e/ou procedimentos devam ser experimentados para se buscar uma maior aproximação em relação ao limite teórico de eficiência para o CdTe. Um ponto que é interessante relatar foi a divulgação da obtenção de uma eficiência de cerca de 18% por DHARMADASA et al. (2002), com V_{OC} acima de 600 mV,

FF de cerca de 60% e J_{SC} superior a 60 mA.cm^{-2} . Porém tal eficiência recorde não foi ratificada por outros centros referenciais de pesquisa, por exemplo o NREL (National Renewable Energy Laboratory, EUA), como costuma ocorrer de praxe para valores altos de eficiência. Tal trabalho recebeu inclusive críticas de EMERY (2002), no mesmo veículo de publicação, pois este pesquisador cita que o máximo de densidade de corrente possível com uma célula de CdTe é de 30 mA.cm^{-2} , o que levou a conclusão deste de que houve erros de medidas, possivelmente devido a áreas de células muito pequenas.

TAB.2.2 Resumo histórico das células de CdTe.

ANO	REALIZAÇÃO	RESPONSÁVEIS
1966	Estrutura p-Cu _{2-x} Te/n-CdTe/n-CdTe, com filmes evaporados. $\eta = 6\%$	CUSANO - GE
1969	Estrutura SnO ₂ /n-CdS/p-CdTe pela primeira vez. $\eta = 2\%$	ADIROVICH et al.
1972	Estrutura n-CdS/p-CdTe. $\eta = 6\%$	BONNET e RABENHORST
1980	Uso da técnica CSS e presença de O ₂ na deposição dos filmes de CdS e CdTe. $\eta = 8,9\%$, $V_{OC} = 710,0 \text{ mV}$, $J_{SC} = 16,50 \text{ mA.cm}^{-2}$, FF = 58,0%.	TYAN - Kodak
1987	Introdução do tratamento com CdCl ₂ dos filmes de CdTe. $\eta = 10,7\%$, $V_{OC} = 774,0 \text{ mV}$, $J_{SC} = 21,60 \text{ mA.cm}^{-2}$, FF = 64,0%, área = 2 mm^2 .	MEYERS et al. - Ametek
1992	Melhoria no processo de deposição por CBD do CdS. $\eta = 14,6\%$, $V_{OC} = 849,6 \text{ mV}$, $J_{SC} = 24,41 \text{ mA.cm}^{-2}$, FF = 70,3%, área = $1,08 \text{ cm}^2$.	CHU et al. - Univ. South Florida
1993	Deposição de camada antirefletora de MgF ₂ no lado oposto do substrato de vidro. $\eta = 15,8\%$, $V_{OC} = 842,9 \text{ mV}$, $J_{SC} = 25,09 \text{ mA.cm}^{-2}$, FF = 74,48%, área = $1,05 \text{ cm}^2$.	BRITT e FERKIDES - Univ. South Florida
1997	$\eta = 16\%$, $V_{OC} = 840,3 \text{ mV}$, $J_{SC} = 26,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, FF = 73,1%, área = $1,00 \text{ cm}^2$.	ARAMOTO et al. - Matsushita
2001	Uso de bicamada como contato transparente e condutor (Cd ₂ SnO ₄ /Zn ₂ SnO ₄). $\eta = 16,5\%$, $V_{OC} = 845,0 \text{ mV}$, $J_{SC} = 25,88 \text{ mA.cm}^{-2}$, FF = 75,51% e área = $1,03 \text{ cm}^2$.	WU et al. - NREL

A configuração da célula que detém o recorde de eficiência é mostrada na FIG.2.8. Os módulos comerciais apresentam uma configuração similar, composta de substrato/contato frontal/CdS/CdTe/contato traseiro (FIG.2.9). Na FIG.2.10 é mostrado o esquema de um módulo com integração monolítica. Como pode-se observar, o módulo é composto por diversas células conectadas em série. A divisão de uma grande área em área menores e a interconexão entre estas diminuem as perdas de potência resistiva, que são proporcionais à corrente ao quadrado, i.e., diminui-se a corrente e aumenta-se a tensão para aumentar a eficiência do módulo. Para isso devem ser feitos três riscos (scribes), como se vê no detalhe da FIG.2.10. O primeiro deve ser feito depois da deposição do contato frontal, o segundo antes da deposição do contato traseiro, e o terceiro após a deposição do contato traseiro (BOSIO et al., 2006; CHOPRA et al., 2004; ROMEO et al., 2004; BIRKMIRE e ESSER, 1997).

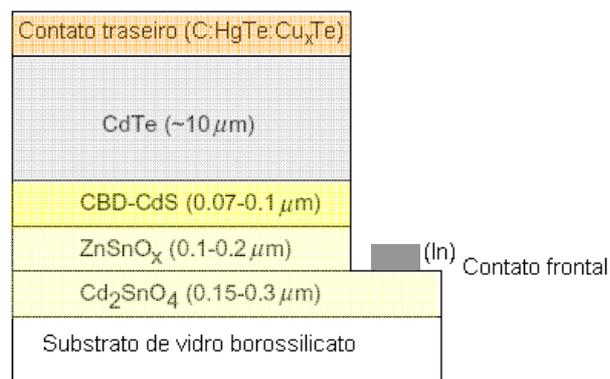


FIG. 2.8 Estrutura de dispositivo modificada CTO/ZTO/CdS/CdTe (adaptado de WU et al., 2001).

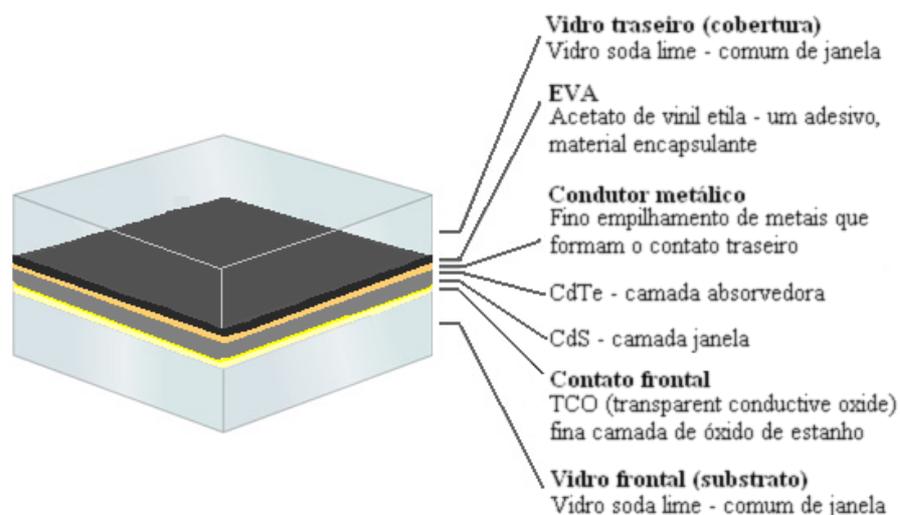


FIG. 2.9 Configuração de módulo completo de CdTe (adaptado de FIRST SOLAR, 2009).

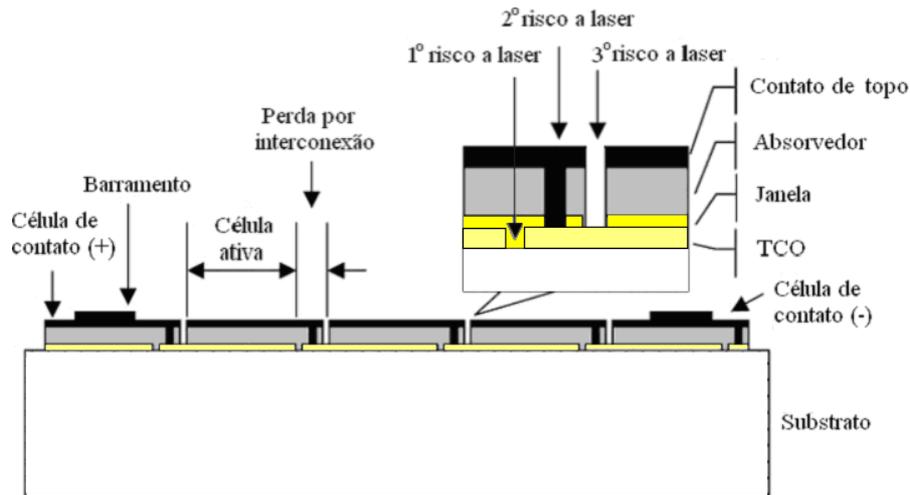


FIG.2.10 Diagrama esquemático em corte de um módulo fotovoltaico de filme fino (adaptado de CHOPRA et al., 2004).

Nas próximas seções, serão descritos em maiores detalhes os componentes de uma célula de CdTe, i.e., substrato, contato frontal, CdS, CdTe e o contato traseiro (back contact - BC). Também serão comentados os tratamentos térmicos e químicos que são rotineiramente realizados, tais como o recozimento na presença de cloreto de cádmio (CdCl_2) e o ataque nítrico-fosfórico (NP), além das interfaces e interações que ocorrem entre as citadas camadas, que terão uma grande influência na célula. Serão apresentados não só conclusões de outros autores baseadas em resultados experimentais, mas também as obtidas através de programas de simulação numérica, como o SCAPS-1D (Solar Cell Capacitance Simulator in One Dimension), AMPS-1D (Analysis of Microelectronic and Photonic Structures in One Dimension) e NSSP (Numerical Solar Cell Simulation Program). O uso desses programas tem se intensificado nos últimos anos, com o objetivo de se compreender melhor o papel dos diversos parâmetros envolvidos na produção de uma célula, os quais podem ser separadamente variados em uma simulação, algo que experimentalmente muitas vezes não é possível (BURGELMAN et al., 2004).

2.2.1 SUBSTRATO

Para escolha de um substrato, que é a base de sustentação para os filmes a serem depositados, os seguintes critérios devem ser considerados: resistência mecânica, similaridade

de coeficientes de expansão térmica com os materiais a serem depositados e inércia química. As células solares de filmes finos podem se apresentar sob duas configurações: superstrato ou substrato (CHOPRA et al., 2004). Na primeira, o elemento físico substrato deve apresentar a maior transmitância possível na faixa de comprimentos de ondas de absorção do CdTe, e as deposições serão realizadas, em resumo, na seguinte ordem (modo backwall, i.e., com a luz atravessando primeiro o semicondutor de maior gap): TCO, CdS, CdTe e BC. Dessa forma, a incidência de luz para um melhor aproveitamento ocorre através do lado do substrato. Na configuração substrato, o substrato não precisa ser transparente e, em geral, é um metal que também terá o papel de contato para o CdTe (modo backwall). O modo frontwall, isto é, com a luz atravessando primeiro o material de menor gap (CdTe), não é muito usual, pois isto aumentaria as perdas por recombinação superficial (BAUER, 1993; FAHRENBRUCH e BUBE, 1983).

Os substratos podem ser rígidos (como o vidro) ou flexíveis (filmes poliméricos, folhas metálicas), sendo que estes últimos possibilitam uma maior gama de aplicações, devido à menor massa por área, em razão de uma menor espessura, além da flexibilidade, e possibilidade de deposição sobre substrato em rolos (roll-to-roll), a qual tem por características ser contínua, de maior escoamento e compacta, possibilitando menores custos. Segundo KHRYPUNOV (2008) é possível atingir potências específicas tão altas como 2,5 kW/kg, com substrato de poliimida, o que é 100 vezes maior do que o obtido com substrato de vidro. Até o momento, não há no mercado módulos flexíveis de CdTe, apenas de silício amorfo, silício policristalino e CIGS, sendo que a fabricação de células de CdS/CdTe sobre substratos flexíveis é relativamente recente (MATHEW et al., 2004). Entretanto já foi anunciada a fabricação de módulos flexíveis de CdTe para os próximos anos (XUNLIGHT 26, 2009).

Na configuração substrato (FIG.2.11), com substratos metálicos, o melhor resultado foi com o uso de molibdênio, com uma eficiência de 7,8% (MATULIONIS et al., 2001), mas outros materiais, como aço inoxidável, níquel e cobre, também têm sido reportados. Na configuração superstrato, com substrato flexível de poliimida, a maior eficiência reportada até o momento foi de 12,4% (PERRENOUD et al., 2009), que ainda está longe do recorde para célula de filmes finos sobre substrato flexível, que pertence à célula de CIGS sobre aço inoxidável, com 17,4% (CONTRERAS et al., 1999). No caso da poliimida (FIG.2.12), foram utilizados filmes comerciais deste polímero (UpilexTM), com espessura de 10 µm, transmitância de ~75% para comprimentos de onda > 600 nm e estabilidade térmica até 450 °C, sendo que as camadas de

CdS e CdTe foram depositadas por evaporação resistiva em temperaturas de substrato de até 300 °C (PERRENOUD et al., 2009, ROMEO et al., 2006).

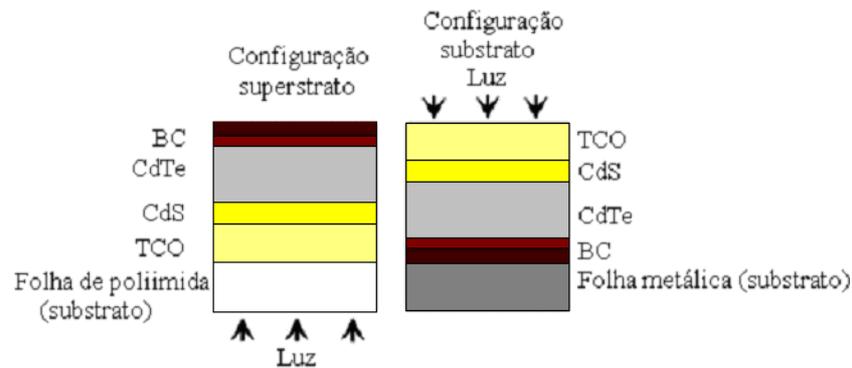


FIG.2.11 Configurações de célula superstrato e substrato, sobre folhas de poliimida e de metal, respectivamente (adaptado de ROMEO et al., 2006).



FIG.2.12 Mini-módulo de CdTe sobre poliimida (ROMEO et al., 2003).

Tanto as células de maior eficiência até o momento como os módulos comerciais de CdTe são fabricados na configuração superstrato, com o uso de substrato de vidro, do tipo borossilicato e comum (sodalime ou float glass), respectivamente. Na configuração superstrato, a etapa de fabricação do BC é a última, o que é desejável, pelo fato de esta camada ser a mais complexa para a célula de CdTe, por problemas relacionados, por exemplo, à difusão do cobre (item 2.2.6).

Como citado anteriormente, o vidro sodalime é o substrato utilizado nos módulos comerciais, devido ao seu menor custo ($\sim \$4/\text{m}^2$) comparado ao do borossilicato ($\sim \$60/\text{m}^2$). Assim muitas pesquisas têm sido conduzidas com esse material (ROMEO et al., 2004; MOUTINHO et al., 2000; RAMANATHAN et al., 1993), apesar de seu menor ponto de amolecimento e a possibilidade de difusão de impurezas, como o sódio (Na), cuja influência nos filmes depositados ainda não está clara (DHERE et al., 2005; DHERE e DHERE, 2005; BONNET e MEYERS, 1998). O recorde em células com substrato de sodalime é 15,8% (ROMEO et al., 2004), enquanto que sobre borossilicato é 16,5% (WU et al., 2001). Em termos de

diferenças de qualidade entre o vidro sodalime e o borossilicato, podem-se apresentar três pontos (os dados foram retirados de UQG OPTICS, 2009);

(i) o borossilicato apresenta uma transmitância (>90%) levemente maior que a do sodalime, resultando em maior taxa de geração de portadores e, conseqüentemente, maior J_{SC} ;

(ii) o borossilicato apresenta maiores temperaturas características (ponto de deformação = 593 °C, de recozimento = 639°C e de amolecimento = 844°C, para o 7059 da Corning) do que as do sodalime (ponto de deformação = 514 °C, de recozimento = 546 °C e de amolecimento = 726 °C), o que permite que maiores temperaturas de substrato possam ser utilizadas, como é o caso para a deposição por CSS;

(iii) o coeficiente de expansão térmica (CET) do borossilicato ($4,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) é similar ao dos materiais que serão depositados ($\text{SnO}_2 = 3,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\text{CdS} = 4,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\text{CdTe} = 5,1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, conforme KASAP e CAPPER, 2007 e FUKAWA et al., 1997), enquanto o do sodalime é cerca do dobro ($8,9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), o que pode gerar filmes com maior quantidade de defeitos estruturais, em razão das tensões térmicas residuais.

Devido ao fato de que mais de 98% da massa dos módulos é de vidro (devido à espessura na faixa de 1-3 mm), há muito interesse na substituição do atual substrato por materiais mais leves, como os filmes de poliimida (ROMEO et al., 2006).

Para melhorar as propriedades óticas do vidro, pode ser aplicada uma cobertura anti-reflexiva, como fluoreto de magnésio (MgF_2), resultando em um aumento da transmitância. A deposição da camada anti-reflexiva deve ser a última etapa de fabricação, no sentido de não degradá-la (WU et al., 2001).

2.2.2 ÓXIDO TRANSPARENTE E CONDUTIVO (TCO)

A função dos TCOs (transparent conductive oxides), nas células de CdS/CdTe, é a de agir como contato frontal, junto ao CdS. São, em geral, semicondutores degenerados do tipo n, de bandgap > 3 eV. Como requisitos fundamentais, devem ter baixa resistência elétrica (<10 Ω/\square) e alta transmitância ótica (>80%) na faixa de 400-900 nm, o que em geral é atingido com espessura acima de 250 nm, além de boa estabilidade nas temperaturas em que serão realizadas as demais etapas de fabricação da célula (~600 °C, que é a temperatura máxima de deposição por CSS, em geral). O aumento na espessura resulta em uma

diminuição da resistência de folha, mas também em uma diminuição da transmitância, o que torna necessária a otimização da espessura para cada TCO. Na TAB.2.3 são mostrados alguns dos principais TCOs utilizados em células de CdS/CdTe (BOSIO et al., 2006; FERKIDES et al., 2005; BALASUBRAMANIAN, 2004; CHOPRA et al., 2004; ROMEO et al., 2003). Em geral, todos os materiais têm sido produzidos através de pulverização catódica assistida por radiofrequência (RF sputtering) e reativa, com exceção do óxido de estanho dopado com flúor (SnO₂:F), que é depositado por muitos pesquisadores por MOCVD (deposição química a vapor de organometálico).

TAB.2.3 Características dos TCOs usados como contatos frontais nas células de CdS/CdTe.

Material	Resistividade (Ω cm)	Transmitância % (400–900 nm)
In ₂ O ₃ (INO ou IO)	$1,0 \times 10^{-1}$	≥ 80
Zn ₂ SnO ₄ (ZTO)	$1,0 \times 10^{-2}$	90
SnO ₂ (TO)	$8,0 \times 10^{-4}$	≥ 80
ZnO:Al (AZO)	$4,0 \times 10^{-4}$	≥ 80
SnO ₂ :F (FTO)	$4,0 \times 10^{-4}$	84
CdIn ₂ O ₄ (CIO)	$2,9 \times 10^{-4}$	90
In ₂ O ₃ :F (IFO)	$2,5 \times 10^{-4}$	≥ 85
In ₂ O ₃ :Sn (ITO)	$2,0 \times 10^{-4}$	≥ 85
In ₂ O ₃ :Ga (IGO)	$2,0 \times 10^{-4}$	85
Cd ₂ SnO ₄ (CTO)	$2,0 \times 10^{-4}$	≥ 90

Os dois TCOs mais comuns para aplicação em células de CdS/CdTe são o ITO e o SnO₂. A escolha entre o ITO ou o SnO₂ como contato frontal é determinada inicialmente pela temperatura de deposição do CdS e/ou CdTe. Para processos de deposição do CdS ou CdTe realizados em baixas temperaturas (como CBD e eletrodeposição), o ITO é o material geralmente escolhido, devido à sua maior transmitância óptica para uma dada resistência de folha comparada ao SnO₂. Para processos de deposição de CdS ou CdTe em maiores temperaturas (como CSS), o SnO₂ é o material escolhido, devido à sua maior estabilidade térmica (ALAMRI e BRINKMAN, 2000; BIRKMIRE e ESER, 1997). Além disso, o índio (In) presente no ITO pode difundir para o CdTe, dopando-o tipo n. Como para deposição de CdTe os filmes com melhores propriedades para células solares são obtidos por CSS, a escolha de um contato frontal mais adequado, como o SnO₂, pode se traduzir em células solares com maiores eficiências e estabilidades (AMIN et al., 2001). Duas diferentes rotas podem ser utilizadas para se atingir altos valores de condutividade elétrica e transmitância nos TCOs (BOSIO et al., 2006), pois não é possível obter essas características em óxidos intrínsecos:

desvio estequiométrico, por exemplo através da presença de vacâncias de oxigênio, e dopagem através de impurezas doadoras, como Sn, Sb, Ga, F no In_2O_3 e F no Sn_2O_3 , o que resulta em aumento da concentração de elétrons e, portanto, da condutividade do tipo n.

Uma das tendências das pesquisas mais recentes tem sido o uso de bi-camadas de TCOs, a fim de se aproveitarem as diferentes propriedades dos TCOs (FEREKIDES et al., 2005; FERKIDES et al., 2004). A primeira camada é um TCO de menor resistividade, para aumentar a coleção de corrente, e a segunda camada, mais fina, é um TCO de maior resistividade (daí o nome camada HR-high-resistivity layer ou camada buffer), para minimizar a corrente de fuga através de furos na camada de CdS (CHOPRA et al., 2004). Para o atual recorde de 16,5%, WU et al. (2001) utilizaram uma camada de 150-300 nm de Cd_2SnO_4 (estanoato de cádmio ou CTO-cadmium tin oxide), seguido da camada HR de 100-200 nm de Zn_2SnO_4 (estanoato de zinco ou ZTO - zinc tin oxide). A utilização desta bicamada resultou em uma diminuição da resistência em série e aumento do FF (até 77,34%), devido ao CTO, e em um aumento da resistência paralela, devido ao ZTO. Conforme WU et al. (2001) e WU (2007), o uso do ZTO apresentou as seguintes vantagens:

- (i) redução da probabilidade de formar junções localizadas CTO/CdTe, de qualidade inferior, com menores FF e V_{OC} , chamadas, por isso, junções fracas, as quais ocorrem quando o CdS tem sua espessura diminuída no sentido de aumentar a resposta no comprimento de onda da luz azul, i.e., aumentar J_{SC} (item 2.2.3); como o ZTO tem bandgap (3,6 eV) e resistividade próximos aos do CdS, caso haja furos no CdS, estabelece-se provavelmente uma junção localizada ZTO/CdTe, mantendo altos os valores de FF e V_{OC} (até 858 mV);
- (ii) o ZTO age como uma barreira para o ataque na formação do contato traseiro. Como o ataque, por exemplo, nítrico-fosfórico (item 2.2.6), age preferencialmente nos contornos de grão, atacando tanto o CdTe como o CdS, essa camada HR, que não é atacada, bloqueia a formação de possíveis caminhos de desvio de corrente;
- (iii) consumo de parte do CdS, através de interdifusão entre o ZTO e o CdS, formando um composto $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ de maior bandgap (FIG.2.13). Esta interdifusão pode ocorrer tanto na etapa de deposição do CdS por CSS (em altas temperaturas), assim como na etapa de tratamento térmico na presença de CdCl_2 (acima de 400°C). Assim, têm-se dois efeitos positivos: a) deslocamento do limite do comprimento de onda curto (de ~ 520 para ~ 480 nm); b) alívio da tensão na interface ZTO/CdS e, conseqüentemente, redução dos problemas de adesão (empolamento/ descolamento) dos dispositivos, os quais podem ocorrer depois do tratamento térmico com CdCl_2 .

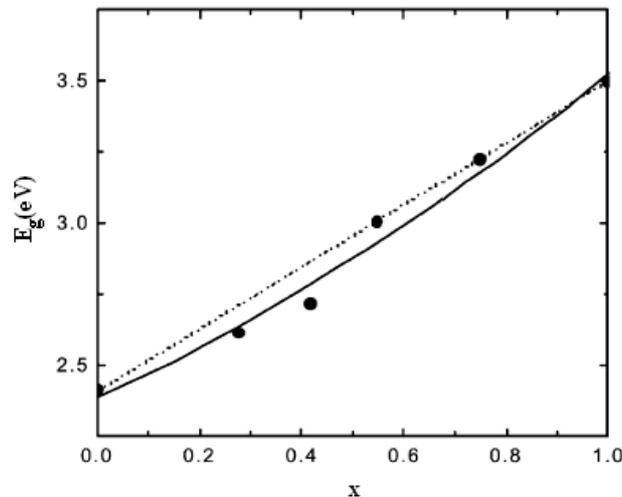


FIG.2.13 Variação do bandgap de filmes e de materiais espessos de $Zn_xCd_{1-x}S$ (linhas cheia, obtida a partir de ajuste dos pontos experimentais mostrados, e pontilhada, respectivamente) com a composição x (LEE et al., 2003).

Como consequência do uso conjunto do CTO e do ZTO, que permitiu uma redução na espessura do CdS, foi obtida a maior densidade de corrente relatada até o momento ($25,88 \text{ mA.cm}^{-2}$).

Além das melhorias já citadas, o uso de uma camada HR resulta em uma diminuição do roll-over, que é a retificação em polarização direta (item 2.2.6), nas curvas J-V das células (FEREKIDES et al., 2005; ROMEO et al., 2003), o que, por sua vez, resulta em aumento no FF.

Um dos problemas relacionados aos diversos tipos de TCO é a estabilidade e reprodutibilidade (ROMEO et al., 2004; ROMEO et al., 2003). Por exemplo, a produção de filmes de ITO, através de sputtering, pode resultar em filmes sem reprodutibilidade e/ou danificados, devido a nódulos de In e In_2O que se formam no alvo, os quais podem gerar descargas ocasionais durante a deposição (ROMEO et al., 2003; LIPPENS et al., 1998). Outro exemplo é o próprio CTO, cujo alvo é feito de uma mistura de SnO_2 e CdO, sendo este altamente higroscópico, o que se traduz em um alvo instável quimicamente. Além disso, muitos dos TCOs citados apresentam, durante um tratamento de recozimento ao ar (para melhorar as características dos filmes), na presença de Na (com o uso de vidro sodalime), formação dos compostos $CdSO_4$ e CdO, os quais devem ser eliminados. O $In_2O_3:F$ (IFO) e o $In_2O_3:Ga$ (IGO) são, segundo ROMEO et al. (2003), os que apresentam melhor estabilidade.

Por fim, o uso de TCOs texturados, com o objetivo de aumentar a absorção de luz na camada de CdTe assistida por espalhamento, foi reportado ser útil para células solares com filmes de CdTe mais finos ($<1 \mu\text{m}$), conforme AMIN et al. (2001).

2.2.3 JANELA - SULFETO DE CÁDMIO (CdS)

No processo de seleção de materiais para células fotovoltaicas, o par n da junção não deve ser o absorvedor principal da irradiação solar, devido ao menor comprimento de difusão dos buracos, os quais são os portadores de carga minoritários em um semiconductor do tipo n. Ademais, conforme anteriormente comentado (item 2.2.1), para o modo backwall, a incidência para máxima geração/coleção de portadores não deve ser primeiro através do absorvedor (semiconductor tipo p), para se diminuir a recombinação superficial. Portanto, a melhor configuração é com a luz passando primeiro através do semiconductor n e depois pelo p, o que torna necessária a utilização de um material de maior bandgap do tipo n, para que funcione como janela, além de uma espessura mínima possível e alta transmitância. Porém outros requisitos são necessários na seleção do melhor par da junção, como:

- (i) maior bandgap possível, mas mantendo uma baixa resistividade;
- (ii) afinidade eletrônica da janela (χ_{janela}) \approx afinidade eletrônica do CdTe (χ_{CdTe}). Caso $\chi_{\text{janela}} > \chi_{\text{CdTe}}$, menor o potencial de difusão (conforme pode ser deduzido a partir da FIG.2.3.c); caso contrário, forma-se um pico (spike) na banda de condução, que dificulta a condução dos portadores minoritários através da junção;
- (iii) mínimo desajuste de rede com o CdTe;
- (iv) mínima diferença entre coeficientes de expansão térmica (CET); tanto este requisito quanto o (iii) têm o objetivo de minimizar a densidade de estados de recombinação interfacial.

Na TAB.2.4 são apresentadas as propriedades de alguns dos materiais utilizados para janelas em células de CdTe, assim como as eficiências máximas obtidas experimentalmente (KASAP e CAPPER, 2007; BOSIO et al., 2006; SIVARAMAN, 2003; CONTRERAS-PUENTE et al., 2000; CHU e CHU, 1995; NAKAZAWA et al., 1987; BUBE et al., 1984; BUBE et al., 1977; FAHRENBRUCH et al., 1974). Na FIG.2.14 são mostrados os esquemas das estruturas blenda de zinco (zincblend-ZB) e wurtzita (wurtzite-WB), cúbica e hexagonal, respectivamente, comuns aos materiais do tipo II-VI.

Com base nos pontos (i) a (iv) citados, entende-se o porquê de a homojunção CdTe(n)/CdTe(p) não ser superior em relação às demais, em virtude da perda por recombinação excessivamente alta (BOSIO et al., 2006; DUROSE et al., 1999). Como se pode observar na TAB.2.4 (dados referentes à temperatura ambiente), diversos materiais já foram propostos e testados como janelas para o CdTe tipo p como absorvedor, entre os quais alguns

compostos II-VI, como ZnSe, ZnS, CdS e até mesmo alguns TCOs dos citados anteriormente, como o In_2O_3 , ITO e ZnO. Dentre todos, o CdS permanece o material comumente utilizado, tanto em pesquisas quanto na indústria, por melhor equilibrar os requisitos supracitados, apesar de um alto desajuste de rede (~9,9% entre CdTe(111) e CdS(002)). Um dado interessante a respeito da célula In_2O_3 /CdTe é o V_{OC} obtido por NAKAZAWA et al. (1987), igual a 910 mV, considerado recorde para as células de CdTe. Porém, nesta célula, os maiores valores de FF (= 74,5%) e, principalmente, de J_{SC} (= 20,1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) não são mais altos que os obtidos com as células recordes de CdS/CdTe.

TAB.2.4 Materiais utilizados como janelas em células solares com CdTe como absorvedor.

Material	E_g (ev)	Tipo	χ (ev)	Estrutura estável	Parâmetros de rede (nm)	Desajuste de rede (%)	CET ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)	η (%) máximo
CdTe	1,45	p/n	4,28	ZB	a = 0,6481	0	5,1	10,7
CdS	2,42	n	4,79	ZB	a = 0,5818	10,3	4,5	16,5
				WZ	a = 0,4137 c = 0,6749	9,9		
In_2O_3	3,60	n	4,45	Bixbita (cúbica)	a = 1,011	-	7,2	13,4
ZnO	3,40	n	4,35	WZ	a = 0,325 c = 0,5207	-	7,2	8,8
ZnSe	2,71	p/n	4,09	ZB	a = 0,5669	12,5	7,6	11
ZnS	3,68 3,91	n	3,90	ZB	a = 0,5409	15,3	-	3,8
				WZ	a = 0,3819 c = 0,6256	6,9		
CdO	2,40	n	4,50	NaCl (cúbica)	a = 0,471	-	8,3	9,1

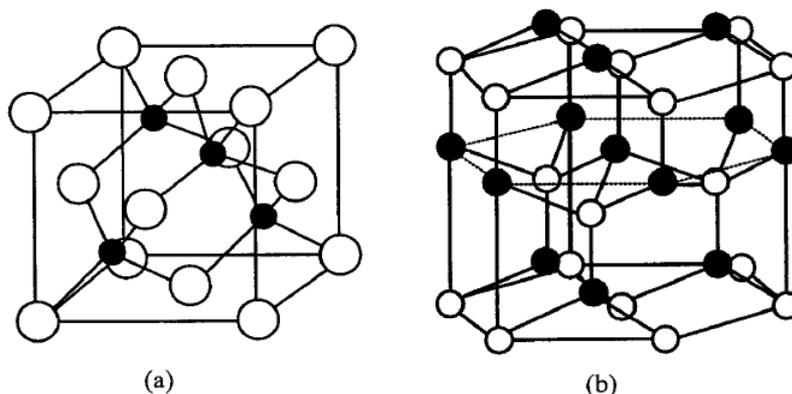


FIG.2.14 (a) Estrutura de rede do tipo blenda de zinco (ZB) e (b) rede do tipo wurtzita (WZ) (ODA, 2007).

O CdS é um material invariavelmente do tipo n, devido às vacâncias de enxofre (V_S) que se formam. Pode ser depositado por vários métodos, porém os mais utilizados são: CBD, sputtering e CSS (BOSIO et al., 2006; ROMEO et al., 2004). Em termos de recordes de eficiência das células, com CdS depositado por CBD é de 16,5% (WU et al., 2001), enquanto que por CSS é de 15,1% (FEREKIDES et al., 2000). Para a deposição de CdS por CBD, pode ser utilizada uma solução consistindo de 550 ml H_2O , 8 ml de solução de acetato de cádmio 0,033 molar (fonte de Cd), 4,7 ml de solução de acetato de amônia 1,0 molar (solução complexante ou buffer), 15 ml de solução de hidróxido de amônia 14,76 molar (para ajuste do pH ~ 9) e 8 ml de solução de tiouréia 0,067 molar (fonte de S), porém outras composições e molaridades são possíveis (FERNANDES et al., 2007; VIGIL-GALAN et al., 2005). As principais diferenças entre as técnicas CBD e CSS são:

- (i) temperatura de deposição de cerca de $90^\circ C$ por CBD, enquanto por CSS é de $\sim 500^\circ C$;
- (ii) tempo de deposição de 35-40 min por CBD, enquanto por CSS é 4-15 min.

As principais vantagens do CdS depositado por CBD são sua melhor cobertura (menor densidade de furos nos filmes), uma significativa quantidade de oxigênio nos filmes, que é importante para a minimização da interdifusão entre o CdS e o CdTe e a passivação dos contornos de grão do CdS, e um menor custo associado à técnica (devido às menores temperaturas envolvidas e da não necessidade de um sistema de vácuo), enquanto as desvantagens são uma menor produtividade (devido ao maior tempo de deposição) e os rejeitos líquidos, mas que podem ser reciclados (FTHENAKIS, 2004). Tem sido observado que filmes de CdS depositados em baixas temperaturas (como por CBD) apresentam maior probabilidade para a estrutura metaestável ZB, enquanto em altas temperaturas (como por CSS ou em tratamentos térmicos acima de $300-400^\circ C$) para a estrutura estável WZ (LEE, 2005; LOZADA-MORALES e ZELAYA-ANGELL, 2004; MOUTINHO et al., 2003; OLIVA et al., 2003; OLIVA et al., 2001; ICHIMURA et al., 1999). Neste caso, o valor correspondente ao bandgap varia com a temperatura de tratamento ou do substrato na faixa de 2,45-2,40 eV para filmes depositados por CBD e CSS com $T_{sub}=500^\circ C$, passando por um mínimo de $\sim 2,30$ eV para $T = 300^\circ C$. Esse valor mínimo pode ser explicado pela presença de uma máxima desordem de rede, quando esta passa de dominada por ZB para dominada por WZ.

Em geral, a espessura dos filmes de CdS para células de alta eficiência é abaixo de 200 nm, sendo a faixa ótima 80-100 nm, como demonstrado experimentalmente ou através do uso de programas de simulação numérica, como o AMPS (PLOTNIKOV et al., 2008; FAHRENBRUCH, 2002; GRANATA et al., 1996). Com uma espessura de 100 nm, cerca de 63%

da irradiação incidente com energia de fóton $> 2,42$ eV são absorvidos no CdS, o que representa cerca de 7 mA.cm^{-2} que serão provavelmente perdidos por recombinação, devido ao baixo tempo de vida dos buracos e a alta recombinação superficial (FEREKIDES ET AL., 2000; FEREKIDES et al., 1996). A saída para se diminuir a perda de corrente na janela é a diminuição de sua espessura e/ou aumento do E_g .

A interface CdS/CdTe, durante a deposição do CdTe (em altas temperaturas de substrato por CSS) ou durante o tratamento térmico na presença de CdCl_2 , passa por processos difusionais de S e Te, principalmente de S, devido ao seu menor diâmetro. Isso resulta na formação de camadas intermediárias do tipo $\text{CdS}_{1-y}\text{Te}_y$ (rica em S, do tipo wurtzita) e $\text{CdTe}_{1-z}\text{S}_z$ (rica em Te, do tipo blenda de zinco), que são previstas no diagrama de fases pseudobinário mostrado na FIG.2.15 (MCCANDLESS et al., 2002).

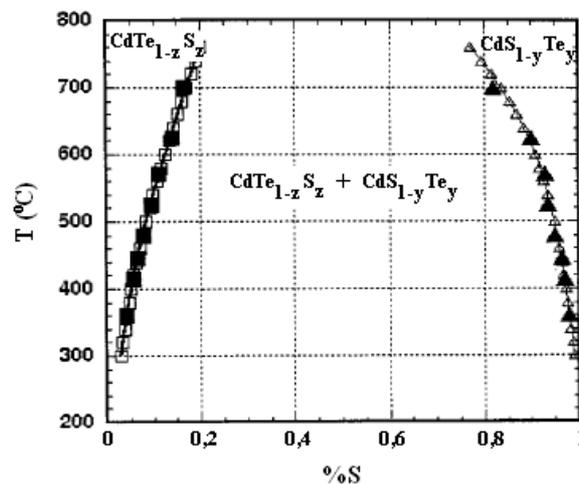


FIG.2.15 Diagrama de fases pseudobinário parcial CdTe-CdS, com dados experimentais de diferentes autores (MCCANDLESS et al., 2002).

A formação destes compostos por um lado é desejável, pois diminui os estados interfaciais resultantes do desajuste de rede entre o CdS e o CdTe. O parâmetro de rede desses compostos varia de acordo com a lei de Vegard (MCCANDLESS et al., 2002), como observado na FIG.2.16.a. Por outro lado, a variação de E_g com %S ($= 1-y$ ou z) passa por um mínimo ($E_g \approx 1,41$ eV, %S $\approx 0,2$), mostrado na FIG.2.16.b, na transição blenda de zinco-wurtzita (MCCANDLESS e DOBSON, 2004), sendo que o valor do bandgap é sempre menor que o do CdS. Os compostos assim formados do tipo n, além de não contribuírem para a foto-corrente, diminuem a intensidade de luz que atinge o lado p da junção. Ou seja, o processo de interdifusão deve ser rigorosamente controlado, para que haja a mínima formação possível

destes compostos. Isto é possível com a presença de oxigênio, principalmente nos contornos de grão, na forma de CdO, o qual dificulta e homogeneiza a reação de interdifusão, como mostrado na FIG.2.17, principalmente a difusão assistida pelos contornos de grão. Isso ocorre porque o CdO formado é estável (menor energia livre de formação), constituindo uma barreira para a difusão das espécies S e Te (MCCANDLESS e BIRKMIRE, 2000). A taxa de “consumo” de CdS pode ser determinada quantitativamente através dos coeficientes de difusão, volumétrica e pelo contorno de grão, do CdS no CdTe. Conforme MCCANDLESS e DOBSON (2004), esses coeficientes são $\sim 1 \times 10^{-13}$ cm²/s e $\sim 1 \times 10^{-8}$ cm²/s em uma atmosfera de CdCl₂ a 420 °C, respectivamente, o que equivale a uma taxa de perda de espessura de CdS de $\sim 0,05$ nm/s, considerando apenas a difusão volumétrica.

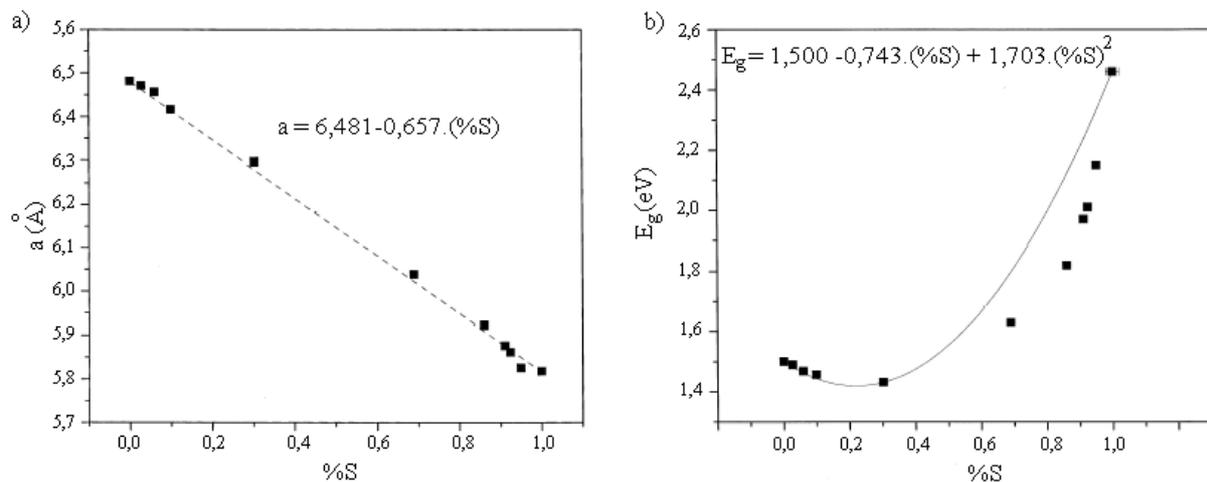


FIG. 2.16 (a) Variação do parâmetro de rede com %S e (b) variação do bandgap com %S (ZAPATA-TORRES et al., 2005).

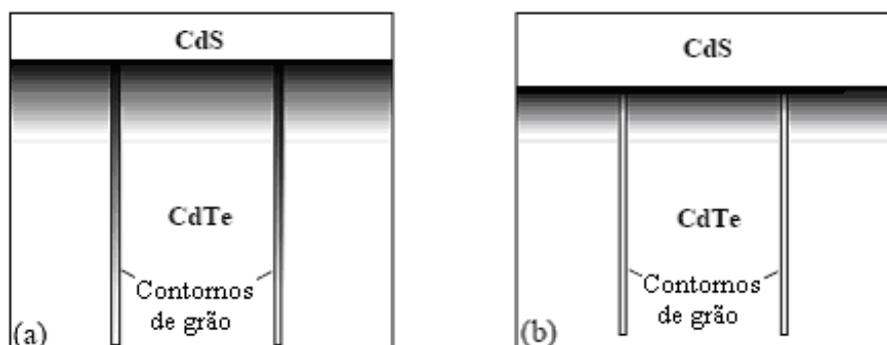


FIG.2.17 Diagramas esquemáticos de consumo da camada de CdS por difusão (a) sem a presença de oxigênio e (b) na presença de oxigênio (YAN et al., 2001).

A presença de oxigênio nos filmes de CdS, tanto naturalmente absorvido em uma deposição por CBD, como utilizado durante a deposição por CSS ou em um tratamento térmico posterior à deposição (BOSIO et al., 2006; ROMEO et al., 2003), também resulta na passivação dos contornos de grão, em razão da formação de CdO e CdSO₄, que são compostos isolantes, levando à repulsão dos portadores minoritários a partir da barreira que se forma nos contornos, diminuindo a probabilidade de recombinação dos portadores foto-gerados nos mesmos.

Para aumentar a eficiência das células de CdS/CdTe, diversos pesquisadores têm buscado modificar/incorporar novos elementos à camada de CdS, a fim de aumentar o valor de E_g . As duas principais vertentes são:

(i) Formação do composto CdS:O.

Através de sputtering de CdS assistido por RF, em uma atmosfera mista de Ar/O₂, WU et al. (2004) e WU et al. (2002) produziram filmes nanocristalinos ou amorfos de CdS:O. As principais vantagens desse material são seu maior E_g (2,5–3,1 eV) e o fato de reduzir significativamente a interdifusão de S e Te. O aumento do bandgap foi atribuído à diminuição do tamanho de grão ou perda da cristalinidade, resultante da introdução de oxigênio. Até o momento a máxima eficiência obtida com esta camada, conforme WU et al. (2004), foi $\eta = 14,7\%$ ($V_{OC} = 833,8$ mV, $J_{sc} = 24,06$ mA.cm⁻², FF = 73,29%).

(ii) Formação do composto Zn_xCd_{1-x}S.

A adição de Zn ao CdS formando um composto ternário ZnCdS, através de co-evaporação de ZnS e CdS, apresenta como principal vantagem o aumento do E_g , como mostrado na FIG.2.13 (LEE et al., 2003), o que pode resultar em um aumento de J_{sc} . Em contrapartida, com o aumento de %Zn, há um aumento da resistividade (GAEWDANG e GAEWDANG, 2005) e uma diminuição do parâmetro de rede, como observado na FIG.2.18, i.e., há um aumento do desajuste ZnCdS/CdTe em relação ao de CdS/CdTe, o que pode resultar em menores FF e V_{OC} . Ou seja, troca-se um problema por outro. Para otimizar os parâmetros característicos das células, o valor de x pode ser bem baixo, como ~5% (MCCANDLESS e DOBSON, 2004; MCCANDLESS e BIRKMIRE, 2000). O melhor resultado para uma célula utilizando ZnCdS como janela foi obtido por ZHOU et al. (2004), com a estrutura CTO/ZTO/Cd_{0,92}Zn_{0,08}S/CdTe: $\eta = 15,7\%$ ($V_{OC} = 840,1$ mV, $J_{sc} = 24,81$ mA.cm⁻², FF = 75,55%).

Uma opção interessante é a junção Zn_xCd_{1-x}S/CdS/CdTe (OLADEJI e CHOW, 2005; OLADEJI et al., 2000). Na célula recorde de eficiência (16,5%) essa junção ocorre em razão da

difusão de Zn e Cd entre os compostos ZTO e CdS (item 2.2.2). Como também ocorre a difusão entre o CdS e o CdTe, formando $\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$ e $\text{CdTe}_{1-z}\text{S}_z$, pode-se dizer que a estrutura da célula é $\text{CTO}/\text{ZTO}/\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}/\text{CdS}/\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}/\text{CdTe}_{1-z}\text{S}_z/\text{CdTe}$. Assim, a diminuição da espessura do CdS ocorre não apenas pela diminuição da espessura do CdS depositado, mas também através do consumo oriundo dos processos de difusão entre as camadas vizinhas ao CdS, o que provavelmente resulta em uma diminuição dos estados interfaciais.

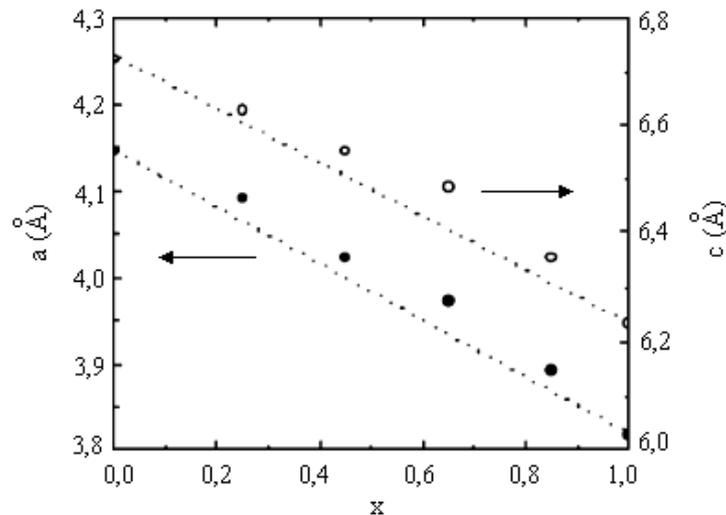


FIG. 2.18 Variação do parâmetro de rede de filmes de $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ com x (LEE et al., 2003).

2.2.4 TELURETO DE CÁDMIO (CdTe)

A função da camada de CdTe é atuar como absorvedor da luz incidente. Deste modo, deve ser tipo p, formando a junção p-n com o CdS, pois assim os portadores minoritários foto-gerados (elétrons, no caso do CdTe tipo p) apresentam maiores valores de mobilidade e tempo de vida, o que resulta em aumento da corrente foto-gerada. Como mostrado na TAB.2.4, o CdTe pode ser obtido com a condutividade tanto do tipo p quanto n. A partir do diagrama de fases Cd-Te (FIG.2.19), pode-se observar que há uma leve não-estequiometria quando a temperatura é variada. Em baixas temperaturas, há uma leve deficiência em Te, provavelmente na forma de vacâncias de telúrio (V_{Te}), o que resulta em uma dopagem nativa ou intrínseca n. Em altas temperaturas, há uma leve deficiência em Cd, provavelmente na forma de vacâncias de cádmio (V_{Cd}), o que resulta em uma dopagem nativa p (DHERE e

DHERE, 2005; BONNET e MEYERS, 1998). Ou seja, a produção de filmes de CdTe do tipo p pode ser atingida através de altas temperaturas de substrato. Isso é mais facilmente atingido através da técnica CSS, que permite temperaturas tão altas quanto 650°C. Para técnicas de deposição com baixas temperaturas de substrato (< 400 °C), o tratamento térmico na presença de CdCl₂ permite a conversão do CdTe do tipo n para p (DHERE e DHERE, 2005). Isso permite que diversas técnicas de deposição de CdTe possam ser utilizadas para se atingir altas eficiências de célula, tais como eletrodeposição, pirólise por aspersão (spray pyrolysis), deposição química a vapor à pressão atmosférica (APCVD), deposição química a vapor de organometálicos (MOCVD), filmes espessos (screen printing), além das diversas formas de deposição física a vapor (PVD), como evaporação resistiva a vácuo, pulverização catódica (sputtering), entre outras (BOSIO et al., 2006; BIRKMIRE e ESER, 1997).

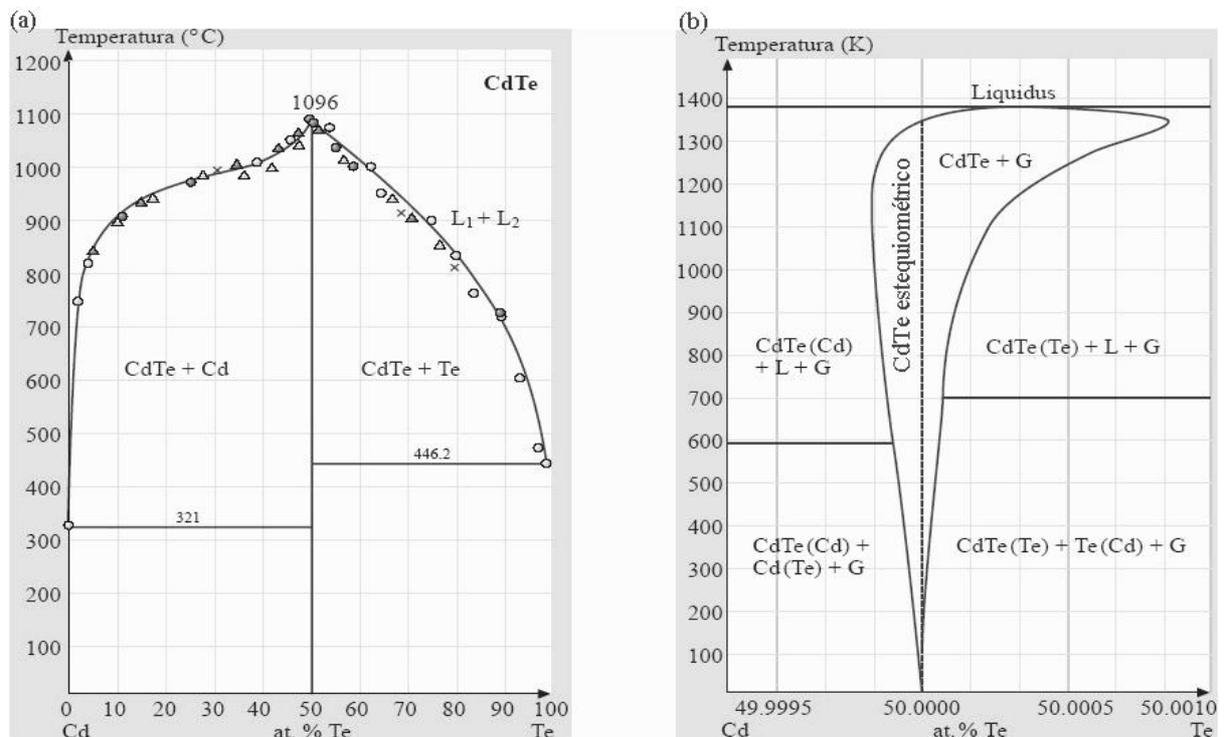


FIG.2.19 (a) Diagrama de fases de Cd-Te; (b) diagrama de fases próximo ao ponto congruente (KASAP e CAPPER, 2007).

Como o coeficiente de absorção do CdTe é maior que $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, para $\lambda < 800 \text{ nm}$ (AMIN et al., 2001), com um filme de 1 μm de espessura, mais de 86% da radiação com comprimento de onda naquela faixa é absorvida. Porém a grande maioria dos filmes utilizados na produção de células apresenta uma espessura maior que 1 μm , com o objetivo de evitar curtos-circuitos entre o contato traseiro e a janela ou até mesmo o contato frontal, devido aos

furos, buracos ou poros (pin holes) que geralmente ocorrem nos filmes de CdTe. Estes furos podem ser originados tanto na etapa de deposição quanto em uma das etapas pós-deposição, como durante o tratamento de recozimento ou, principalmente, durante o ataque para formação do contato traseiro. Dessa forma, as espessuras normalmente utilizadas se situam na faixa de 5-10 μm . Como o CdTe apresenta uma alta resistência de folha ($\sim 0,1\text{-}100 \text{ M}\Omega/\square$; ROMEO et al., 2000), o aumento da espessura do filme de CdTe resulta em um aumento da resistência em série, o que diminui, a partir de certo ponto, a eficiência da célula. Isso explica a faixa de 5-10 μm para espessura ótima do CdTe para as situações normalmente encontradas. Porém tem havido um grande esforço por parte de diversos pesquisadores no sentido de se diminuir a espessura de CdTe utilizado para $\sim 1 \mu\text{m}$, mantendo-se uma alta eficiência, o que contribuirá para a diminuição do material utilizado e, daí, do custo dos futuros módulos. Um exemplo de excelentes resultados é o trabalho de GUPTA et al. (2006), que conseguiram fabricar células com a camada de CdTe abaixo de 1 μm , mas com eficiências acima de 11%.

Com um E_g de aproximadamente 1,45 eV, a eficiência teórica máxima da célula é de 29,7% (DE VOS et al., 1994), com $V_{OC} = 1,173 \text{ V}$, $J_{sc} = 28,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $FF = 89,6\%$. Em uma comparação direta com o recorde de 16,5%, têm-se: $V_{OC} = 845 \text{ mV}$ (72,0% em relação ao valor teórico), $FF = 75,51\%$ (84,3%) e $J_{sc} = 25,88 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (91,8%), em ordem decrescente dos parâmetros mais afetados. A causas das perdas desses parâmetros se deve a diversos fatores, os quais não dependem somente da camada de CdTe.

As perdas em V_{OC} resultam principalmente de:

(i) tensão de difusão (V_{bi}), que para o par CdS/CdTe, com as densidades de portadores típicas, está limitada em cerca de 0,95 eV (MORALES-ACEVEDO, 2006). A solução é o aumento da densidade de portadores. Por exemplo, o aumento em uma ordem de grandeza em N_A (CdTe) e N_D (CdS) resultaria em um V_{OC} de $\sim 960 \text{ mV}$.

(ii) alta velocidade de recombinação, que resulta em um aumento de J_0 . Uma das principais razões disso é o fato de os filmes serem policristalinos (SITES et al., 1998).

As perdas em FF se baseiam:

(i) na alta taxa de recombinação, que aumenta o fator A e diminui V_{OC} (DEMTSU e SITES, 2005);

(ii) o aumento em R_S e queda em R_P .

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). Na FIG.2.20 são mostradas as frações de fótons que contribuem para a foto-corrente na célula de eficiência

recorde (a) e em uma célula de linha de produção (b). A corrente de curto-circuito é calculada através da integração do produto da eficiência quântica (QE) com o espectro solar (no caso AM 1,5). As perdas são calculadas de forma similar. Seguindo esse procedimento, para $QE = 100\%$ e $E_g = 1,45$ eV, resultaria em J_{SC} máximo igual a $30,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (DEMTSU e SITES, 2005).

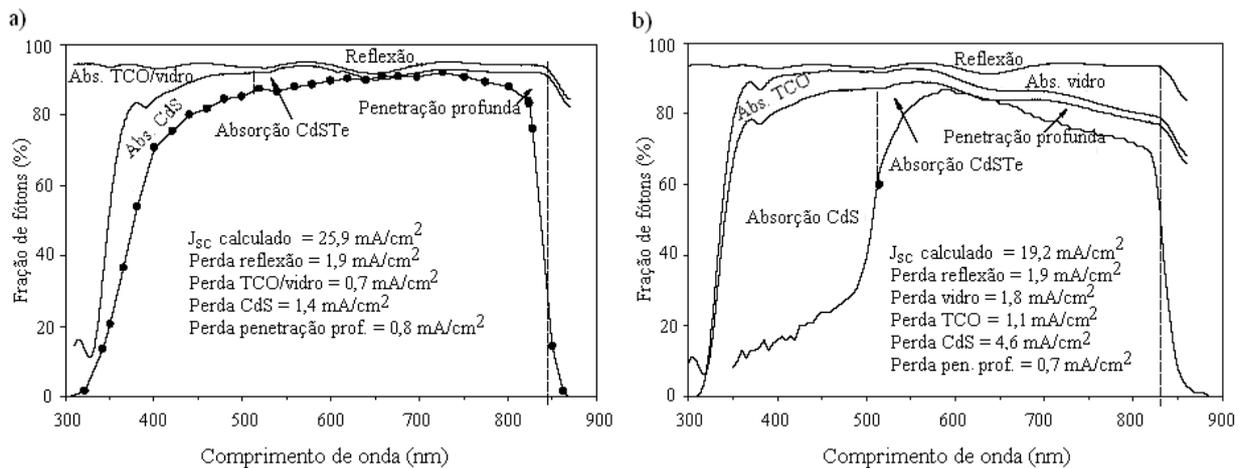


FIG.2.20 Eficiência quântica para (a) célula recorde e (b) célula de linha de produção (DEMTSU e SITES, 2005).

Portanto, baseado nos pontos supracitados, deve-se buscar um aumento de tamanho de grão dos filmes de CdTe, principalmente na região de depleção, o que resulta em uma diminuição da velocidade de recombinação. Isto pode ser atingido através do tratamento de recozimento (item 2.2.5). Mas a espessura de um filme é um fator limitante para o crescimento de grão, devido a um efeito conhecido como tamanho de grão limite (item 2.3.2). Para se ter um tamanho de grão grande, seria necessário aumentar a espessura. Para o CdTe tem sido observado que, quanto maior a espessura do filme e o diâmetro de grão, maior será a eficiência da célula (AMIM et al., 1999). Porém quando se aumenta muito a espessura, há um aumento na resistência em série, de forma similar à quando se aumenta a área da célula. HAN et al. (1998) produziram células com variação de espessura e de área do filme de CdTe pela técnica CSS. As faixas de espessura e de área em que as eficiências permaneceram otimizadas foram $4\text{-}7 \mu\text{m}$ de CdTe e $0,25\text{-}0,50 \text{ cm}^2$, respectivamente.

Segundo SITES e PAN (2007), é possível obter eficiências de até 22% para o par CdS/CdTe, desde que sejam minimizadas as causas das perdas citadas anteriormente.

2.2.5 TRATAMENTO NA PRESENÇA DE CdCl₂

Uma etapa considerada fundamental na fabricação de uma célula solar de CdS/CdTe de alta eficiência é o recozimento das camadas de CdS e, principalmente, de CdTe na presença de cloreto de cádmio (CdCl₂). Em trabalhos publicados por centros de pesquisas de referência, em ordem decrescente de eficiência (e de V_{OC}, J_{SC} e FF), as células tratadas com CdCl₂ apresentam eficiências médias acima de 10%, enquanto as recozidas sem CdCl₂ ficam na faixa de 4-9% e as não-tratadas, abaixo de 2% (BONNET, 2003; MCCANDLESS e SITES, 2003; DUROSE et al., 1999; MAHATHONGDY et al., 1998).

As faixas de temperaturas geralmente utilizadas para o recozimento com CdCl₂ estão nas faixas de 400-500 °C para os filmes de CdS e 360-420 °C para os filmes de CdTe, enquanto que tratamentos térmicos sem CdCl₂, para apresentarem resultados próximos aos com CdCl₂, devem ser realizados na faixa de 500-600°C. Isso pode ser explicado com base nos diagramas de fase pseudobinários de CdS-CdCl₂ e CdTe-CdCl₂ (FIG.2.21). Nestes casos, há a ocorrência de transições eutéticas (em ~ 525 °C e 505 °C, respectivamente), i.e., uma diminuição significativa dos pontos de fusão do CdS e do CdTe com a adição de CdCl₂. Isto sugere um aumento da mobilidade das espécies presentes. Assim, é esperado que os processos de recuperação, recristalização e crescimento de grão dos filmes ocorram em menores temperaturas na presença de CdCl₂. Devido a este efeito de diminuição do ponto de fusão, o CdCl₂ é chamado de agente fluxante ou fundente.

O aumento de eficiência da célula devido a esse tratamento pode ser explicado pelos seguintes fatos:

- (i) Conversão do CdTe tipo n para p, para filmes depositados em baixas temperaturas (DUROSE et al., 1999), o que pode ser explicado pelo aparecimento de complexos aceitadores do tipo V_{Cd}-Cl, os quais têm nível de energia mais raso do que os defeitos nativos do tipo V_{Cd}.
- (ii) Diminuição da resistividade de ~10⁴-10⁵ Ωcm para até 10² Ωcm (ROMEO et al., 2000).
- (iii) Recuperação, recristalização e crescimento de grão de CdTe e CdS. Além da maior mobilidade, a presença de CdCl₂ resulta em um aumento das pressões de vapor de Cd e Te₂ (CdTe) e S₂ (CdS), através da sublimação dos grãos menores, o que auxilia o processo de recristalização e crescimento de grãos (ROMEO et al., 2004), conforme a reação:



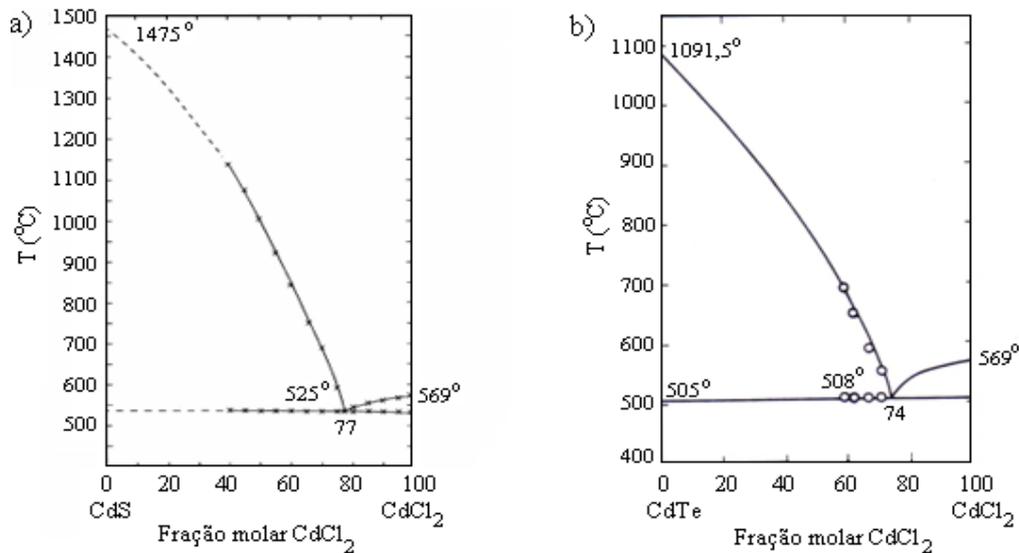


FIG.2.21 Diagramas de fases pseudobinários (a) CdS-CdCl_2 (DUROSE et al., 1999) e b) CdTe-CdCl_2 (SARAIE et al., 1978).

Para filmes de CdTe que apresentam tamanho de grão $< 1\mu\text{m}$ (como os depositados em baixas temperaturas, i.e., $< 400^\circ\text{C}$), após o tratamento, há um aumento para $> 1\mu\text{m}$; para filmes como-depositados com grãos grandes ($> 1\mu\text{m}$), em contrapartida, não há um aumento de grão relevante. De forma similar, para filmes de CdS depositados em baixas temperaturas (como por CBD), há um aumento de tamanho de grão, porém para deposições em altas temperaturas (como por CSS), não há um aumento de grão notável. Isso pode ser explicado com base no conceito do tamanho de grão limite, i.e., o tamanho médio de grão de um filme não ultrapassa a sua espessura, devido ao equilíbrio das tensões interfaciais no contorno de grão (REED-HILL, 1968). Porém, devido à estrutura colunar dos grãos, comum em filmes finos, é possível que haja um aumento localizado do grão próximo à interface CdS-CdTe , mesmo para filmes depositados em altas temperaturas, pois nesta região o diâmetro da seção reta é pequeno ($< 1\mu\text{m}$), como observado por DUROSE et al. (2002).

Uma outra hipótese aventada por MOUTINHO et al. (1999) para o crescimento de grão é o efeito da difusão de íons Cl ao longo dos contornos de grão. Para grãos pequenos, a energia de deformação resultante da interdifusão do Cl aumenta a força motriz para o processo de recristalização e crescimento de grão, mas para grãos grandes, não há força motriz suficiente para isso.

(iv) Interdifusão na interface CdTe/CdS , resultando na formação de compostos do tipo CdSTe (item 2.2.3), o que leva à redução da densidade de estados interfaciais entre CdS e CdTe , gerados pelo desajuste de rede (DHERE et al., 2000);

(v) Passivação dos contornos de grão e defeitos internos aos grãos, com subsequente aumento do tempo de vida dos portadores na janela e no absorvedor (MOUTINHO et al., 1999). Essa passivação pode ser oriunda dos processos de recuperação, recristalização e crescimento de grão, como mostrado na FIG.2.22, ou também da formação de compostos isolantes, como CdO e CdSO₄, nos contornos (item 2.2.3).

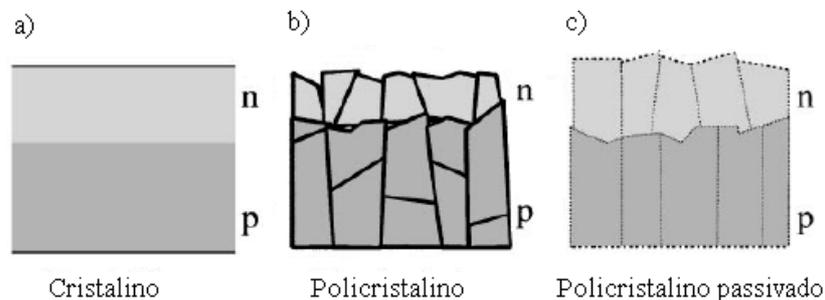


FIG.2.22 Diferenças entre estruturas cristalinas, policristalinas (não-tratadas) e policristalinas passivadas (tratadas), adaptado de SITES et al. (1998).

(vi) Mudança do mecanismo de transporte de corrente limitado por recombinação interfacial/tunelamento para limitado por recombinação na região de depleção (DUROSE et al., 1999).

Todos os efeitos citados atuam no sentido de diminuir as recombinações de portadores de carga comuns em filmes finos policristalinos, conforme mostrado na FIG. 2.23.

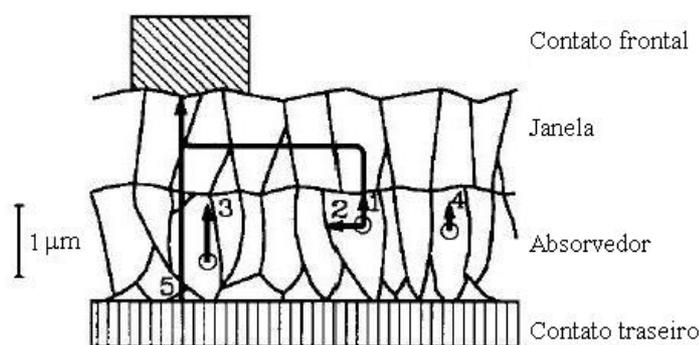


FIG.2.23 Transporte e recombinação esquemáticos de portadores de carga em heterojunções policristalinas (BAUER, 1993). (1) corrente foto-gerada; (2) recombinação em contorno de grão; (3) recombinação interfacial; (4) recombinação em defeitos internos do grão; (5) corrente desviada, por exemplo, por Cu presente ao longo dos contornos de grão.

Há diversas formas em que o tratamento de recozimento com CdCl_2 pode ser realizado:

i. Com solução de CdCl_2

Este procedimento, apesar de ter sido considerado padrão nos trabalhos realizados na década passada, tem sido substituído por outros que resultem em maior uniformidade e reprodutibilidade. Em geral, é utilizada uma solução com saturação variada de 75-100% de CdCl_2 (até 1,7g de CdCl_2 em 100 ml de metanol), na qual a amostra é imersa durante 15 min a 60 °C, seguido de recozimento a 360-400 °C em atmosfera contendo O_2 , e posterior lavagem em água (POTLOG et al., 2003; HUSSAIN, 2004; MOUTINHO et al., 2000). Também é possível aplicar gotas sobre a superfície da amostra, seguido de secagem do metanol a 80°C e posterior recozimento (CRUZ et al., 2000). A principal causa da falta de uniformidade e reprodutibilidade desses procedimentos é a variação da concentração de CdCl_2 ao longo da superfície da amostra.

Alguns efeitos colaterais que têm sido observados no tratamento com solução de CdCl_2 são:

- a) falta de homogeneidade e reprodutibilidade, devido à concentração excessiva ou deficiência ao longo da área da célula tratada;
- b) em regiões de alta concentração de CdCl_2 pode haver a fusão superficial devido à formação do eutético CdCl_2 - CdTe (ou CdS), com as fases líquidas se difundido pelos contornos de grão por capilaridade, aumentando as chances de formação de caminhos de desvio de corrente (shunt paths), conforme STEFANOV et al. (1999);
- c) excesso de Cd presente na superfície da amostra, conforme MATHEW et al. (2004), para filmes de CdS , e STEFANOV et al. (1999), para filmes de CdTe . Enquanto os primeiros atribuíram esse fato a uma possível sublimação de S, os últimos atribuíram-no ao excesso de CdCl_2 que permanecia sobre a amostra. Independente da hipótese correta, isso é mais um ponto que mostra o difícil controle do tratamento úmido com CdCl_2 .

ii. CdCl_2 evaporado

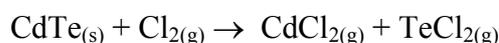
Neste caso, uma camada uniforme de CdCl_2 é depositada na superfície da amostra, seguido de recozimento em condições similares às do procedimento anterior. A deposição pode ser através de evaporação resistiva ou por CSS (ROMEO et al., 2007; HUSSAIN, 2004; MAHATHONGDY et al., 1998), com uma espessura de CdCl_2 de 100-800 nm.

iii. Vapor de CdCl₂

Neste caso é eliminada a etapa de deposição de um filme de CdCl₂, com a etapa de recozimento do filme sendo realizada simultaneamente com a exposição do filme a ser tratado ao vapor de CdCl₂. Ademais, a etapa de ataque do filme de CdTe (item 2.2.6) pode ser eliminada, caso não seja depositado nenhum filme de CdCl₂ (ZHAO et al., 2002). Outros detalhes do tratamento em presença de vapor de CdCl₂ são dados no item 2.3.6.

Para quaisquer dos métodos utilizados é comum a presença de gás oxigênio (O₂), e o tratamento é representado por CdCl₂:O₂. Apesar de o efeito do O₂ ser geralmente considerado positivo, durante o tratamento com CdCl₂ a presença de O₂ pode ser negativa. Conforme MCCANDLESS e DOBSON (2004) e WATERS et al. (1998), as reações entre CdTe (ou CdS), CdCl₂ (sólido ou vapor) e O₂ levam à formação de óxidos e oxicloretos, como CdO, CdTeO₃, CdTe₂O₅, TeCl₂, Cd₃Cl₂O₂, CdSO₄, entre outros (energia-livre de reação negativa), com a extensão das reações dependendo do estado físico do CdCl₂ e de seu correspondente coeficiente de atividade. Todos esses compostos, em geral, são isolantes, estáveis termicamente (com baixíssima pressão de vapor em altas temperaturas ~ 600-900 °C), insolúveis em água, o que os torna obstáculos para a formação do contato traseiro e resulta em aumento da resistência em série. A retirada destes compostos somente é conseguida através de ataques antes da formação do contato traseiro, conforme WATERS et al. (1998). Caso não seja utilizado O₂ (atmosfera inerte) durante o recozimento e o procedimento escolhido seja em presença de vapor de CdCl₂ a formação desses compostos indesejáveis pode ser evitada, eliminando a etapa de ataque (ROMEO et al., 2008; ROMEO et al., 2007).

Apesar de o tratamento térmico na presença de CdCl₂ ser considerado uma etapa fundamental para obtenção de células de alta eficiência, algumas pesquisas têm sido conduzidas no sentido de se substituir o mesmo por tratamentos na presença de vapores ou gases de compostos que contenham a espécie Cl, entre os quais HCl (ZHOU et al., 1994) e HCF₂Cl (ROMEO et al., 2008) - este último, um gás Freon -, com resultados sempre próximos aos obtidos com o CdCl₂, em razão de tais compostos sofrerem dissociação, com a liberação de Cl₂, e, em altas temperaturas (~ 400°C), ocorrerem reações do tipo a seguir, em que a formação do CdCl₂ é prevista, de modo que os efeitos anteriormente comentados também se aplicam com tais tratamentos alternativos:



2.2.6 CONTATO TRASEIRO

Uma das etapas de maior discussão na área das células de CdTe é a obtenção de um contato traseiro satisfatório, i.e., que resulte em células de alta eficiência e de alta estabilidade. Com uma espessura de algumas dezenas de nanômetros, sua função é fornecer uma conexão de baixa resistência elétrica para o CdTe. Assim como o contato frontal (TCO) em contato com o CdS, o contato traseiro é depositado sobre toda a área do CdTe, a fim de diminuir a resistência de contato. As causas da grande dificuldade para se obter contatos ôhmicos com CdTe são: sua alta resistência elétrica ($\sim 0,1-100 \text{ M}\Omega/\square$; ROMEO et al., 2000) e alta função trabalho ($\phi_{\text{CdTe}} \approx E_{\text{gCdTe}} + \chi_{\text{CdTe}} \approx 5,50-5,95 \text{ eV}$; BURGELMAN et al., 2005). A alta resistência é devido principalmente à baixa densidade de aceitadores ($<10^{16} \text{ cm}^{-3}$), resultante da tendência à auto-compensação, i.e., formação de complexos profundos a partir de defeitos nativos e/ou impurezas. De acordo com a teoria metal-semicondutor (barreira Schottky), para formar um contato ôhmico com CdTe-p, é necessário que o metal tenha uma função trabalho (ϕ_{BC}) maior que a do CdTe-p, o que não ocorre com praticamente nenhum metal, como mostrado na TAB.2.5. Outro problema que ocorre é a presença de estados interfaciais, por exemplo, devido à presença de óxidos, que fixam a altura da barreira ($\phi_b = \phi_{\text{CdTe}} - \phi_{\text{BC}}$), tornando-a, em geral, independente do metal utilizado no contato (FAHRENBRUCH e BUBE, 1983).

TAB.2.5 Funções-trabalho de diversos metais (DEMTSU, 2006; VISWANATHAN, 2004).

METAL	Ag	Al	Mo	Cu	Co	Au	Pd	Ni	Pt
ϕ_{BC} (eV)	4,26	4,28	4,60	4,65	5,00	5,10	5,12	5,15	5,65
ϕ_b (eV)	1,69	1,67	1,35	1,30	0,95	0,85	0,83	0,80	0,30

Caso haja uma barreira de contato, não apenas na interface CdTe/contato traseiro ($\phi_{\text{CdTe}} > \phi_{\text{BC}}$), mas também nas demais interfaces da célula ou mesmo na camada de CdTe, resultante de dopagem não-intencional originando uma gradação $p^+/p/p^+$ (FAHRENBRUCH, 2007; ROMEO et al., 2000), a curva J-V da célula apresentará um “joelho”, com um formato característico de S, e retificação no quadrante correspondente à polarização direta, o qual é chamado roll-over, como mostrado na FIG.2.24 (BURGELMAN et al., 2005; NIEMEGEREERS e BURGELMAN et al., 1997). Os principais efeitos dessa retificação são as quedas nos valores de

FF e da eficiência, quando a barreira ultrapassa 0,45 eV. BURGELMAN et al. (2005), a partir do programa de simulação numérica SCAPS, mostraram que, para o aumento de eficiência, devem ser buscados o aumento da densidade de aceitadores rasos e a diminuição da densidade de aceitadores profundos no CdTe tanto na região quase neutra, quanto no contato traseiro. Porém, na região de depleção, próximo à junção com o CdS, a densidade de aceitadores profundos deve ser baixa, enquanto que para a densidade de aceitadores rasos há um valor ótimo, pois desse valor depende tanto a tensão de difusão (quanto maior, maior V_{OC} , conforme EQ.2.1), quanto a largura da região de carga espacial (quanto menor, menor J_{SC} , conforme EQ.2.2 e item 2.1). Ou seja, a dopagem das diversas camadas deveria ser rigorosamente controlada (o que não ocorre, por exemplo, quando Cu é usado, o qual se difunde facilmente, e se acumula na região de depleção), caso contrário, seus efeitos deletérios podem ser confundidos com os da barreira de contato.

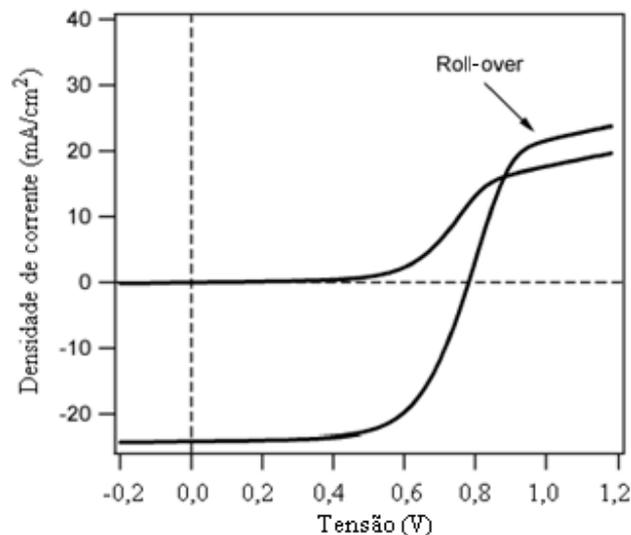


FIG.2.24 Curva J-V com roll-over (DEMTSU, 2006).

Diversas alternativas têm sido estudadas para resolver o problema de contato do CdTe. Em termos dos módulos comerciais, há uma grande variação dos procedimentos adotados; por exemplo a First Solar utiliza como contato traseiro uma bi-camada de Ni (10 nm) e Al (300 nm), conforme STEVENSON (2008) e NOLAN e MEYERS (1993).

Para efeito de comparação, é mostrado na FIG.2.25(a) o diagrama esquemático de bandas de energias CdTe/contato metálico, onde se observa a curvatura das bandas de valência (VB-valence band) e condução (CB-conduction band) do CdTe e a barreira Schottky formada. Nas

FIGs.2.25(b) e (c) são apresentadas estratégias para contornar esse problema (CORWINE, 2006):

(i) dopagem p^+ da região traseira do CdTe através da introdução de impurezas aceitadoras rasas (como Cu) para se diminuir a curvatura da banda de valência, estreitando a largura da barreira;

(ii) uso de um semiconductor de baixo E_g (como Te, $Cu_{2-x}Te$, Sb_2Te_3 e $HgTe$, este último um semimetal), com alta densidade de aceitadores e alta função-trabalho, para diminuir a altura da barreira;

(iii) uso de um semiconductor de alto E_g (como $ZnTe$), com mínimo desvio da banda de valência em relação ao CdTe, para que na banda de condução haja uma barreira ao fluxo de elétrons, e com alta densidade de aceitadores para estreitar a largura da barreira.

Em geral, as estratégias (i) e (ii) são utilizadas conjuntamente, de modo que ocorra uma diminuição da altura e da largura da barreira. No caso (iii), a curvatura da banda de valência do CdTe é minimizada, sendo que esta curvatura ocorre na banda do $ZnTe$ em contato com o metal; o estreitamento da largura da barreira subsequente aumenta a probabilidade de que ocorra tunelamento, permitindo a obtenção de um contato traseiro pseudo-ôhmico (CORWINE, 2006).

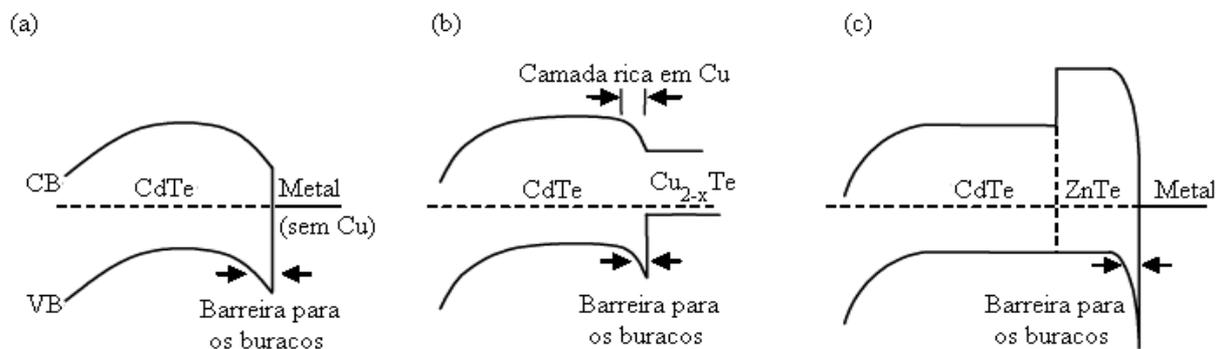


FIG.2.25 Desenhos esquemáticos de diagramas de bandas de energia para células solares de CdS/CdTe com diferentes estratégias de contato: (a) sem estratégia; (b) estratégias (i) e (ii); (c) estratégia (iii), conforme CORWINE (2006).

Em geral, a formação de um contato traseiro envolve diversos passos: preparação superficial (ataque), aplicação de uma camada buffer e difusão de dopantes a partir desta camada buffer via recozimento, com a formação de compostos do tipo p^+ , i.e., do tipo p com alta densidade de aceitadores, e aplicação de um contato secundário. Tudo isso torna a formação do contato traseiro a etapa mais sensível na produção da célula, a qual pode levar à

produção de uma célula de eficiência baixíssima, mesmo que as demais etapas tenham sido bem executadas.

A difusão de um dopante a partir de pasta de grafite (DPG) aplicada através da técnica de filme espesso (screen printing), onde o material dopante é adicionado à pasta de grafite em uma fração de massa na faixa de ppm até alguns %, é uma das mais usuais, devido à sua facilidade de aplicação. A camada de grafite, de espessura variável mas em geral na faixa de 25-100 μm , funciona assim como um contato traseiro secundário, robusto, que protege as demais camadas da célula. Para diminuição da resistência de contato é geralmente aplicada uma camada adicional de pasta de prata também através de técnica de filme espesso, como mostrado na FIG.2.26. Os principais materiais empregados como contato traseiro primário e suas características são apresentados na TAB.2.6. Antes, porém, da aplicação do contato traseiro, é realizado corriqueiramente o ataque da superfície do CdTe. O objetivo principal do ataque é a remoção de óxidos superficiais, que se formam durante o tratamento térmico (item 2.2.5). Um efeito colateral positivo de basicamente todos os tipos de ataques utilizados é a formação de uma superfície rica em Te.

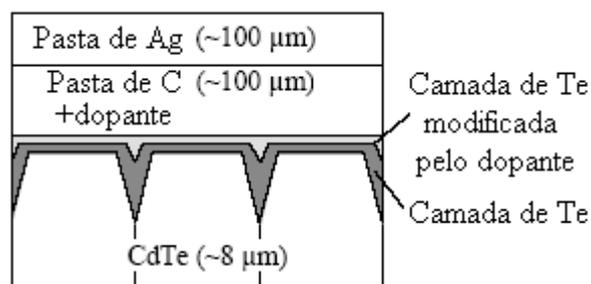
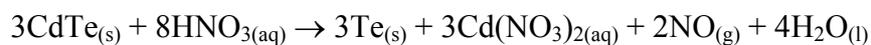


FIG.2.26 Camadas e interface CdTe/contato traseiro (ALBIN et al., 2000).

TAB.2.6 Materiais empregados como contatos traseiros primários em células de CdS/CdTe (SPÄTH et al., 2007; VISWANATHAN, 2004; MCCANDLESS e DOBSON, 2004; ROMEO et al., 2000).

MATERIAIS CARACTERÍSTICAS	Te	Sb ₂ Te ₃	Cu _{2-x} Te	HgTe	ZnTe
E _g (eV)	0,33	0,3	1,04	0	2,25
χ (eV)	4,72	4,8	4,14	5,9	3,50
Ωcm	-	1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴	3x10 ⁻⁵	5x10 ⁻³
Espessura (nm)	50-100	~100	100-300	1000	200-1000
Métodos de deposição/formação	Ataque; evaporação	Sputtering; evaporação; DPG	Reação entre camada de Cu evaporado e Te; DPG; evaporação	DPG; CSS; CVD	Evaporação; CSS; sputtering; DPG

Os tipos mais comuns de solução para ataque são de bromo-metanol (BM) e solução aquosa de ácidos nítrico e fosfórico (NP), porém outros, como peróxido de hidrogênio, hidrazina, tiosulfato, dicromato, ácido cítrico, hidróxidos de amônia e de metais alcalinos e solução de ácidos nítrico e acético, também têm sido experimentados (FENG et al., 2007; MCCANDLESS e DOBSON, 2004). A espessura da camada de telúrio formada depende de uma série de parâmetros, como tempo de ataque, temperatura e concentração. Para o ataque BM a 0,1-1% de concentração por 5-20 s resulta em 0,8 nm de Te, enquanto que para o NP, com 1% de HNO₃ e 70% de H₃PO₄ em solução aquosa, durante 30-60s, resulta em uma camada de Te com 50-100 nm de espessura (MCCANDLESS e DOBSON, 2004). O ataque através dos contornos de grão é geralmente bem mais pronunciado no do tipo NP do que no BM, o que limita a aplicação daquele apenas para filmes mais espessos (> 5 µm), em virtude de aumentar as chances de formação de caminhos de desvio de corrente. No caso da solução NP, o ácido nítrico é o agente oxidante, o qual participa efetivamente das reações com CdTe, enquanto o ácido fosfórico tem o papel de manter o pH ácido, o que aumenta a solubilidade dos óxidos formados, principalmente do CdO (SARLUND et al., 1996). As reações químicas envolvidas são:



Assim, o desprendimento de bolhas de NO e NO₂ é o sinal de que a reação está ocorrendo. O Te formado é inicialmente amorfo, mas, devido à sua instabilidade, cristaliza-se após um curto período de tempo (MCCANDLESS e DOBSON, 2004; SARLUND et al., 1996). Na FIG.2.27 é mostrado um modelo segundo KRAFT et al. (2003) do processo de ataque na superfície dos grãos. Sabe-se que a camada de Te é porosa, envolvendo os grãos, porém com diferentes velocidades de ataque ou mesmo ataques seletivos, dependendo da orientação da superfície. A formação de uma camada de Te que envolve completamente os grãos, obtida através de ataque, é o que explica seus melhores resultados comparados a um ataque seco (por sputtering) e posterior deposição de Te por evaporação, com eficiência máxima de célula até o momento de 12% (MCCANDLESS e DOBSON, 2004).

Uma alternativa bastante interessante aos procedimentos de ataque supracitados é o tratamento baseado em solução de anilina (KARPOV et al., 2006; ROUSSILLON et al., 2004), com o qual os autores visaram não apenas preparar a superfície do CdTe para a formação do contato traseiro, mas também a eliminação das regiões de junções fracas (TCO/CdTe, devido a furos na camada de CdS) e de furos na camada de CdTe. Estas regiões são resultantes de

não-uniformidades e, portanto, de natureza aleatória, e levam a uma diminuição, principalmente, dos valores de V_{OC} e FF, em razão de atuarem em paralelo como diodos fracos ou pontos de curto-circuito, respectivamente. Por exemplo, 1% de furos na camada de CdS pode levar a uma limitação do V_{OC} em 570 mV (MCCANDLESS e DOBSON, 2004; BIRKMIRE, 1998). Através de uma mistura de soluções em igual volume de 0,2 M de anilina, 0,01 M ácido p-toluenosulfônico e 1 M de cloreto de sódio, mantendo-se o pH em torno de 6,2, a estrutura vidro/TCO/CdS/CdTe é mergulhada na mesma e iluminada através do vidro com radiação de 100 mW/cm^2 por 40 min. Desta forma, ocorrem diversas reações eletroquímicas na superfície da amostra, ativadas pelo tensão de circuito aberto, que é variável ao longo da superfície. As regiões de baixo V_{OC} , que danificariam a eficiência do dispositivo como um todo, são bloqueadas ou isoladas pelos produtos de reação formados, enquanto as regiões de alto V_{OC} , não. Desta forma, segundo os autores, obtêm-se células de alta eficiência com uma reprodutibilidade e uniformidade muito maior do que utilizando-se os procedimentos de ataque citados anteriormente.

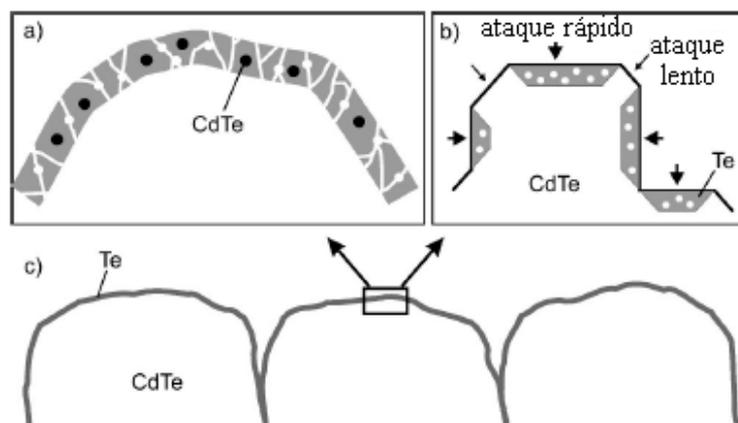


FIG.2.27 Esquema da morfologia de filme de CdTe policristalino atacado. Uma camada de Te cristalino é formada sobre a superfície e ao longo dos contornos de grão (c). São mostrados detalhes da morfologia, conforme modelo proposto por KRAFT et al. (2003), onde se observam porosidades e inclusões de CdTe na camada de Te (a), e ataque seletivo (b), dependente da orientação da superfície do CdTe.

De todos os materiais empregados, o cobre é o mais comumente utilizado, seja puro, na forma de sais ou ainda combinado com outros materiais como HgTe:Cu e ZnTe:Cu. Entretanto, a célula solar resultante não apresenta estabilidade, devido à deterioração das propriedades causada pela difusão de Cu (de pequeno raio atômico), assistida pelos contornos

de grão e pela presença de campo elétrico, através da junção (DOBSON et al., 2000), como mostrado na FIG.2.28. A reação entre Cu e Te é termicamente ativada durante uma etapa de recozimento posterior à deposição de Cu, podendo haver a formação de diversos compostos do tipo $Cu_{2-x}Te$, como Cu_2Te , $Cu_{1,4}Te$ e $CuTe$, dependendo das condições de tempo e temperatura de recozimento (WU et al., 2007). Como citado anteriormente, a difusão de Cu atua em detrimento da eficiência devido à alteração da dopagem principalmente da região de depleção e da camada de CdS, além de criar caminhos de desvio de corrente, o que resulta em curto-circuito da célula. Dessa forma, diversos contatos livres de Cu têm sido pesquisados, para produção de células de maior estabilidade, como os de Sb_2Te_3 , HgTe e ZnTe. Cada um desses materiais têm suas vantagens e desvantagens e uma revisão é dada por VISWANATHAN (2004).

Como neste trabalho é proposto o uso do ZnTe, para deposição contínua por CSS, serão apresentadas a seguir alguns pontos vantajosos no uso deste material. Porém, vale ressaltar que outros materiais, como o HgTe, podem, simultaneamente, ser utilizados como contato traseiro para a célula de CdS/CdTe e ser depositados por CSS.

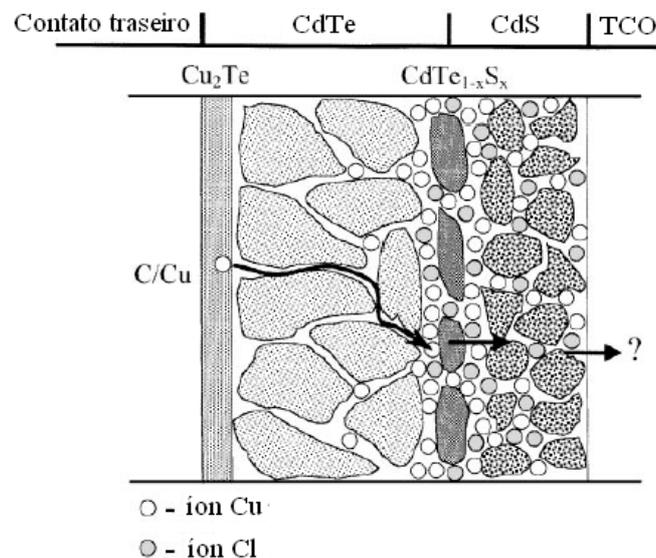


FIG.2.28 Ilustração esquemática do comportamento de Cu e Cl nas células de CdS/CdTe. Os processos mostrados são formação de Cu_2Te na interface CdTe/contato traseiro, difusão de Cu pelos contornos de grão a partir do Cu_2Te até as camadas de interdifusão e de CdS, acumulação de íons Cu e Cl (do tratamento com $CdCl_2$) nos contornos de grão, na região de depleção e possível penetração na interface com o TCO (DOBSON et al., 2000).

O ZnTe também pertence à classe dos semicondutores II-VI. Sua estrutura cristalina estável é a blenda de zinco, com parâmetro de rede de 0,6104 nm, o que resulta em um desajuste de rede de 5,8% em relação ao CdTe; além disso, apresenta condutividade apenas do tipo p (CHU e CHU, 1995). Seu uso em células de CdS/CdTe pode ser tanto em estruturas n-p como em n-i-p (onde o CdTe apresenta características intrínsecas, o que muitas vezes é observado). Um dos trabalhos em que o ZnTe é utilizado como contato traseiro em uma estrutura do tipo n-i-p é o de RAMANATHAN et al. (1988), onde foi atingida uma eficiência de célula de 10,8%. Outros autores, como AMIN et al. (2007) e SITES e PAN (2007), têm renovado a proposta do uso de ZnTe como contato traseiro, baseados nos programas de simulação Nssp e AMPS, respectivamente. A máxima eficiência com o uso de ZnTe como contato traseiro até o momento é de 13,38% (LI et al., 2004).

A principal razão do uso do ZnTe como contato traseiro é a grande largura de banda proibida (2,25 eV), fazendo-o atuar como uma barreira ou um refletor traseiro de elétrons (BSF - back surface field). Através do diagrama de banda de energia (FIG.2.25(c)) é possível entender melhor como isso ocorre. Não há praticamente barreira para os buracos na banda de valência, apenas um pequeno desvio de $\sim 0,1$ eV, mas há uma alta barreira para os elétrons na banda de condução. Com isso, os elétrons, que são os portadores minoritários no CdTe tipo p e que poderiam se recombinar mais facilmente na interface CdTe/ZnTe, já que toda interface é potencialmente uma região de alta velocidade de recombinação, são “empurrados” no sentido contrário a esta interface, isto é, para a região de carga espacial. Conseqüentemente, há uma diminuição na velocidade de recombinação interfacial, o que resulta em aumento do V_{OC} e FF, além do aumento em J_{SC} devido ao afluxo de elétrons empurrados pela barreira BSF. A proposta de utilização de materiais de largura de banda proibida grande, como o ZnTe, foi feita há muito tempo (LOFERSKI, 1979), com base no que já era utilizado em células de silício. Um ponto interessante proposto por LOFERSKI (1979) é a atuação do refletor de elétrons também na região dos contornos de grãos, de forma similar aos óxidos isolantes formados nos contornos de grão durante as deposições na presença de O_2 e que atuam como repelidores de portadores minoritários (itens 2.2.3 e 2.3.4). No caso em questão, isso poderia ser facilitado pela natureza policristalina do CdTe, além do processamento em alta temperatura para difusão do ZnTe, que ocorre em um processo de deposição como o CSS. A interdifusão também atuaria no sentido de diminuir a densidade de estados interfaciais entre CdTe e ZnTe, formando um composto do tipo $Cd_{1-w}Zn_wTe$, também chamado de CZT

(cadmium zinc telluride). Na FIG.2.29 são mostradas as variações do parâmetro de rede e da energia de banda proibida do CZT em função do %Zn.

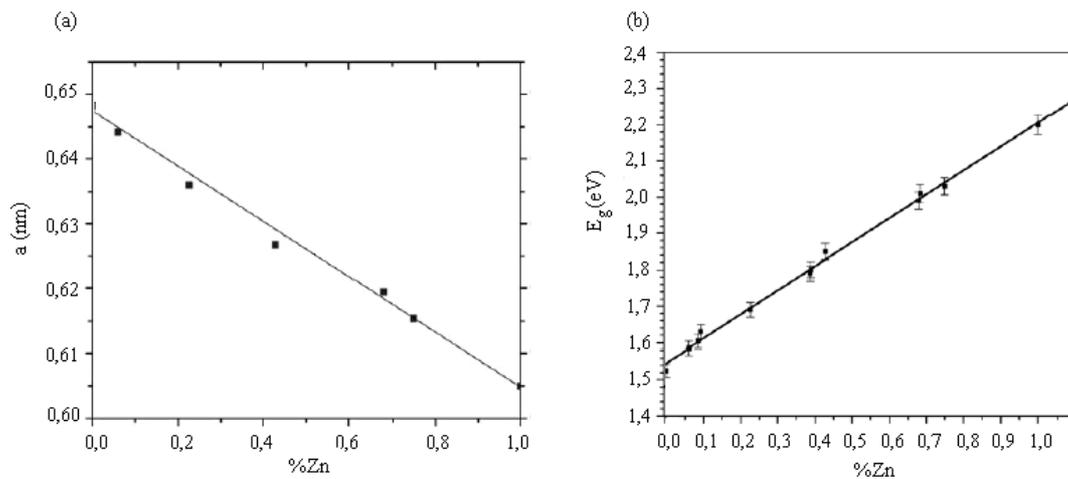


FIG.2.29 (a) Variação do parâmetro de rede e (b) variação da energia de banda proibida do CZT em função do %Zn (FENG et al., 2007).

Com a diminuição da recombinação interfacial e devido ao fato de o ZnTe ser transparente para uma grande parte do espectro útil devido ao grande E_g , células com espessura da camada de CdTe reduzida ($\sim 1 \mu\text{m}$) têm sido investigadas. Além das vantagens já citadas, o ZnTe, em função de sua grande largura de banda proibida, tem permitido que células bifaciais ou multijunções (tandem) sejam produzidas (ROMEIO et al., 2007; GESSERT et al., 2003). No primeiro caso, além do aproveitamento de luz na incidência frontal, há o aproveitamento de luz na incidência traseira. No segundo caso, aumenta-se o espectro de luz para geração de foto-corrente com a presença de multijunções. Assim, por exemplo, após o ZnTe, pode vir a seguinte seqüência de materiais ZnO:Al/CIGS/ (SPÄTH et al., 2005), o que resulta em um dispositivo com uma eficiência teórica maior que a da unijunção CdS/CdTe.

O ZnTe intrínseco geralmente apresenta uma relativamente alta resistividade ($5 \times 10^{-2} - 1 \times 10^7 \Omega\text{cm}$, dependendo da temperatura de substrato), porém ele pode facilmente apresentar uma alta densidade de aceitadores e baixa resistividade através de dopagem com, por exemplo, Cu (não desejado para contatos livres de Cu), N, Ag, Sb e As, com resistividades de até $\sim 5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ e concentração de portadores $> 10^{20} \text{cm}^{-3}$ (SPÄTH et al., 2007; GESSERT et al., 2006; ALI, 2005; AMIN et al., 2002; ZHANG et al., 2002; TANG et al., 1997; BARON et al., 1994). Após a camada de ZnTe, um contato metálico é geralmente aplicado, como Ag, Ni, Ti ou Au, ou até mesmo pasta de grafite (FENG et al., 2007; GESSERT et al., 2006; SIVARAMAN, 2003; AMIN et al., 2000).

2.3 DEPOSIÇÃO DE CdS, CdTe e ZnTe POR SUBLIMAÇÃO EM ESPAÇO REDUZIDO

A introdução da técnica de sublimação em espaço reduzido (CSS) é creditada a NICOLL em 1963 para o crescimento hetero-epitaxial de GaAs sobre Ge. Desde então tem sido utilizada para deposição de diversos semicondutores para diversos fins: CdS, CdTe, ZnTe, ZnO, CdSTe, CZT, CdSe, Ge, GaP, GaAs_xP_{1-x}, GaAs, HgTe, Hg_{1-x}Cd_xTe, InP, Si, Zn₃P₂, ZnS, ZnSe e Cu(Ga,In)Se₂ (ZAPATA-TORRES et al., 2003; OLIVA et al., 2001; TRIBOULET et al., 1999; GOYAL et al., 1997; MASSE et al., 1993; ANTHONY et al., 1984).

Inicialmente a técnica desenvolvida recebeu a denominação de transporte de vapor em espaço reduzido (CSVT). Nesse caso era utilizado um gás transportador, como H₂, o qual era um catalisador da sublimação, devido ao fato de facilitar o transporte de vapor através de reações com o material a ser depositado. Porém, a partir da década de 80, gases nobres, como hélio e argônio, passaram a ser utilizados, com no máximo pequenas adições de oxigênio ou hidrogênio para melhoria das propriedades dos filmes. O termo CSS se difundiu com essa modificação incorporada à técnica CSVT (CHU et al., 1987; COHEN-SOLAL et al., 1985). Assim, a técnica CSS pode ser considerada um caso de deposição física a vapor (PVD) e, no caso da presença de gases transportadores, um caso de deposição química a vapor (CVD).

A característica em comum na técnica CSS é a pequena distância fonte-substrato (menor que 1/10 do diâmetro da fonte e do substrato, conforme NICOLL, 1963, ou menor que a raiz quadrada da menor das áreas da fonte ou do substrato, conforme TYAN, 1980).

Na FIG.2.30 vê-se um esquema de um sistema de deposição CSS, onde lâmpadas halógenas são usadas para o aquecimento da fonte de material e do substrato. Esse aquecimento pode ser feito por diversas formas, como por indução, por resistência (passagem de corrente pelos blocos de grafite da fonte e do substrato) ou por lâmpadas. Nas duas primeiras situações, correntes são geradas em blocos de grafite que estão em contato com a fonte de material a ser sublimado e o substrato, produzindo, por efeito Joule, a elevação das temperaturas dos blocos. Através de lâmpadas halógenas, os blocos são aquecidos por meio de radiação infravermelha; as lâmpadas são controladas separadamente, a fim de manter um gradiente de temperatura fonte-substrato (ΔT). Os blocos de grafite são utilizados neste caso com o objetivo de homogeneizar as temperaturas ao longo das áreas da fonte e do substrato.

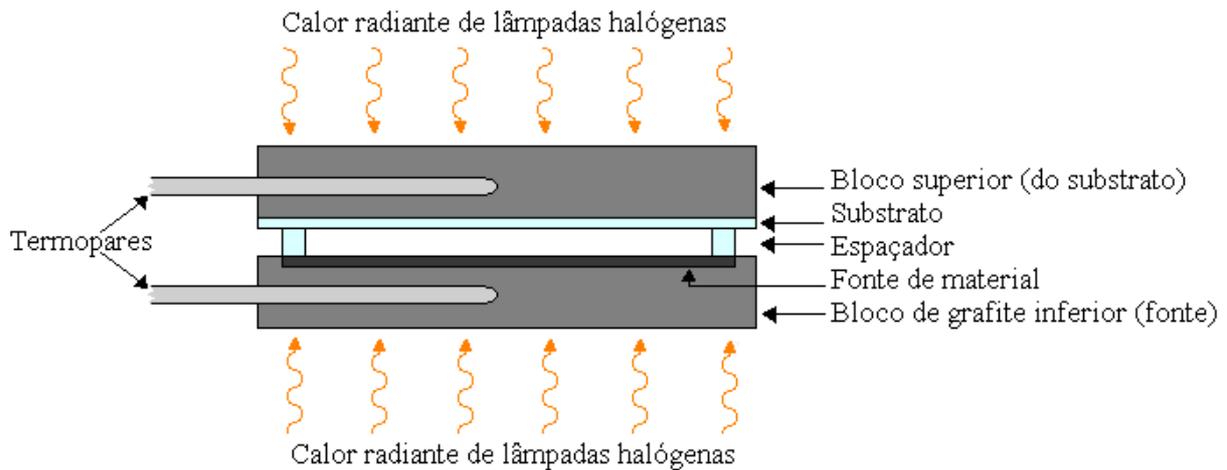


FIG.2.30 Esquema de um sistema de deposição CSS.

Os principais parâmetros de controle no processo de CSS são:

- (i) temperaturas da fonte e do substrato (T_{fo} e T_{sub} , respectivamente);
- (ii) distância fonte-substrato (h);
- (iii) pressão do sistema (P);
- (iv) gases dentro do ambiente do sistema.

Nas TABs.2.7 a 2.9 são listados alguns trabalhos de deposição por CSS de CdS, CdTe e ZnTe, com os respectivos parâmetros de deposição. Há diversos outros trabalhos mais recentes, como LUSCHITZ et al. (2009), ROMEO et al. (2008) e FENG et al. (2007); contudo, não são citados nestes trabalhos muitos dos parâmetros discutidos a seguir. Com base nestas tabelas, podem-se estabelecer faixas de parâmetro para cada tipo de material:

- (i) CdTe: $T_{fo} = 550-750^{\circ}\text{C}$, $T_{sub} = 375-650^{\circ}\text{C}$, $P = 10^{-5} - 770$ Torr e $h = 0,2 - 10$ mm;
- (ii) CdS: $T_{fo} = 650-770^{\circ}\text{C}$, $T_{sub} = 180-600^{\circ}\text{C}$, $P = 10^{-6} - 10$ Torr e $h = 0,5 - 20$ mm;
- (iii) ZnTe: $T_{fo} = 600-700^{\circ}\text{C}$, $T_{sub} = 400-600^{\circ}\text{C}$, $P = 10^{-2} - 5$ Torr e $h = 5 - 8$ mm;

As faixas para pressão e distância fonte-substrato podem ser ainda mais reduzidas para 0,1-10 Torr e 1-5 mm, respectivamente, que são as usuais para deposições por CSS. A pressão de trabalho na faixa do baixo vácuo é o que permite o uso de apenas bombas mecânicas, diminuindo o custo do sistema como um todo. Quanto à temperatura do substrato, é usual se trabalhar com uma diferença mínima de 100-300°C em relação à temperatura da fonte para

CdS, 20-50°C para CdTe e 100-300°C para ZnTe, com a finalidade de permitir uma taxa de deposição significativa (TYAN, 1980). De acordo com a temperatura do substrato, uma classificação que é aplicada aos filmes de CdTe, mas que pode ser estendida a filmes de CdS e ZnTe, é:

- (i) filmes HT (high temperature): acima de 580;
- (ii) filmes IT (intermediate temperature): 480-580°C;
- (iii) filmes LT (low temperature): até 480°C.

Em geral, os filmes HT apresentam melhor qualidade (menos defeitos estruturais) que os LT (FEREKIDES et al., 2000). Porém, conforme o item 2.2.1, diversas pesquisas têm sido conduzidas com filmes LT, em função da economia de energia e de substratos mais baratos, sem comprometer a eficiência e a qualidade das células.

TAB.2.7 Parâmetros utilizados em deposições de CdS por CSS.

$T_{fo}(^{\circ}C)$	$T_{sub}(^{\circ}C)$	P (Torr)	h (mm)	$t_{dep}(min)$	esp(μm)	TRABALHO
675-770	500-600	-(H ₂)	3,65-9,1	-	-	YOSHIKAWA e SARAI (1974)
710-750	500-550	10 ⁻¹ – 10 (Ar/O ₂)	0,5 - 5	2-4	1-2	TYAN (1980)
-	475	10 (He/O ₂)	-	4-15	0,06-0,31	ALBIN et al. (1997)
700	500	-	5	-	0,1-0,3	LEE et al. (1999)
650	500-550	10 (He/O ₂)	3-6	-	-	FEREKIDES et al. (2000)
650	475	10 (He)	-	10	0,12-0,20	MOUTINHO et al. (2003)
680-760	180-550	10 ⁻⁶	20	5	0,6-1,0	OLIVA et al. (2003)
-	480 - 520	10 ⁻¹ -100 (Ar/O ₂)	2-6	-	0,1	ROMEO et al. (2004)
660	500	10 ⁻³	5-20	-	-	ALI (2005)
650-700	480 - 520	37-75 (Ar/O ₂)	2-7	3	150	BOSIO et al. (2006)

TAB.2.8 Parâmetros utilizados em deposições de ZnTe por CSS.

$T_{fo}(^{\circ}C)$	$T_{sub}(^{\circ}C)$	P (Torr)	h (mm)	$t_{dep}(min)$	esp(μm)	TRABALHO
600-700	500-600	-(He)	7-8	-	-	SIVARAMAN (2003)
600	400	10 ⁻²	-	5	-	MAQSOOD e SHAFIQUE (2004)
630-660	500-560	1-5 (He)	5-7	5-10	-	RAMALINGAM (2004)

TAB.2.9 Parâmetros utilizados em deposições de CdTe por CSS.

$T_{fo}(^{\circ}C)$	$T_{sub}(^{\circ}C)$	P (Torr)	h (mm)	$t_{dep}(min)$	esp(μm)	TRABALHO
550 - 650	460 - 500	-	0,2 - 2	-	-	SARAIE et al. (1972)
720	425 - 610	760	1,5	-	-	FAHRENBRUCH et al. (1974)
550 - 640	450 - 600	$10^{-1} - 10$ (Ar/O ₂)	0,5 - 5	-	-	TYAN (1980)
574 - 670	500 - 600	$7,5 \cdot 10^{-2} - 770$ (Ar/He)	0,5 - 2,35	-	-	ANTHONY et al. (1984)
700	600	$7 \cdot 10^{-1} - 10^2$ (Ar)	3,5	-	-	ZELAYA et al. (1988)
575- 650	498 - 650	$10^{-5} - 80$ (Ar)	3,9 - 6	-	-	SOSA et al. (1990)
660 - 740	580 - 620	30 - 300	1 - 2	-	-	CHU et al. (1991)
700	600	30	2	-	-	BRITT e FERKIDES (1993)
600 - 700	450 - 625	1 - 30	2 - 10	-	-	FERKIDES e BRITT (1994)
600 - 700	450 - 650	$10^{-1} - 30$ (Ar)		-	-	HERNANDEZ et al. (1994)
650 - 700	550 - 600	10 (Ar + 10% O ₂)	2	-	-	BIRKMIRE e ESER (1997)
650	560 - 630	10 (He)	-	-	-	HAN et al. (1998)
-	425 - 625	20(He/O ₂)	-	-	-	AL-JASSIM et al. (1998)
625	595	2 (Ar)	2	-	-	OKAMOTO et al. (1998)
600 - 660	475 - 625	20-760 (He)	0,5	-	-	SETH et al. (1999)
565 - 625	550-595	-	2	-	-	AMIN et al. (1999)
-	400 - 630	1 - 50 (He/O ₂)	-	-	-	FERKIDES et al. (2000)
600	500	1 (Ar + 1% O ₂)	2	-	-	ROMEO et al. (2000)
650 - 750	375 - 550	10^{-1} (Ar/O ₂)	-	-	-	GALÁN et al. (2001)
650	480-540	1	4	-	-	ROMEO et al. (2003)
680-620	500-620	15 (Ar/O ₂)	-	4	8-12	FENG et al. (2005)

2.3.1 SUBLIMAÇÃO E TRANSPORTE

Os processos de sublimação e deposição de CdS, CdTe e ZnTe estão fundamentados nas seguintes reações de dissociação reversíveis:





Para compostos AB do grupo II-VI, a molécula gasosa do elemento metálico A é monoatômica enquanto a do calcogênio B é, em geral, diatômica, e as reações acima podem ser postas como (SU e SHA, 1995):



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

$$K = P_A \cdot P_{B_2}^{1/2} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{AB}}{RT}\right) \quad \text{EQ. 2.12}$$

onde P_A e P_{B_2} são as pressões de vapor de A e B_2 em equilíbrio com AB, respectivamente, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta.

Como ΔG_{AB} apresenta-se em geral sob a forma $-a + bT$, a EQ. 2.12 pode ser posta na forma a seguir, com os parâmetros c e d para as reações citadas apresentados na TAB.2.10:

$$\log P_A \cdot P_{B_2}^{1/2} (\text{atm}) = -\frac{c}{T} + d \quad \text{EQ. 2.13}$$

TAB.2.10 Parâmetros para as constantes e equilíbrio de CdS, CdTe e ZnTe (SU e SHA, 1995).

Composto	c (K)	d
CdS	17247	10,466
CdTe	15003	9,8224
ZnTe	16350	9,680

Logo, a pressão de vapor do composto AB é dada por:

$$P_{AB} = P_A + P_{B_2} = P_A + \frac{K^2}{P_A^2} \quad \text{EQ. 2.14}$$

A partir da derivação de P_{AB} em relação a P_A , demonstra-se que P_{AB} apresenta um mínimo na condição:

$$P_A = 2P_{B_2} = 2^{1/3} K^{2/3} \quad \text{EQ. 2.15}$$

Sob esta condição, a composição do vapor é estequiométrica (sublimação congruente) e a taxa de crescimento é máxima (KASAP e CAPPER, 2007). Assim:

$$P_{AB} = P_A + P_{B_2} = \frac{3}{2}P_A \quad \text{EQ. 2.16}$$

Na FIGs. 2.31 a 2.33 são mostradas as curvas das pressões de vapor de CdS e de Cd e S₂ puros, CdTe e de Cd e Te₂ puros e ZnTe e de Zn e Te₂ puros, respectivamente. As pressões de vapor das substâncias simples foram extraídas de KUBASCHEWSKI et al. (1967). Conforme mostrado nos gráficos, as pressões de Cd, Zn, S₂ e Te₂ das substâncias simples são bem maiores que as de CdS, CdTe, ZnTe e suas pressões parciais. Assim, durante a deposição, haverá uma re-evaporação bem maior caso Cd, Zn, S e Te se depositem como fases separadas, o que evita ou dificulta a formação destas fases. Também pode ser observado que a pressão de vapor de CdS e ZnTe estão na mesma ordem de grandeza, com a do CdS um pouco menor, enquanto que a do CdTe é cerca de uma ordem de grandeza maior que a dos outros dois. As curvas de pressão obtidas podem variar dependendo dos valores utilizados como referência. O uso do programa Thermo-Calc, com um banco de dados atualizado, é um caminho eficiente para a obtenção de curvas com valores mais próximos à realidade (RIBEIRO et al., 2006).

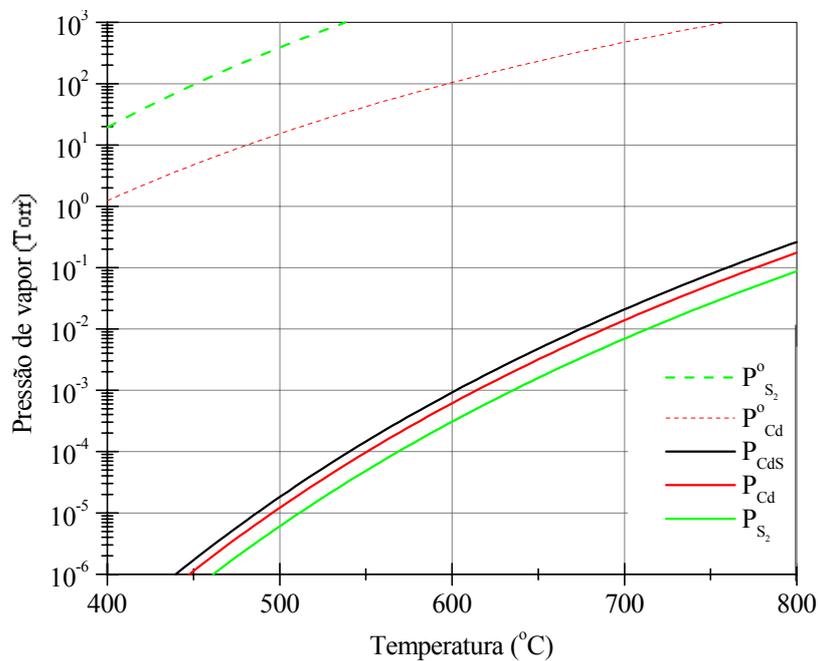


FIG.2.31 Pressões de vapor de Cd e S₂ sobre CdS (P_{Cd} , P_{S_2} , P_{CdS}) e dos materiais puros Cd e S (P_{Cd}^0 , $P_{S_2}^0$).

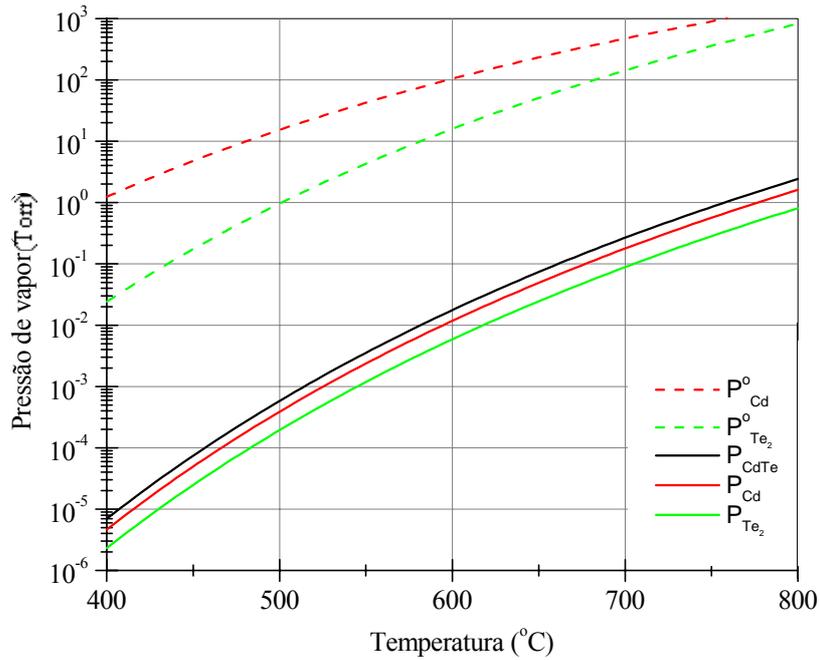


FIG.2.32 Pressões de vapor de Cd e Te₂ sobre CdTe (P_{Cd} , P_{Te_2} , P_{CdTe}) e dos materiais puros Cd e Te (P_{Cd}^0 , $P_{Te_2}^0$).

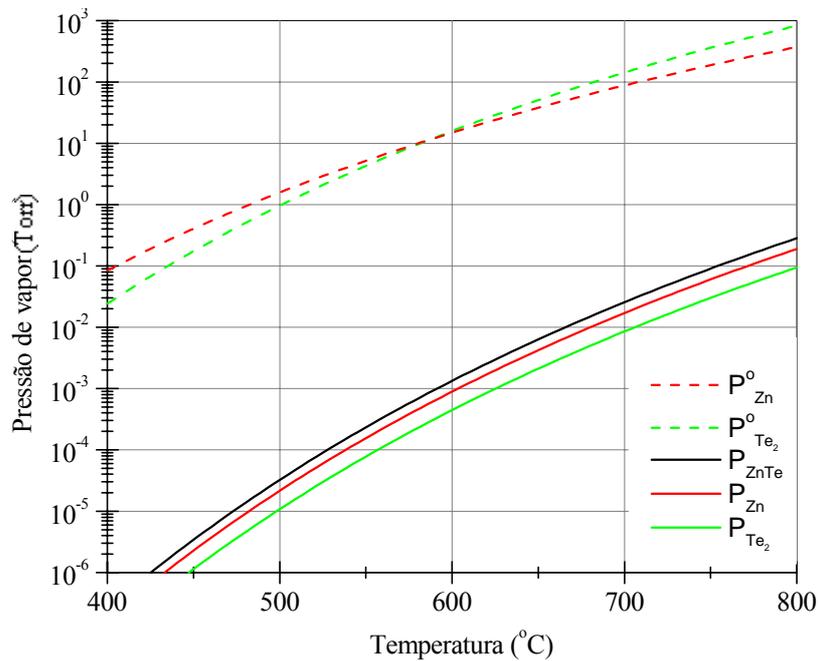


FIG.2.33 Pressões de vapor de Zn e Te₂ sobre ZnTe (P_{Zn} , P_{Te_2} , P_{ZnTe}) e dos materiais puros Zn e Te (P_{Zn}^0 , $P_{Te_2}^0$).

Devido às altas pressões envolvidas no sistema de CSS (normalmente acima de 1 Torr), o principal mecanismo de transporte de massa é a difusão, e não a evaporação livre.

ANTHONY et al. (1984) apresentaram um desenvolvimento matemático desse mecanismo, que é apresentado a seguir.

Os fluxos estacionários de A e B₂ podem ser descritos a partir da 1ª lei de Fick:

$$F = -D \frac{dC}{dx} \quad \text{EQ. 2.17}$$

$$C = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT} \quad \text{EQ. 2.18}$$

$$F = \frac{D}{kh} \left[\frac{P_{fo}}{T_{fo}} - \frac{P_{sub}}{T_{sub}} \right] \quad \text{EQ. 2.19}$$

onde F e C são o fluxo e a concentração de moléculas, respectivamente, D é o coeficiente de difusão, k é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-6} \text{ J.K}^{-1}$) e h é a distância fonte-substrato.

Para as moléculas de A e B₂ que estão se difundindo através do gás ambiente têm-se:

$$F_A = \frac{D_{A,j}}{kh} \left[\frac{P_{A(fo)}}{T_{fo}} - \frac{P_{A(sub)}}{T_{sub}} \right] \quad \text{EQ. 2.20}$$

$$F_{B_2} = \frac{D_{B_2,j}}{kh} \left[\frac{P_{B_2(fo)}}{T_{fo}} - \frac{P_{B_2(sub)}}{T_{sub}} \right] \quad \text{EQ. 2.21}$$

onde o índice j representa o gás presente no ambiente de deposição e D_{i,j} é o coeficiente de difusão da espécie i (no caso, A ou B₂) difundindo-se através da espécie j, o qual pode ser derivado a partir da teoria cinética dos gases (JOST, 1960). Portanto:

$$D_{i,j} = \frac{3kT}{[2(P_i + P_j)(\sigma_i + \sigma_j)^2]} \left[\frac{kT(m_i + m_j)}{2\pi m_i m_j} \right]^{1/2} \quad \text{EQ. 2.22}$$

onde P_i é a pressão parcial de A ou B₂, σ é o diâmetro molecular de colisão e m é a massa molecular = molécula-grama (mol)/número de Avogadro (N_A = 6,02 x 10²³ átomos/mol), listados na TAB.2.11.

Através do coeficiente D_{i,j}, nota-se que quanto maior o diâmetro e a massa molecular, menor o valor do coeficiente de difusão e menor o fluxo, o que diminuirá a taxa de deposição. Ademais, para as condições típicas de um sistema CSS, P_j >> P_i, o que significa que o coeficiente de difusão é inversamente proporcional à pressão do sistema.

TAB.2.11 Moléculas-grama e diâmetros na forma $\sigma(T) = \sigma_{\infty} (1 + s/T)^{1/2}$. σ_{∞} é o diâmetro de colisão em $T \rightarrow \infty$ e s é uma constante em Kelvin (LANDLT-BOERNSTEIN, 1965).

Molécula	σ_{∞} (nm)	s (K)	Mol (g)
Cd	0,244	1053	112,4
Zn	0,232	876	65,4
Te₂ (I₂)*	0,445	568	255,2
S₂ (Cl₂)*	0,368	351	64,1
He	0,182	173	4,0
Ar	0,299	142	40,0
H₂	0,222	234	2,0
O₂	0,302	125	32,0
N₂	0,322	105	28,0

* Os diâmetros das moléculas de Te₂ e S₂ são aproximados pelos de seus vizinhos na tabela periódica (I₂ e Cl₂, respectivamente).

A suposição de um estado estacionário, com as concentrações das espécies A e B₂ constantes ao longo do tempo, é plausível, pois o tempo característico para a difusão ($\tau_{A(ou\ B_2)}$), dado pela EQ.2.23 (MCCANDLESS e DOBSON, 2004), é muito menor que os tempos típicos de deposição:

$$\tau_{A(ou\ B_2)} = \frac{h^2}{D_{A(ou\ B_2),j}} \quad \text{EQ. 2.23}$$

No estado estacionário, os fluxos atômicos de A e B podem ser relacionados como:

$$F = F_A = 2F_{B_2} \quad \text{EQ. 2.24}$$

Como nas condições usuais de deposição $\Delta T = T_{fo} - T_{sub} > 70^\circ\text{C}$, assim $P_{AB(fo)} \geq 10P_{AB(sub)}$, o que permite que sejam desprezados os termos $P_{A(sub)}$ e $P_{B_2(sub)}$ nas EQs. 2.20 e 2.21.

Das EQs.. 2.20, 2.21 e 2.24, vem:

$$\frac{F_A}{F_{B_2}} = 2 = \frac{D_{A,j}}{D_{B_2,j}} \frac{P_{A(fo)}}{P_{B_2(fo)}} \quad \text{EQ. 2.25}$$

Definindo $r = P_{A(fo)} / P_{B_2(fo)}$, a EQ. 2.25 pode ser re-escrita como:

$$r = 2 \frac{D_{B_2,j}}{D_{A,j}} \quad \text{EQ. 2.26}$$

A partir da EQ. 2.26 e dos valores da TAB. 2.11, podem ser determinadas as razões $D_{A,j}/D_{B_2,j}$ e r , conforme mostrado na TAB. 2.12.

TAB.2.12 Razões entre coeficientes de difusão das espécies gasosas e entre as pressões parciais ($r = P_{A(f_0)}/P_{B_2(f_0)}$) dos compostos CdS, CdTe e ZnTe.

Composto	$D_{A,j}/D_{B_2,j}$	r
CdS	1,13	1,77
CdTe	1,85	1,08
ZnTe	2,23	0,89

Devido aos maiores valores de massa e diâmetro moleculares do Te_2 em relação ao Cd e Zn, os coeficientes de difusão do Zn e do Cd são cerca de duas vezes o do Te_2 . Essa relação de coeficientes de difusão resulta em um maior fluxo de saída de Cd e Zn em relação a Te_2 da fonte, o que leva a uma diminuição da razão $P_{A(f_0)}/P_{B_2(f_0)}$ de 2 (sublimação congruente, conforme a EQ. 2.15) para os valores da TAB. 2.12. Esses valores de r foram obtidos considerando-se $\Delta T \geq 70^\circ C$. Porém quando $\Delta T \leq 70^\circ C$, os termos $P_{A(sub)}$ e $P_{B_2(sub)}$ não podem ser desprezados, resultando em um aumento no valor de r . Além disso, a partir de uma análise térmica pode-se mostrar que as temperaturas reais nas superfícies do substrato e da fonte se aproximam, diminuindo o valor de ΔT e, portanto, aumentando r . Quando ΔT se aproxima de zero, r tende para 2. Essa variação no valor de r gera um erro de cerca de 20% na taxa teórica de deposição do filme, conforme ANTHONY et al. (1984).

A partir da definição de r e das EQs.2.12 e 2.20, obtem-se:

$$F = \frac{D_{A,j}}{kh} \left[\frac{r^{1/3} K_{fo}^{2/3}}{T_{fo}} - \frac{2^{1/3} K_{sub}^{2/3}}{T_{sub}} \right] \quad \text{EQ. 2.27}$$

A taxa de deposição do filme pode ser expressa na seguinte forma:

$$\text{Taxa de deposição por difusão } (\Gamma_D) = F \frac{M_{AB}}{N_A \rho_{AB}} \quad \text{EQ. 2.28}$$

onde F é o número de pares de átomos que chegam ao substrato por unidade de área e por unidade de tempo, M_{AB} é o massa molar do composto ($CdS = 144,5 \text{ g}$, $CdTe = 240,0 \text{ g}$ e $ZnTe = 193,0 \text{ g}$), N_A é o número de Avogadro e ρ_{AB} é a densidade do filme, que pode ser

aproximada para a densidade do cristal ($\text{CdS} = 4,8 \text{ g/cm}^3$, $\text{CdTe} = 6,2 \text{ g/cm}^3$ e $\text{ZnTe} = 5,9 \text{ g/cm}^3$).

Quando mais de um gás está presente no ambiente, o cálculo do coeficiente de difusão envolverá uma média ponderada, de acordo com as percentagens dos gases presentes.

Como a taxa de deposição é proporcional ao coeficiente de difusão, todos os fatores que influem neste influem da mesma forma na taxa. Assim a taxa será menor na presença de gases de moléculas mais pesadas e maiores como Ar, N_2 e O_2 do que gases de moléculas menores como He e H_2 .

Com base nesta modelagem, podem-se deduzir as seguintes relações entre a taxa e os parâmetros de deposição, as quais são verificadas experimentalmente (KESTNER, 2003; KUMAR, 2003; SOSA et al., 1990; ANTHONY et al., 1984):

- é proporcional à diferença $\Delta T = T_{fo} - T_{sub}$;
- é inversamente proporcional à distância fonte-substrato;
- é inversamente proporcional à pressão do sistema.

Com base nisso, por exemplo, para se obter a mesma taxa de deposição, mantendo-se a pressão constante e diminuindo a temperatura do substrato, é necessário aumentar a distância fonte-substrato.

Um outro mecanismo de transporte que pode limitar a taxa em uma deposição por CSS é a evaporação livre, desde que a pressão seja menor, em geral, que 1 Torr. Empiricamente observa-se que com a diminuição da pressão abaixo de 1 Torr, a taxa de deposição passa a ser menor que a prevista pelo mecanismo de difusão, o que pode ser explicado a partir da diminuição do coeficiente de aderência, i.e., quanto menor a pressão do sistema, mais fácil é a re-sublimação das moléculas (ROMEO et al., 2004; KESTNER, 2003). Neste caso, podem-se utilizar para cálculo da taxa de deposição máxima a teoria cinética dos gases e a equação deduzida com base nesta teoria para taxa de colisão de moléculas em uma superfície:

$$\text{Taxa de deposição por evaporação livre} (\Gamma_{EL}) = \frac{M_{AB} P_{A(sub)}}{\rho_{AB} (2 \pi R m_A T_{sub})^{1/2}} \quad \text{EQ. 2.29}$$

Na transição entre os mecanismos de transporte controlado por difusão e o controlado por evaporação livre, pode-se utilizar um conceito similar ao proposto por RATSCH e VENABLES (2003) de taxa competitiva, i.e., em que ambos os mecanismos atuam em paralelo, com suas taxas se adicionando inversamente e a taxa equivalente (Γ_E) sendo o inverso desta adição:

$$\frac{1}{\Gamma_E} = \frac{1}{\Gamma_D} + \frac{1}{\Gamma_{EL}} \quad \text{EQ. 2.30}$$

No regime limitado por evaporação livre o livre caminho médio (mean free path - mfp) aumenta, podendo atingir a ordem de grandeza da distância fonte-substrato (ANTHONY et al., 1984); para cálculo do mfp, tem-se:

$$\text{mfp} = \frac{kT}{P_{\text{sist}} \pi \sigma^2 \sqrt{2}} \quad \text{EQ. 2.31}$$

onde σ é o diâmetro molecular do gás do sistema. Essa equação pode ser aproximada, por exemplo para uma mistura de N_2 e O_2 (80:20), como:

$$\text{mfp}(\text{cm}) \approx \frac{5 \times 10^{-3}}{P_{\text{sist}} (\text{Torr})} \quad \text{EQ. 2.32}$$

As EQs.2.28 a 2.30 se ajustam bem aos dados experimentais, como os de KESTNER (2003), SOSA et al. (1990) e ANTHONY et al. (1984), como mostrado na FIG.2.34.

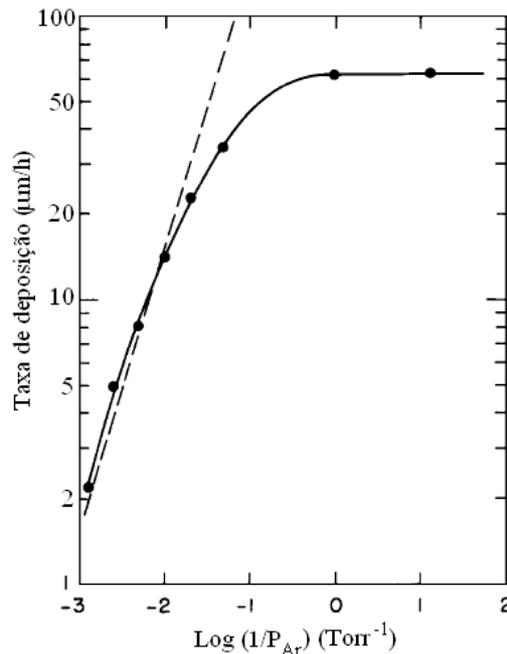


FIG.2.34 Variação da taxa de deposição com a pressão de argônio. Taxa de deposição limitada por difusão representada pela linha pontilhada. $T_{fo} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{sub} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ e $h = 0,87 \text{ mm}$ (ANTHONY et al., 1984).

Em virtude de o coeficiente de aderência variar com a pressão, o tipo e a temperatura do substrato, as equações apresentadas fornecem valores que muitas vezes não coincidem com os obtidos em experimentos. CRUZ-CAMPA E ZUBIA (2009) utilizaram um modelo semi-empírico para obter equações que se ajustassem melhor aos dados experimentais.

2.3.2 FORMAÇÃO DO FILME

A formação de um filme envolve duas etapas que ocorrem simultaneamente: nucleação e crescimento. A etapa de nucleação é precedida de uma etapa de condensação das moléculas na fase vapor. As moléculas de A (g) e B₂ (g) que estão incidindo no substrato são fisicamente adsorvidas, podendo ser posteriormente quimicamente adsorvidas ou re-sublimadas. Elas apresentam um tempo de vida na superfície do substrato, no qual podem interagir com outros átomos adsorvidos para formar agregados (clusters), o que é a etapa de nucleação.

É importante que alguns conceitos sejam apresentados a partir deste ponto para as discussões seguintes. Uma visão mais aprofundada é dada por OHRING (2002). Um destes conceitos é o da supersaturação (S), dada por:

$$S = \frac{P_{AB(fo)}}{P_{AB(sub)}} \quad \text{EQ. 2.33}$$

onde $P_{AB(fo)}$ é a pressão de vapor na fonte e $P_{AB(sub)}$ é a pressão de vapor em equilíbrio com o condensado no substrato. A supersaturação é um parâmetro que influenciou diretamente na força motriz para a reação de condensação vapor \rightarrow sólido, i.e.:

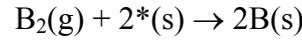
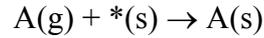
$$\Delta G_V = RT_{sub} \ln\left(\frac{a_s}{a_v}\right) = \frac{kT_{sub}}{\Omega} \ln\left(\frac{P_{AB(sub)}}{P_{AB(fo)}}\right) = -\frac{kT_{sub}}{\Omega} \ln(S) \quad \text{EQ. 2.34}$$

onde ΔG_V a variação de energia livre de condensação por unidade de volume, a_s e a_v são as atividades da fase sólida e da fase vapor e Ω é o volume atômico/molecular. Sem supersaturação (≤ 1), ΔG_V é ≥ 0 e não ocorre a nucleação.

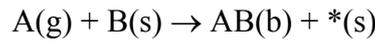
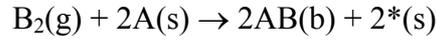
Conforme comentado no item 2.3.1, as pressões de vapor dos compostos AB são menores que as dos materiais puros A e B, o que representa uma diminuição da supersaturação caso se condensem os materiais puros. Dessa forma, a formação de agregados de AB apresenta uma maior força motriz.

As reações que levam à formação de AB são (MEYERS et al., 1998):

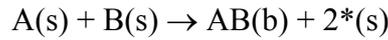
(i) adsorção superficial:



(ii) mecanismo de Eley-Rideal:



(iii) mecanismo de reação superficial:



onde o símbolo * representa uma posição de sítio na superfície, que será ocupada ou liberada e (b) representa uma molécula que não esteja na superfície (bulk).

A partir da teoria da capilaridade aplicada à nucleação, os agregados somente serão estáveis se apresentarem um raio maior que o valor crítico (r^*) dado pela seguinte equação (OHRING, 2002):

$$r^* = \frac{-2\gamma_{vf}}{\Delta G_v} = \frac{2\Omega\gamma_{vf}}{kT_{sub} \ln(S)} \quad \text{EQ. 2.35}$$

onde γ_{vf} é a energia interfacial filme-vapor (ou energia superficial do filme).

Para um núcleo formado com raio $r > r^*$, o mesmo é estável e cresce com a deposição. Porém se $r < r^*$, o núcleo é instável e é re-sublimado.

A variação de energia livre associada à formação do núcleo crítico (ΔG^*), que engloba ΔG_v e as energias das interfaces criadas (filme-vapor e filme-substrato) e excluídas (substrato-vapor), é dada por:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{vf}^3}{3\Delta G_v^2} S(\theta) = \frac{16\pi\Omega^2\gamma_{vf}^3}{3[kT_{sub} \ln(S)]^2} S(\theta) \quad \text{EQ. 2.36}$$

onde $S(\theta)$ é o fator de molhamento (θ é o ângulo de molhamento ou de contato) e é dado por:

$$S(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta).(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad \text{EQ. 2.37}$$

A taxa de nucleação (I) pode ser posta em função de ΔG^* :

$$I \propto \Gamma_E \exp\left(\frac{\Delta G_{des} - \Delta G_{ds} - \Delta G^*}{kT_{sub}}\right) \quad \text{EQ. 2.38}$$

onde ΔG_{des} é a energia livre de ativação para o processo de desorção (re-sublimação) e ΔG_{ds} é a energia livre de ativação para a difusão superficial dos átomos adsorvidos.

Baseado nos conceitos apresentados, tem-se que, quanto maior a temperatura do substrato (T_{sub}), maior a pressão de vapor no substrato ($P_{\text{AB(sub)}}$), menor a supersaturação (S), menos negativa a variação de energia livre de condensação por unidade de volume (ΔG_v), maior o raio crítico (r^*), maior a barreira para formação do núcleo crítico (ΔG^*) e menor a taxa de nucleação (I).

Após a formação dos primeiros núcleos estáveis, estes incorporam os átomos incidentes e agregados subcríticos e crescem em tamanho, enquanto a densidade de ilhas rapidamente satura, i.e., atinge um máximo que é menor quanto maior for a temperatura do substrato. O próximo estágio envolve a coalescência de ilhas, em que ocorre uma diminuição da densidade de ilhas, resultando em um descobrimento local do substrato onde posterior nucleação (chamada de secundária) pode ocorrer. A coalescência prossegue até que uma rede conectada com canais não-preenchidos se desenvolve. Com a continuação da deposição, pode ocorrer a nucleação secundária nestes canais ou mesmo o crescimento das ilhas coalescidas através da incorporação dos átomos incidentes da fase vapor, resultando no preenchimento e encolhimento dos canais, deixando apenas pequenos furos. Finalmente, os furos são preenchidos completamente, e um filme contínuo é formado (OHRING, 2002; NEUGEBAUER, 1970).

Em um estudo de MAJOR et al. (2007), com o uso de microscopia de força atômica (MFA), foram observadas as etapas de nucleação e crescimento de um filme de CdTe depositado por CSS (FIG.2.35). Os parâmetros de deposição foram $T_{\text{fo}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{sub}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 200 \text{ Torr}$, esta última relativamente alta para diminuir a taxa de deposição para que pudessem ser observados os estágios iniciais de crescimento em uma faixa de tempo alta, no caso de 1 a 60 min. O modo de crescimento observado foi por ilhas (ou Volmer-Weber). Conforme demonstrado pelos autores, os mecanismos dominantes foram a migração superficial das espécies adsorvidas e a re-sublimação dos núcleos instáveis nos estágios iniciais até 10 min; após isso, o mecanismo dominante foi o de coalescência, sendo que a nucleação secundária não foi observada. Por fim, cada ilha estável até antes da coalescência possivelmente se desenvolveu como um grão no filme contínuo.

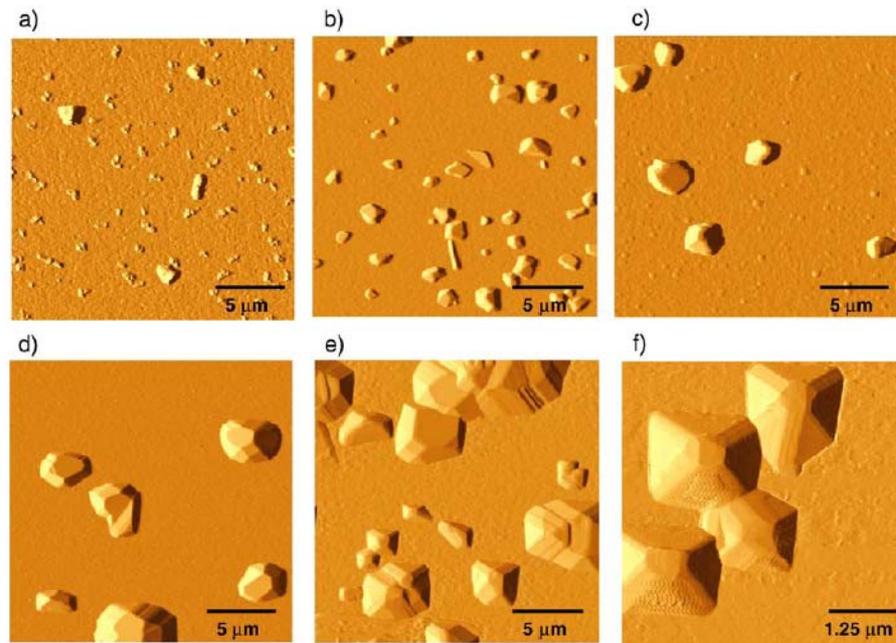


FIG.2.35 Imagens de MFA de ilhas de CdTe após vários tempos de deposição: a) $t = 1$ min, b) $t = 5$ min, c) $t = 10$ min, d) $t = 30$ min, e) $t = 60$ min. f) mostra a coalescência de ilhas ($t = 30$ min), conforme MAJOR et al. (2007).

Conforme supracitado, com o aumento da temperatura de substrato, há um aumento do raio crítico (EQ.2.35), o que explica os grandes tamanhos de grão observados nos filmes depositados por CSS. Paralelamente, com o aumento da temperatura do substrato há o aumento da mobilidade das espécies, i.e., da migração superficial, de acordo com a equação (PORTER e EASTERLING, 1993):

$$\text{Mobilidade} \propto \exp\left(\frac{-\Delta G_{ds}}{kT_{sub}}\right) \quad \text{EQ. 2.39}$$

O tamanho de grão para filmes de CdTe depositados por CSS em altas temperaturas de substrato (HT) está na faixa de 3-5 μm , enquanto que para filmes em baixas temperaturas de substrato (LT) está em 0,3-1 μm , para espessuras na faixa de 5-8 μm (BIRKMIRE E ESER, 1997). Tanto a menor taxa de nucleação (e maior tamanho de raio crítico) quanto a maior mobilidade dos átomos explicam o maior tamanho de grão final em filmes depositados em maiores temperaturas de substrato. Porém outros mecanismos podem atuar durante o crescimento do filme:

(i) Crescimento de grão devido às altas temperaturas de substrato, ou seja, durante a deposição pode haver um processo de recozimento simultâneo. A força motriz para o processo de crescimento de grão é a redução da energia associada aos contornos de grão.

(ii) Para filmes finos, em geral, é observado um limite de tamanho de grão, onde este não consegue ultrapassar o valor da espessura do filme, devido ao equilíbrio das tensões superficiais nos contornos de grão que afloram à superfície (REED-HILL, 1968). Neste caso limite, o aumento de grão só é possível com o aumento da espessura. Para filmes mais espessos é possível chegar a grandes tamanhos de grão, como 100 μm (HERNANDEZ et al., 1994).

Para os filmes de CdS um grande tamanho de grão não tem tanta importância quanto para os filmes de CdTe, pois naquele caso o mais importante é que o filme seja livre de furos, o que é mais facilmente obtido com a diminuição da granulação (FEREKIDES et al., 1996). Assim, há uma temperatura ótima de substrato para deposição de CdS por CSS, que é cerca de 500 °C, resultando em um máximo V_{OC} .

Além da temperatura do substrato, a taxa de incidência de átomos tem um grande efeito na taxa de nucleação, conforme a EQ.2.38. Portanto, todos os fatores que influem na taxa de incidência também influem na taxa de nucleação. Quanto maior a taxa de incidência de átomos, maior a energia cinética dos átomos adsorvidos, maior a mobilidade destes, o que resulta em maior tamanho de grão (NEUGEBAUER, 1970; CHOPRA, 1969). Porém, com o aumento desta taxa, os átomos interagem (colidem) fortemente entre si, diminuindo a migração superficial, além de ocorrer um aumento da taxa de nucleação (menor tamanho de núcleo crítico), o que leva a um menor tamanho de grão. Os dois efeitos são antagônicos, resultando em um tamanho de grão ótimo para um valor médio de taxa de deposição. Um dos parâmetros de deposição que influi na taxa de incidência é a pressão. Quanto maior a pressão, menor o fluxo de átomos (EQs.2.22 e 2.27). Conforme observado por FALCÃO et al. (2005) e ZELAYA et al. (1988), há uma faixa de pressão ótima de 1-50 Torr, onde os filmes apresentam um maior tamanho de grão.

2.3.3 PERFIS DE TEMPERATURA

Foi visto no item 2.3.2 que as temperaturas da fonte e do substrato durante a deposição influenciam o tamanho de grão e a presença ou não de furos no filme. Porém os perfis de aquecimento da fonte e do substrato, antes da deposição propriamente dita, têm também um papel importante na produção de filmes que sejam mais adequados para as células solares. O

perfil considerado usual ou convencional nas deposições por CSS é mostrado na FIG. 2.36(a) (OKAMOTO et al., 2001, LI et al., 1996; FERKIDES et al., 1996; MITCHELL, 1975). Há uma rampa de aquecimento igual para a fonte e para o substrato (passo 1). À primeira vista, não haveria deposição de CdTe, mas apenas uma limpeza de impurezas superficiais da fonte e do substrato (moléculas adsorvidas). Porém, foram observadas deposições de CdTe durante a rampa de aquecimento (passo 1), o que leva à produção de filmes depositados em temperaturas inferiores à temperatura de deposição propriamente dita (OKAMOTO et al., 2001). Esses filmes inicialmente depositados não apresentam propriedades tão boas quanto às dos filmes depositados nas temperaturas de deposição programadas (passo 3), que são mais altas. O tempo de deposição, assim, seria igual ao passo 2 mais o passo 3.

Por meio do uso do perfil da FIG.2.36(b), com a temperatura da fonte sendo aumentada em uma taxa menor que a temperatura do substrato, OKAMOTO et al. (2001) obtiveram uma eficiência de célula de CdS/CdTe igual a 15,3% (~1,5% a mais do que era obtido com o perfil convencional). O melhor resultado alcançado foi com um menor tempo do passo 2. Com um aumento do tempo do passo 2, houve uma diminuição da eficiência da célula, devido ao excessivo grau de interdifusão entre as camadas de CdTe e CdS.

No perfil da FIG.2.36(c), utilizado por BONNET et al. (1994), é realizado o aquecimento do substrato até que este atinja a temperatura de deposição, porém o aquecimento da fonte ocorre inicialmente por meio do calor transferido através do substrato (passo 1). Somente depois do substrato atingir a temperatura de deposição, a fonte terá seu aquecimento realizado independentemente (passo 2). É similar ao perfil (b), porém com um maior gradiente de temperatura entre a fonte e o substrato.

Através do uso do perfil da FIG.2.36(d), chamado de cruzado (crossover), conforme MITCHELL et al. (1975), foram obtidos um dos maiores tamanhos de grãos para filmes de CdTe (até 60 μm) citados na literatura. A temperatura do substrato é inicialmente mantida maior que a da fonte. A partir da rampa de descida da temperatura do substrato para a temperatura de deposição desejada, a supersaturação no substrato continua baixa, o que resulta em uma baixa taxa de nucleação, permitindo assim a formação de grãos maiores e melhor epitaxia.

Com o uso dos perfis (e) e (f) da FIG.2.36, LI et al. (1996) também produziram filmes com grandes tamanhos de grão. No caso do perfil (e), no passo 2 a temperatura do substrato é elevada até uma temperatura de nucleação (T_n), maior que a temperatura de deposição desejada, o que diminui a supersaturação, aumenta o raio crítico, permitindo que grandes

tamanhos de grãos sejam obtidos. Desta forma, os autores conseguiram aumentar a eficiência das células obtidas, com a temperatura de substrato de ~ 625 °C, em relação às produzidas com o uso do perfil convencional. Porém, como o aumento do tamanho de grão (principalmente quando o tamanho de grão é da ordem da espessura do filme) possibilita uma maior formação de furos, aumentando as chances de curto-circuito, eles utilizaram um outro perfil (f), de “duas ondas”. Neste caso, foram introduzidos dois novos segmentos: 1) no passo 3 a temperatura é diminuída até uma temperatura de tamponamento (plugging - T_p), de modo a aumentar as possibilidades de que ocorra nucleação secundária nos furos; 2) passo 4, a temperatura é elevada até um segmento de recozimento (annealing - T_a). Assim, os filmes produzidos apresentaram a menor densidade de furos entre os perfis analisados, mantendo-se um tamanho médio de grão grande, e as células resultantes atingiram as maiores eficiências (de até 12%).

No perfil da FIG.2.36(g), utilizado por AMIN et al. (1999), as temperaturas da fonte e do substrato foram elevadas conjuntamente, de modo a permitir que houvesse apenas uma limpeza superficial. No passo 2 ambas as temperaturas são diminuídas, sendo que a da fonte é mantida constante a partir do início do passo 3, enquanto que a do substrato é reduzida por mais 20°C, até que no passo 4 tem-se a deposição propriamente dita. Este perfil foi utilizado com o objetivo de crescer filmes de CdTe de ~ 1 μm , com o mínimo de furos no filme.

Por fim, na FIG.2.36(h) é mostrado um perfil que permite o crescimento de grãos menores que os obtidos com o perfil convencional (FEREKIDES et al., 1996; MITCHELL et al., 1975). Neste caso, a temperatura do substrato é mantida maior que a da fonte durante o passo 2. Em seguida a temperatura do substrato é diminuída até a temperatura de deposição desejada, mantendo-se a da fonte constante e igual a do substrato. Durante o passo 3, a temperatura da fonte é elevada até a temperatura de deposição desejada. A diminuição do tamanho de grão observada nos filmes depositados pode ser explicada pela desordem introduzida na superfície do substrato atacada termicamente. Assim, filmes com uma menor densidade de furos podem ser obtidos, o que é de especial interesse para os filmes de CdS.

Caso o substrato seja vidro/TCO/CdS, nos perfis em que a temperatura do substrato permanece durante algum tempo acima da temperatura da fonte, pode haver re-sublimação de CdS (OKAMOTO et al., 2001), devido ao gradiente de temperatura. Essa situação também resulta em um maior grau de mistura do CdS e do CdTe e, logo, em uma diminuição excessiva da espessura do CdS, o que é prejudicial para a eficiência da célula. Além disso, a

superfície exposta do TCO, por permitir uma menor taxa de deposição de CdTe comparada ao CdS, pode levar à formação de furos no filme e, assim, a caminhos de desvio de corrente.

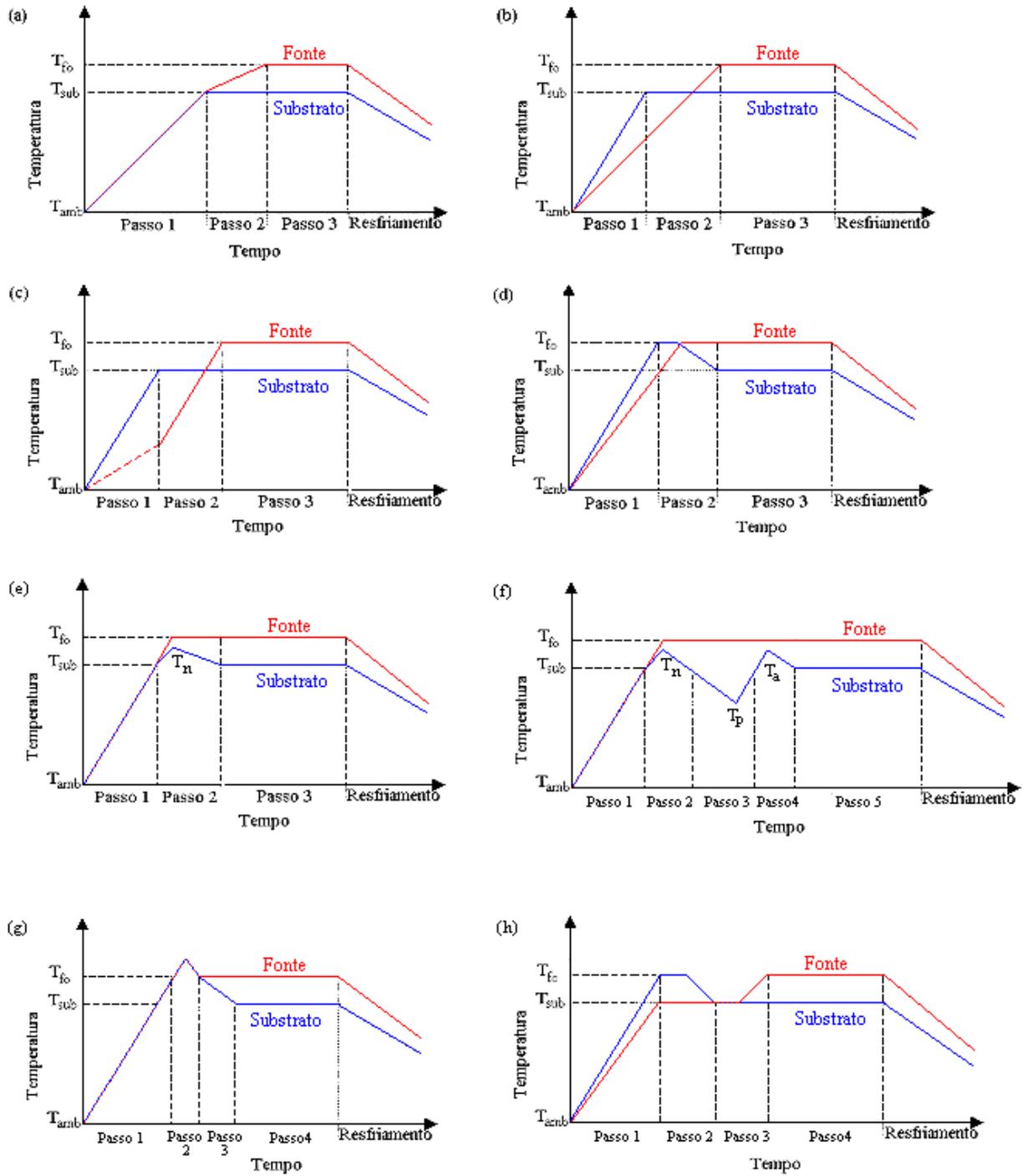


FIG. 2.36 Perfis de temperatura para deposições por CSS.

2.3.4 EFEITO DOS GASES NA DEPOSIÇÃO POR CSS

Os gases utilizados em um sistema CSS podem ser divididos em inertes (como Ar, He e N₂) e reativos (H₂ e O₂). Apesar da diminuição drástica na taxa de deposição (de até 90% para O₂, conforme KUMAR, 2003, e CONTRERAS-PUENTE et al., 2001; e de até 40% para H₂, conforme ANTHONY et al., 1984), tanto H₂ como O₂ devem ser utilizados em deposições por CSS para alterar alguma característica dos filmes de CdS e CdTe e produzir dispositivos muito mais eficientes. Para compensar esta diminuição da taxa, pode-se, por exemplo, aumentar a temperatura da fonte.

O hidrogênio é utilizado antes das deposições, com a temperatura do substrato na faixa de 350 a 400°C e pressão de 0,1 a 50 Torr, por cerca de 10 a 30 min, com várias finalidades. A primeira delas é a de reduzir, e portanto, limpar a superfície do filme de CdS de óxidos adsorvidos, entre os quais o CdO e o CdSO₄, que são muito resistivos e, logo, aumentariam a resistência em série e a densidade de estados interfaciais na junção CdS/CdTe (ROMEO et al., 2003). Esse recozimento na presença de H₂, usado antes da deposição do CdTe sobre a superfície do CdS e que funciona como uma limpeza in situ ou um ataque térmico, além de formar uma atmosfera redutora, permite a vaporização de uma fina camada (20 a 30 nm) do substrato (CdS), minimizando os estados interfaciais extrínsecos (CHU et al., 1988). Isto também estimula o crescimento epitaxial do filme, pois causa um aumento de grão do CdS, além da limpeza superficial, produzindo filmes pseudo-epitaxiais de CdTe (KIM e KIM, 2001). FAHRENBRUCH et al. (1974) produziram filmes de CdTe de 15 µm de espessura com tamanhos de grão na faixa de 30 a 60 µm, através de um tratamento similar em uma atmosfera de H₂. Porém, o tratamento com H₂ resulta em uma perda preferencial de enxofre (S), sendo que os defeitos originados desse processo, provavelmente vacâncias de enxofre (V_S), geram níveis rasos próximos a banda de condução, o que se traduz em uma diminuição da energia de bandgap medida (MOUTINHO et al., 1996).

O oxigênio tem um papel de grande importância durante a deposição tanto do CdS como do CdTe, sendo utilizado em uma pequena quantidade (0,1 a 5 Torr), puro ou acompanhado de um gás inerte, como gás do sistema. As principais razões que levam as células produzidas com O₂ a apresentar altas eficiências são as seguintes:

- (i) O oxigênio age como aceitador no CdTe, melhorando as características tipo-p (CONTRERAS-PUENTE et al., 2001; FERKIDES et al., 2000; TYAN et al., 1984).
- (ii) Diminui o tamanho de grão do filme e aumenta a densidade do mesmo, pois grãos menores resultam em um melhor empacotamento do filme como um todo. Isso é explicado, conforme DHERE e DHERE (2005) e FERKIDES et al. (2000), pelo fato de que o oxigênio aumenta a taxa de nucleação através da formação de óxidos (CdO, CdSO₄, CdTeO₃, principalmente), que atuam como sítios de nucleação. Esses óxidos apresentam menor pressão de vapor que o CdS e o CdTe, e desta forma apresentam um menor raio crítico para a nucleação e o crescimento em relação ao CdS e ao CdTe, aumentando a densidade de núcleos. Desta forma, filmes mais densos são obtidos, os quais estão menos sujeitos aos curtos-circuitos e à formação de junções fracas.
- (iii) Controla e homogeneiza a formação da camada de CdSTe, que é resultante da interdifusão de S e Te (YAN et al., 2001), como citado no item 2.2.3. A interdifusão é importante em virtude da formação deste composto, que diminui os estados interfaciais entre o CdS e o CdTe; porém se for demasiada, diminui a eficiência das células solares, já que a reação de interdifusão em excesso diminui a espessura da camada de CdS, além de ser uma difusão heterogênea (principalmente pelos contornos de grão), o que leva à diminuição do V_{OC} . Com O₂ há a formação de CdO, que dificulta a interdifusão de S e Te pelos contornos de grão, devido à maior energia de ligação Cd-O, resultando em um aumento de V_{OC} e conseqüente aumento da eficiência de uma célula.
- (iv) Passiva eletricamente os contornos de grãos e superfícies, devido aos óxidos formados, que podem ser isolantes (BOSIO et al., 2005; ROMEO et al., 2004; MCCANDLESS e BIRKMIRE, 2000) ou do tipo n (CHU e CHU, 1995), convertendo a superfície dos grãos de CdTe-p para n; logo, formam-se junções verticais p-n nos contornos de grãos (também chamadas de barreiras para coleção de carga, conforme LOFERSKI, 1979), que são efetivas no processo de coleção dos portadores foto-gerados, em virtude de repelir os portadores minoritários, evitando-se a recombinação nos contornos de grão.
- (v) Reage preferencialmente com o cádmio durante a deposição, o que gera deficiência do mesmo nos filmes de CdTe depositados. Isso resulta na formação de vacâncias de Cd (V_{Cd}), que atuam como aceitadoras, aumentando a condutividade tipo p do filme (FENG et al., 2005; CHUNG et al., 1995).

Além do exposto, a formação controlada de óxidos durante a deposição dos filmes, tanto de CdS quanto do CdTe, dificulta a formação excessiva de óxidos, inclusive ao longo dos

contornos de grãos, a qual pode ocorrer na etapa de tratamento com CdCl_2 ao ar, conforme observado por MCCANDLESS et al. (2003). Esses óxidos em quantidade excessiva, por serem materiais de alta resistividade, dificultam a formação de contatos de baixa resistência, além de aumentarem a velocidade de recombinação ao longo dos contornos de grão. Assim, apesar de o oxigênio ser fundamental para o dispositivo final, deve haver um controle no grau de oxidação, tanto nas etapas de deposição, quanto durante o tratamento de recozimento na presença de CdCl_2 .

2.3.5 FONTES DE MATERIAL

Um ponto de grande importância da técnica CSS é a fonte de material a ser utilizada. Conforme observado por NICOLL (1963), a ausência de material na fonte em uma determinada região se reproduz no filme depositado. Devido à pequena distância fonte-substrato, irregularidades de altura da superfície da fonte podem introduzir um alto grau de rugosidade no filme. Portanto, para garantir uma deposição uniforme, a fonte deve ser livre de furos, plana, i.e., sem grandes irregularidades em sua altura, e deve ter uma área maior que a do substrato em que se deseja depositar o filme (ROMEO et al., 2000). Diversos tipos de fonte podem ser utilizados, sendo que, em geral, cada grupo de pesquisa tem otimizado seu próprio método de fabricação de fonte (PINHEIRO et al., 2006). A forma mais simples é o uso de pó do material, porém enquanto as partículas não estiverem sinterizadas, pode haver a ejeção de partículas em direção ao substrato, produzindo um filme não uniforme. Ademais, HIGUCHI et al. (1999) observaram que o uso repetido da mesma carga de pó (cerca de 100 vezes) resultou em diferentes taxas de deposição com o uso dos mesmos parâmetros de deposição: nas primeiras deposições a taxa de deposição do filme foi baixa, depois se estabilizou, mas nas últimas deposições novamente foi baixa. Isso pode ser explicado com base na variação da condutividade térmica: inicialmente baixa, em função da porosidade, depois alta, devido à sinterização das partículas de pó, e depois novamente baixa, pois se formaram furos na fonte. Com isso, pode haver uma baixa taxa de utilização do material da fonte (~10%) e, conseqüentemente, um grande desperdício de material. Logo, para garantir maior homogeneidade de espessura na deposição por CSS, os requisitos para uma fonte adequada são: baixa porosidade e uniformidade.

Diversas técnicas têm sido utilizadas para atender os requisitos mencionados, entre as quais têm-se:

- (i) Compactação de pó do material em uma prensa, produzindo uma pastilha (BONNET, 1994).
- (ii) Aplicação de pasta feita a partir do pó do material a ser sublimado e um ligante (propileno glicol) sobre um substrato (HIGUCHI et al., 1999; AHN et al., 1998; HAN et al., 1998; CHUNG et al., 1995). Em seguida, é feita a secagem em $\sim 120^{\circ}\text{C}$ por 1 hora, obtendo-se uma placa-fonte.
- (iii) Produção de pastilha de material através de fusão e solidificação (BOSIO et al., 2006; ROMEO et al., 2004; ROMEO et al., 2000). O material em pó ou grânulos é colocado dentro de um forno em um cadinho de grafite juntamente com óxido de boro (B_2O_3), que apresenta baixo ponto de fusão (450°C), baixa pressão de vapor e menor densidade que CdS (ou CdTe), o que evita a sublimação destes materiais. É utilizada uma pressão de 50 atm de N_2 e temperatura de 1800°C (ou 1200°C) por 1 h, formando uma pastilha de CdS (ou CdTe).
- (iv) Sublimação do material na forma de pó por CSS sobre um substrato, que pode ser molibdênio, vidro ou grafite, para formação de um filme espesso na faixa de 100 a $1000\ \mu\text{m}$, resultando uma placa-fonte (FENG et al., 2007; MOUTINHO, 2003, MATHEW et al., 2001).
- (v) Evaporação térmica de um filme de CdTe sobre um substrato (OKAMOTO et al., 2001; SETH et al., 1999).

2.3.6 TRATAMENTO TÉRMICO A VAPOR DE CdCl_2

No processo de sublimação do CdCl_2 , este composto preserva sua estrutura molecular (não se dissocia). Sua pressão de vapor é mostrada na FIG.2.37 e é dada por (MCCANDLESS e DOBSON, 2004):

$$\log P_{\text{CdCl}_2} (\text{torr}) = -\frac{9380,1}{T(\text{K})} + 11,4879 \quad \text{EQ. 2.40}$$

Conforme já citado, uma das formas utilizadas para a realização do tratamento na presença de vapor de CdCl_2 é através da técnica CSS. O substrato é a estrutura vidro/TCO/CdS ou vidro/TCO/CdS/CdTe, dependendo do que se deseja tratar, i.e., o filme de CdS ou de CdTe. A fonte pode ser uma placa-fonte (KESTNER, 2003), pó sinterizado de CdCl_2 (MCCANDLESS et al., 2002), como observado nas FIG.2.38(a) e (b), respectivamente, ou ainda CdCl_2 na forma de grãos. A placa-fonte pode ser obtida através da cobertura de um substrato de vidro por uma solução aquosa de CdCl_2 e posterior secagem (KESTNER, 2003) ou através

da sublimação de CdCl_2 . O posicionamento da placa-fonte junto ao bloco de grafite inferior (como na FIG.2.38(b)) é preferido em relação à situação contrária (FIG.2.38(a)), em razão da possibilidade de queda de partícula de CdCl_2 sobre o substrato, o que poderia gerar um tratamento não uniforme.

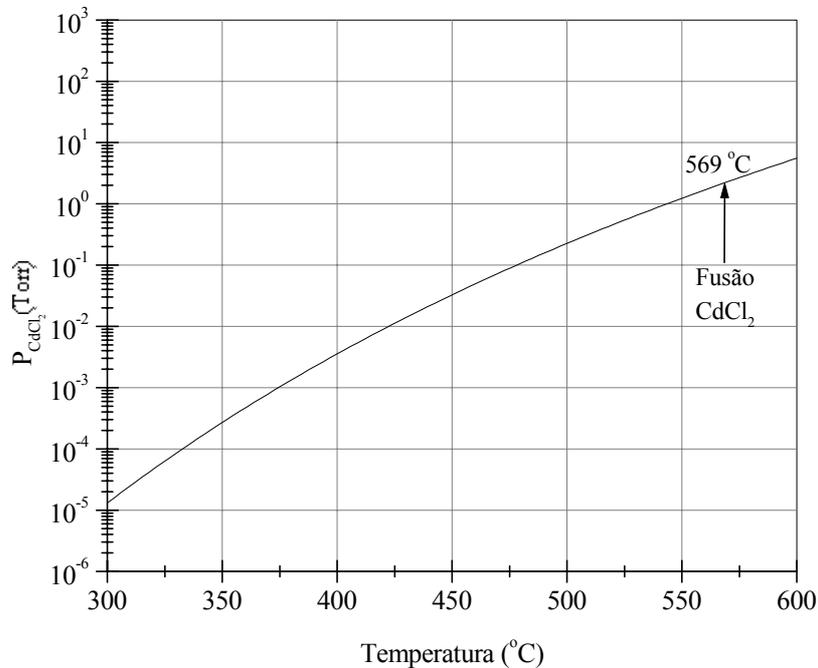


FIG. 2.37 Pressão de vapor de CdCl_2 .

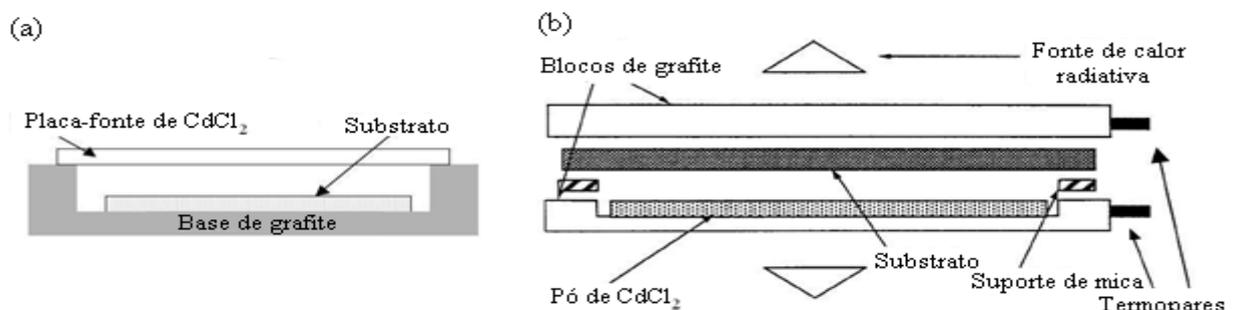


FIG.2.38 Diagramas esquemáticos dos aparatos utilizados para tratamento a vapor com CdCl_2 com diferentes fontes de CdCl_2 : (a) placa-fonte (KESTNER, 2003); (b) pó sinterizado (MCCANDLESS et al., 2002).

A partir do controle da temperatura da fonte e do substrato, há três possibilidades (MCCANDLESS, 1996):

- (i) $T_{\text{fo}} < T_{\text{sub}}$;
- (ii) $T_{\text{fo}} = T_{\text{sub}}$ (modo isotérmico);
- (iii) $T_{\text{fo}} > T_{\text{sub}}$ (modo CSS).

Nos dois primeiros casos, a condensação de CdCl_2 é evitada, enquanto no terceiro caso, não, o que torna necessária uma etapa de lavagem em água ou metanol ou de re-sublimação do CdCl_2 da superfície do substrato.

O fluxo líquido de moléculas na fase vapor de CdCl_2 da fonte para o substrato ($T_{\text{fo}} > T_{\text{sub}}$) é, de forma análoga à EQ. 2.22, dado por:

$$F_{\text{CdCl}_2} = \frac{D_{\text{CdCl}_2,j}}{kh} \left[\frac{P_{\text{CdCl}_2(\text{fo})}}{T_{\text{fo}}} - \frac{P_{\text{CdCl}_2(\text{sub})}}{T_{\text{sub}}} \right] \quad \text{EQ. 2.41}$$

Para o cálculo de $D_{\text{CdCl}_2,j}$ pode ser utilizada a EQ.2.22.

Nos casos 1 e 2, apesar de não haver um fluxo, há a colisão de moléculas de CdCl_2 na superfície do substrato. A taxa de colisão é dada pela teoria cinética dos gases:

Mesmo que não haja um fluxo positivo da fonte de CdCl_2 em direção ao substrato (casos 1 e 2), um estado estacionário é estabelecido, com a concentração de moléculas de CdCl_2 adjacentes ao substrato e a taxa de colisões (teoria cinética dos gases) dadas, respectivamente, por:

$$C_{\text{CdCl}_2(\text{sub})} = \frac{P_{\text{CdCl}_2(\text{sub})}}{kT_{\text{sub}}} \quad \text{EQ. 2.42}$$

$$\text{Taxa de colisões} = \frac{N_A P_{\text{CdCl}_2(\text{sub})}}{(2\pi R m_{\text{CdCl}_2} T_{\text{sub}})^{1/2}} \quad \text{EQ. 2.43}$$

onde $m_{\text{CdCl}_2} = 183,3 \text{ g}$.

Por exemplo, a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, a concentração de moléculas é $5,1 \times 10^{13} \text{ moléculas.cm}^{-3}$ e a taxa de colisões é $3,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Este estado estacionário é assumido em virtude de o tempo característico para o processo de transporte de massa (τ_m) ser muito pequeno comparado com o tempo de tratamento (5 a 20 min), conforme observado através da seguinte equação (MCCANDLESS e DOBSON, 2004):

$$\tau_m = \frac{h^2}{D_{\text{CdCl}_2,j}} \quad \text{EQ. 2.44}$$

Na FIG.2.39 são mostradas as curvas de τ_m e $D_{\text{CdCl}_2,\text{Ar}}$ em função da temperatura para $h = 2 \text{ mm}$ e pressão do sistema de 1 atm de argônio.

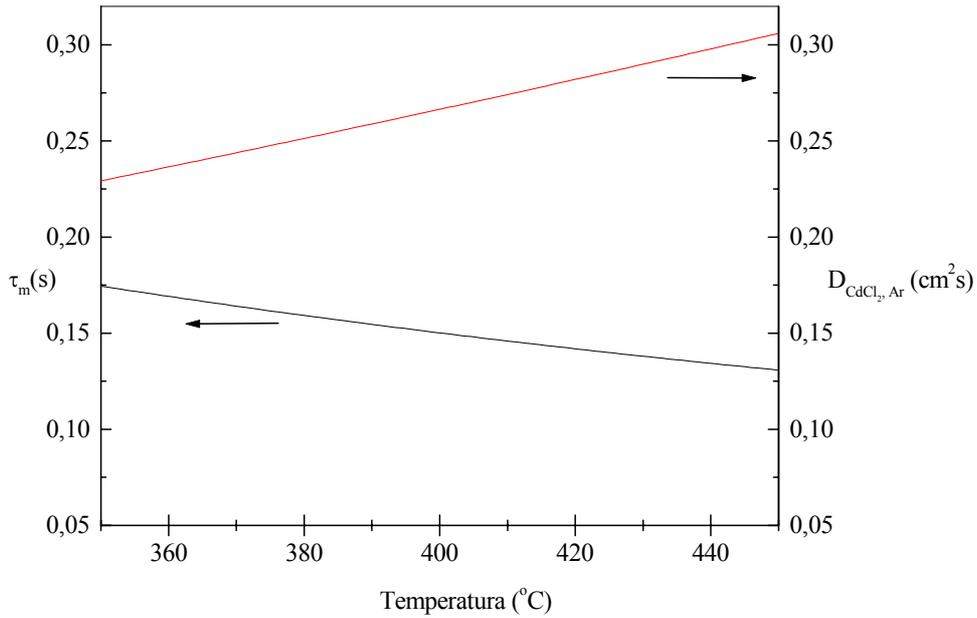


FIG.2.39 Tempo característico e coeficiente de difusão do CdCl_2 em função da temperatura para $h = 2 \text{ mm}$ e pressão do sistema de 1 atm de argônio.

Diversos pesquisadores têm estudado a influência dos parâmetros no tratamento a vapor de CdCl_2 , dos quais os mais importantes são as temperaturas da fonte e do substrato (na faixa de 380-420°C) e o tempo de deposição (na faixa de 5-20 min), conforme MCCANDLESS e DOBSON (2004) e MAHATHONGDY et al. (1998). Outros parâmetros, como pressão do sistema, presença de O_2 e distância fonte-substrato, têm um papel secundário no processo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental desta tese seguiu duas linhas paralelas de desenvolvimento, que depois convergiram em uma parte final. A primeira foi a da montagem de um sistema que permitisse a realização das deposições das camadas de CdS, CdTe, do tratamento com CdCl₂ e da deposição de ZnTe, em sequência, sem necessidade de quebra de vácuo. A segunda envolveu a fabricação de células no sistema CSS já existente e acompanhamento dos trabalhos de deposição da camada de CdS (FERNANDES, 2009), de tratamento de recozimento a vapor de CdCl₂ (PANETTO, 2009), ambos realizados no sistema CSS prévio, e de deposição de ZnTe (GONÇALVES, 2008), realizado em outro sistema CSS montado no LFF-IME. O objetivo desse acompanhamento foi conhecer os detalhes dos trabalhos citados, de modo que, quando o sistema em linha ficasse pronto, como parte final da tese, fossem utilizados os parâmetros de deposição otimizados destes trabalhos como pontos de partida para obtenção dos primeiros filmes e, posteriormente, das células.

Ao longo da segunda linha de desenvolvimento buscou-se um procedimento de fabricação que resultasse em células de alta eficiência, sendo utilizados, inicialmente, também os métodos úmidos, como deposição de CdS por CBD e tratamento de recozimento com solução de CdCl₂. Um procedimento-base para obtenção dos primeiros resultados foi o seguinte (FERNANDES, 2009): partiu-se de substratos de vidro aluminoborossilicato recobertos por uma bicamada de SnO₂:F/SnO₂, fornecidos pelo NREL; foi procedida a deposição de CdS por CBD, utilizando-se uma solução contendo 137,5 mL de água deionizada (DI), 6 mL de acetato de cádmio (0,033 M), 3,6 mL de acetato de amônia (1,0 M) e 6 mL de tiourea (0,067 M), aquecida a 90 °C, onde o pH foi mantido em 9 através da adição de amônia à solução e o tempo de deposição foi de 40 min; em seguida, foram feitas deposições de CdTe pela técnica CSS, com: $T_{fo} = 610\text{ °C}$, $T_{sub} = 480\text{ °C}$, $P = 1\text{ Torr de Ar}$, $t_{dep} = 5\text{ min}$, $h = 2\text{ mm}$; e, finalmente, o sistema foi resfriado por 30-40 min, tempo necessário para se retirar a amostra do sistema e se proceder a próxima etapa, i.e., o tratamento com CdCl₂.

Um ponto a se frisar foi o abandono do uso de O₂ nas deposições com o passar do tempo, em virtude de os resultados iniciais de eficiência das células preparadas com O₂ terem sido sempre muito abaixo dos obtidos pelas células preparadas com Ar. Nas deposições em que O₂ foi utilizado (inicialmente apenas nas deposições de CdTe; posteriormente, nas de CdS por CSS - FERNANDES, 2009), via de regra, o regime utilizado foi o dinâmico, com a finalidade de

manter uma pressão constante, pois se observava uma variação de pressão durante as deposições, de até 2 Torr, dependendo do tempo de deposição. Porém, um ponto que será discutido em maior detalhes no capítulo de Resultados e Discussão é que a vazão em regime dinâmico é muito alta (da ordem da velocidade de bombeamento - cerca de 10 m³/h - ou um pouco menor, em razão das perdas por condutância), tendo em vista a pressão de trabalho, acima de 1 Torr, nas deposições por CSS. Desta forma, a obtenção de células de alta eficiência, que frequentemente ocorre com o uso de O₂, como visto no capítulo de Revisão Bibliográfica, não foi possível, pois ou havia uma oxidação excessiva (O₂ em regime dinâmico) ou não havia oxidação (deposição com apenas Ar).

O tratamento de recozimento com CdCl₂ inicialmente foi realizado através da rota úmida: mergulho da amostra vidro/TCO/CdS/CdTe em uma solução saturada de metanol-CdCl₂ a 60 °C por 15 min, seguido de recozimento da amostra a 380 °C por 30 min, mantida uma pressão de argônio de 100 Torr. Após o tratamento, a amostra foi submetida a um ataque NP (HNO₃ – 65%, H₃PO₄ - 85% e H₂O em uma proporção de volume de 1:71:29), por cerca de 30 s, e lavagem em água DI. E, por fim, foi depositado, como contato traseiro, um filme de Au de 200 nm de espessura através da técnica de evaporação resistiva (FERNANDES, 2009; PINHEIRO et al., 2008). Posteriormente, PANETTO (2009) estudou o tratamento com CdCl₂ através da rota seca, e o melhor resultado alcançado foi reproduzido neste trabalho.

Na parte final desta tese, contudo, foi retomada a avaliação do efeito do O₂ nas deposições e na eficiência dos dispositivos, observando-se o efeito deletério da oxidação excessiva e efeito positivo da oxidação controlada, como será visto no próximo capítulo.

3.1 MONTAGEM DO SISTEMA DE DEPOSIÇÕES POR CSS EM LINHA

O sistema construído está mostrado na FIG.3.1. Os elementos principais que o compõem são apresentados a seguir.

(i) Campânula cilíndrica de aço inoxidável 304 (FIG.3.1), de 60 cm de diâmetro externo, 30 cm de altura e 10 mm de espessura de parede.

Na porção média do corpo do cilindro foram soldados seis flanges (quatro do tipo KF40 e dois KF25, adquiridos da Kurt J. Lesker Company), com a função de conectar o medidor de

pressão capacitivo (Baratron[®] modelo 626A13TDE, para até 1000 Torr, da MKS Instruments), a válvula agulha de entrada de gás do sistema e de purga e a válvula de admissão de ar atmosférico (do tipo esfera), além de dois destes terem sido utilizados como janelas de observação, com vidros para fechamento dos flanges.

A calandragem e a soldagem do cilindro foram feitas na empresa Indústria e Comércio Maemfe Ltda. O polimento interno do cilindro e a usinagem dos flanges das extremidades foram realizados no Arsenal de Guerra do Rio de Janeiro (AGR). A campânula foi montada sobre um rack de metalon, soldado na Fábrica de Material de Comunicações e Eletrônica da Indústria de Material Bélico do Brasil (IMBEL-FMCE), com chapas de alumínio nas laterais, cortadas e dobradas também na IMBEL-FMCE.

(ii) Tampas superior e da base de aço inoxidável 304, de 70 cm de diâmetro e 5 mm de espessura (FIGs.3.2 e 3.3).

Na base foram soldados doze flanges (do tipo KF40) para conexão de uma bomba seca (do tipo scroll, modelo XDS 10, da Edwards Vacuum, com pressão base de 5×10^{-2} Torr, mostrada na FIG.3.4), dos conectores (feedthroughs) de entrada de água, de alimentação elétrica dos aquecedores e dos termopares. Na FIG.3.4 também se pode observar o transformador isolador de 120/220V, utilizado para evitar oscilações e interferência da rede elétrica na potência das lâmpadas halógenas dos aquecedores.

Na tampa superior, presa por uma articulação à campânula cilíndrica, foi afixado, através de um furo central, um conector de movimento de rotação, em cujo eixo, na extremidade voltada para o interior da campânula, foi presa uma peça do tipo macho para encaixe em outra peça fêmea, fixada na extremidade do eixo do suporte do substrato, de forma a transmitir o movimento de rotação de fora da campânula, a partir do punho do conector. Na FIG.3.5, são mostrados os conectores de entrada de água, os de alimentação dos aquecedores e os dos termopares, estes adquiridos da Kurt J. Lesker Company, modelo TFT4KY00008B.



FIG.3.1 Fotografias frontal (a) e lateral (b) do sistema CSS em linha, nas quais se pode observar a campânula, com seus flanges soldados, montada sobre o rack.

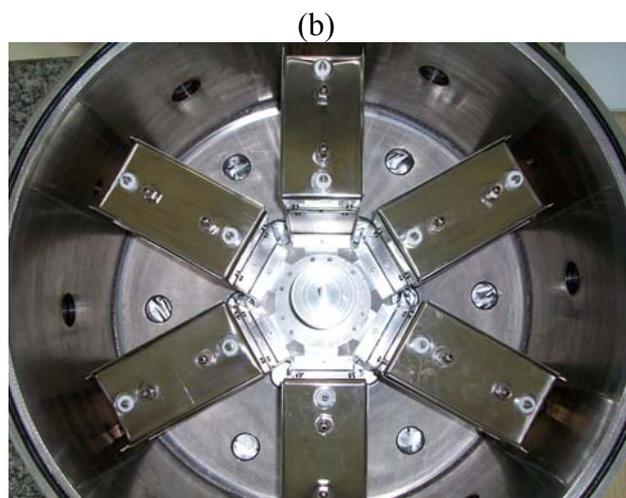


FIG.3.2 Vistas das tampas superior (a) e da base (b).

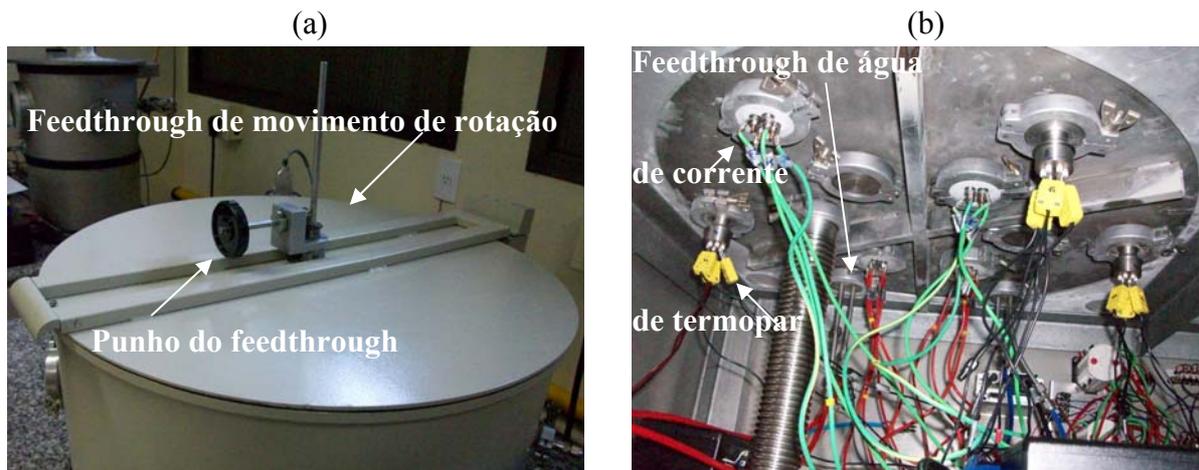


FIG.3.3 (a) Vista do conector de movimento de rotação montado sobre a tampa superior da câmpula; (b) vista da base com os conectores de água, de corrente e de termopar.



FIG.3.4 Fotografia da parte interna do rack, onde se pode ver a bomba do tipo scroll e o transformador isolador.

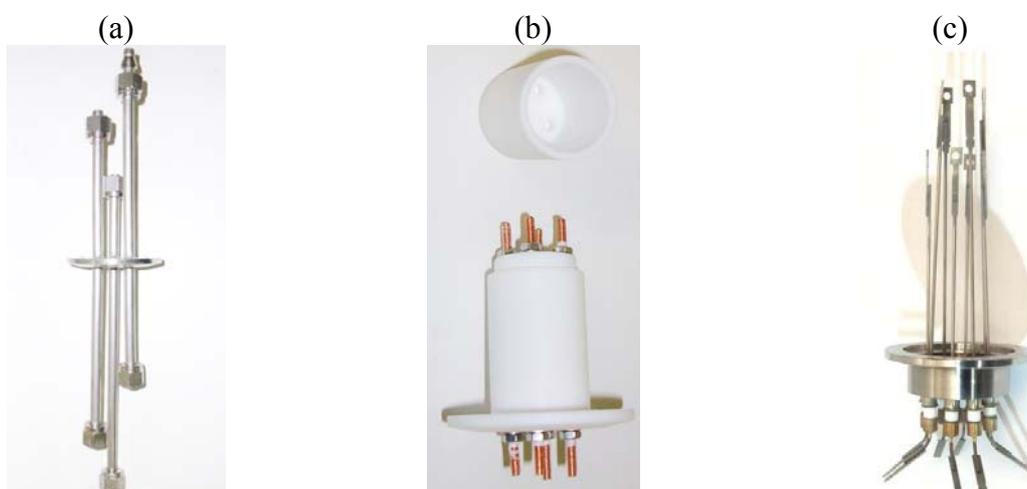


FIG.3.5 Conectores montados na base: (a) de água; (b) de corrente; e (c) de termopar.

(iii) Dez aquecedores refrigerados à água, em aço inoxidável 304, distribuídos aos pares em cinco conjuntos posicionados nos vértice de um hexágono (o sexto vértice ficou livre para posicionamento do suporte do substrato). A sequência de deposições e tratamentos (FIG.3.6(a)) foi: (1) CdS, (2) CdTe, (3) CdCl₂ e (4) ZnTe. Um conjunto de aquecedores (5) ficou sobressalente, permitindo que trabalhos futuros de deposição de outra camada ou tratamento térmico sejam realizados. Os aquecedores foram montados em suportes, também de aço inoxidável 304, feitos a partir de chapas cortadas e dobradas na IMBEL-FMCE. Nas FIGs.3.7(a) e (b) podem ser vistos detalhes, como a fixação e separação entre os aquecedores depois de montados.



FIG.3.6 Fotografias dos cinco conjuntos de pares de aquecedores montados: vistas (a) superior; (b) lateral. Os números indicam as seguintes deposições/tratamento: (1) CdS, (2) CdTe, (3) tratamento térmico a vapor de CdCl₂, (4) ZnTe e (5) sobressalente.

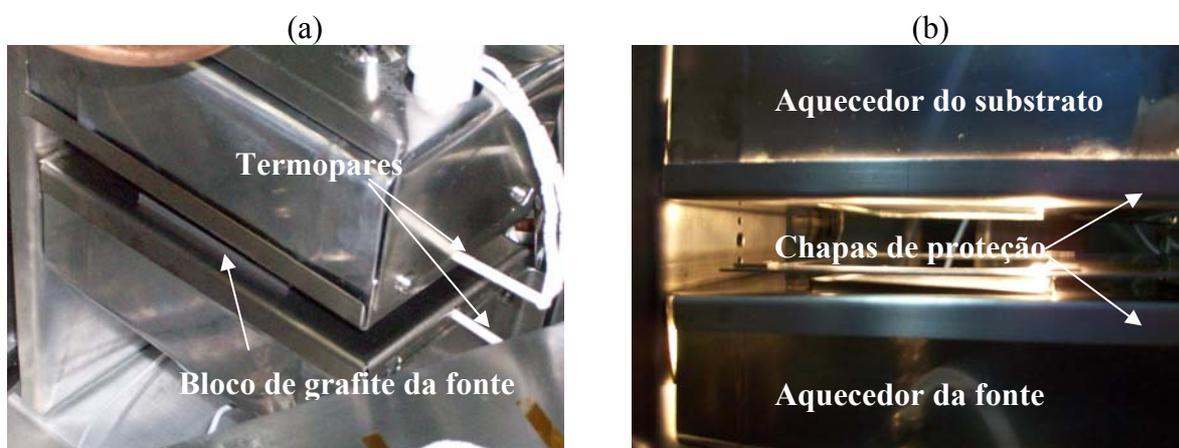


FIG.3.7 Suporte dos aquecedores, mostrando detalhes como (a) a fixação, termopares e bloco de grafite; (b) separação entre os aquecedores depois de montados e chapas de proteção.

Cada aquecedor é montado com duas lâmpadas halógenas de duplo contato (palito) de 1000 W e 230V, modelo HA1000-230V, da Philips. A partir dos projetos anteriores de aquecedores nos trabalhos desenvolvidos no LFF-IME (FERNANDES, 2009; GONÇALVES, 2008; PINHEIRO, 2004), foram feitas algumas mudanças, de tal modo que o aquecedor utilizado nesta tese apresentou um formato otimizado, tanto em termos de ligações elétricas quanto de circulação de água. As lâmpadas halógenas tiveram que ser modificadas para uma adequada fixação nos aquecedores e, assim, evitar problemas de mau contato elétrico nos bornes. Essas modificações, feitas pela empresa Ultracura Lâmpadas Especiais, envolveram a substituição dos contatos originais das lâmpadas por contatos mais robustos de fios com revestimento de teflon (FIG.3.8).

(a)



(b)



FIG.3.8 Substituição dos terminais das lâmpadas de duplo contato: (a) original; (b) com fio revestido de teflon.

(iv) Suporte giratório, constituído de uma chapa em aço inoxidável para sustentação do substrato (FIG.3.9(a)) e preso a um eixo que, por sua vez, foi montado em um rolamento afixado a uma base em alumínio (FIG.3.9(b)), de modo que o suporte tivesse um grau de liberdade de 360° de rotação.

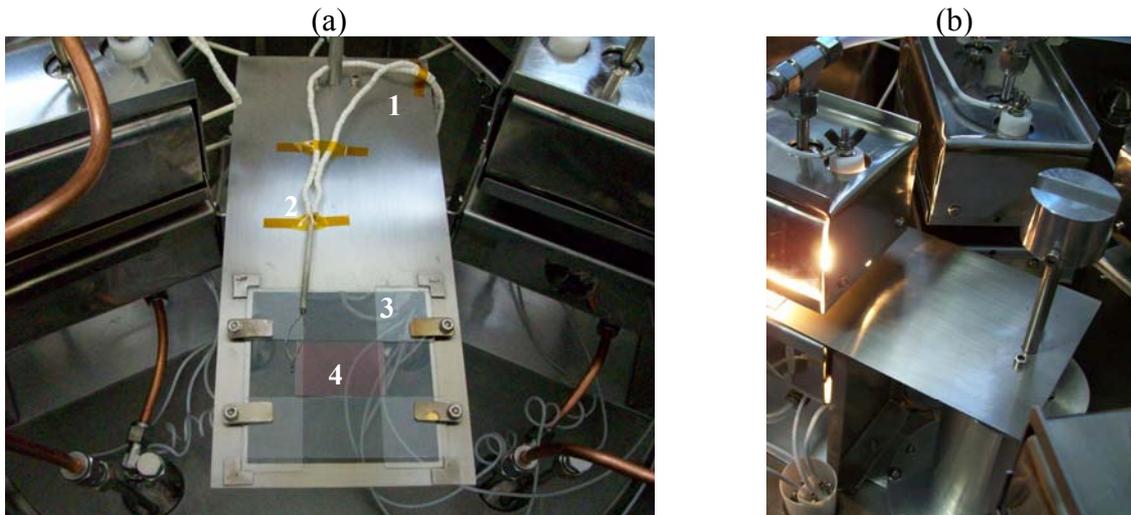


FIG.3.9 (a) Suporte giratório, constituído de uma chapa em aço inoxidável para sustentação do substrato, sendo 1 = suporte do substrato, 2 = termopar do substrato, 3 = lâminas de aluminoborossilicato e 4 = substrato; (b) eixo montado em uma base em alumínio, com rolamento, para rotação de 360° do suporte do substrato.

(v) Dez blocos de grafite (cinco pares), de $6,8 \times 6,8 \text{ cm}^2$ e 1,25 cm de espessura, para homogeneização do calor e suporte das fontes, posicionados em contato com as bordas dos refletores dos aquecedores e também com as chapas de proteção afixadas aos conjuntos de montagem dos aquecedores (FIGs.3.7(a) e (b)), destinadas a diminuir o fluxo de vapor dos materiais sublimados em direção aos refletores, que, por serem refrigerados à água, poderiam rapidamente ser recobertos com os materiais sublimados, diminuindo suas refletividades.

O substrato não ficou em contato direto com o bloco do substrato, para que assim houvesse a livre movimentação daquele em conjunto com o suporte giratório durante a passagem de uma região de deposição/tratamento para a seguinte. Os blocos de grafite foram adquiridos da Poco Graphite e eram do tipo AXF-5Q, recobertos com Fabmate[®], para evitar a reação do oxigênio introduzido no sistema com o carbono do bloco durante as deposições de CdS e CdTe (FERNANDES, 2009; ROSE et al., 1999; ROSE et al., 1996).

(vi) Painel de controle, com dois controladores/programadores (modelo MC-2438, da Metaltex), um para a fonte e outro para o substrato, utilizados para programação das rampas de aquecimento e patamares de deposições/tratamento e monitoração das temperaturas dos blocos de grafite, em conjunto com termopares cromel-alumel (tipo-K). Para se evitar o uso de dez controladores/programadores (cinco para a fonte e cinco para o substrato) foi feita uma montagem no painel frontal (FIG.3.10) com: (i) seleção do termopar (fonte e substrato)

através de dois seletores de sete posições (das quais cinco ligadas aos termopares nos blocos de fonte e cinco aos blocos de substrato); (ii) seleção do aquecedor através de uma chave comutadora de seis posições mais o zero, para fornecer a potência elétrica controlada pelo relé de estado sólido do controlador.

A montagem da válvula de entrada de gás do sistema e de purga (do tipo agulha), como mostrada na FIG.3.10, com esta conectada diretamente à mangueira oriunda do cilindro de gás, foi utilizada apenas para a deposição com Ar, em regimes dinâmico ou estático. Porém, como houve a necessidade de realizar deposições com O₂ em regime estático, foi feita uma modificação no posicionamento da válvula agulha, além da colocação de uma válvula para purga da linha do gás do sistema, o que pode ser observado na FIG.3.11. Assim, a purga no sistema continuou sendo feita com Ar, porém as deposições foram feitas com O₂ ou uma mistura Ar/O₂, em regime estático.



FIG.3.10 Painel frontal montado com dois controladores/programadores (1) e chaves seletoras do termopar (2) e chaves comutadoras do aquecedor (4). Podem-se observar também os interruptores de alimentação dos aquecedores (3), o mostrador de pressão (5), a válvula de entrada de gás do sistema e de purga (6), a válvula de admissão de ar atmosférico (7), a chave da válvula pneumática para selamento do sistema (8), a chave da bomba (9) e, por fim, a chave geral (10).



FIG.3.11 Modificação da montagem da válvula de entrada de gás do sistema.

3.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE CdS, CdTe e ZnTe E TRATAMENTO COM CdCl₂

3.2.1 PREPARAÇÃO DAS FONTES DE MATERIAL

Antes das deposições propriamente ditas no sistema CSS em linha, foram feitos os procedimentos de preparação das deposições/tratamento, o que envolve primeiramente a obtenção das fontes de material. Para isso, foram produzidas placas-fonte para CdS, CdTe e ZnTe, cujas deposições foram realizadas nos sistemas CSS já disponíveis no LFF-IME, em virtude de, durante a deposição de filmes tão espessos como os das placas-fonte, haver uma grande contaminação, o que, no caso do sistema em linha, levaria a uma maior dificuldade de limpeza da câmara, comparado com o sistema original.

Para preparação das placas-fonte, inicialmente os materiais na forma de pó foram misturados com propileno glicol (PG), obtendo-se uma pasta, para facilitar o espalhamento do material no bloco de grafite. Procedeu-se, então, a secagem a 120 °C por cerca de 30 min para eliminação do PG, utilizando-se para isto uma placa-quente. A placa-fonte de CdTe produzida consistia de um filme de CdTe na faixa de 500-600 µm de espessura sobre uma placa de borossilicato com a superfície lixada e de dimensões 5,5x5,5 cm². Na deposição deste filme bastante espesso foram utilizados os seguintes parâmetros: 10 g de CdTe 4N na forma de pó,

com tamanho de partículas menor que 250 μm (da Sigma-Aldrich), $T_{\text{fo}} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{sub}} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ Torr de Ar e $t_{\text{dep}} = 120$ min. No caso da placa-fonte de CdS (de $\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ de espessura): 3 g de CdS 4N 100 mesh (da Sigma-Aldrich), $T_{\text{fo}} = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{sub}} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ Torr de Ar e $t_{\text{dep}} = 120$ min. Para a placa-fonte de ZnTe, inicialmente foram estimados os mesmos parâmetros que os usados para a de CdS; porém, devido à pequena quantidade de material disponível ($<0,5$ g de ZnTe 4 N na forma de pó, com tamanho de partículas menor que $5\text{ }\mu\text{m}$, da Sigma-Aldrich), foi produzida uma placa-fonte com somente $1\text{ }\mu\text{m}$ de espessura de filme. Quanto à fonte de CdCl₂, foi utilizado CdCl₂ anidro também da Sigma-Aldrich, na forma de grãos (10 mesh), com pureza 5N, cobrindo toda a superfície rebaixada do bloco de grafite. As vantagens do uso de CdCl₂ na forma de grão são: (i) evita-se o manuseio de pó deste material tóxico; (ii) como é um material higroscópico, com grãos há a diminuição da área superficial e, conseqüentemente, da absorção de água.

3.2.2 SUBSTRATOS PARA DEPOSIÇÃO

Os substratos utilizados foram de vidro do tipo aluminoborossilicato, aluminoborossilicato/ITO (com $10\text{ }\Omega/\square$ de resistividade e 400 nm de espessura do filme, depositado no LFF-IME), aluminoborossilicato/SnO₂:F/SnO₂ (com 10-15 Ω/\square de resistividade e 600 nm de espessura, fornecido pelo NREL) e aluminoborossilicato/SnO₂:F (com 10-20 Ω/\square de resistividade e 450 nm de espessura, adquirido da Flexitec Eletrônica Orgânica). O vidro aluminoborossilicato foi escolhido devido ao seu maior ponto de deformação ($\sim 600^{\circ}\text{C}$) quando comparado ao vidro sodalime ($\sim 500^{\circ}\text{C}$), em função das temperaturas acima de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizadas nas deposições de CdS e de CdTe.

O procedimento de limpeza dos substratos foi o seguinte:

- a) desgordurar com éter de petróleo;
- b) colocar os substratos em solução de cerca de 2% de detergente neutro;
- c) aquecer a solução com os substratos até à fervura;
- d) colocar em ultra-som por 10 min;
- e) lavar em água destilada três vezes;
- f) colocar em água destilada;
- g) ferver por 5 min;

- h) colocar em água deionizada;
- i) ferver por 5 min;
- j) colocar os substratos para secagem em estufa sob luz infravermelha.

Os substratos de aluminoborossilicato/SnO₂:F/SnO₂ foram utilizados apenas na etapa inicial dos trabalhos, em virtude de sua pequena quantidade no LFF-IME. Foram feitas comparações de eficiências de células depositadas sobre vidro/SnO₂:F/SnO₂ e sobre vidro/SnO₂:F (da Flexitec), conforme FERNANDES (2009), que mostravam que não havia diferença significativa de resultados. Então, as deposições iniciais no sistema em linha foram feitas sobre vidro/SnO₂:F. Porém, como os primeiros resultados de eficiência de célula estavam bem abaixo do esperado, conforme será mostrado em detalhes no capítulo a seguir, foram produzidos substratos de vidro/ITO no LFF-IME, com o objetivo de verificar se a causa primária dos maus resultados era o filme de SnO₂:F da Flexitec.

Os substratos de vidro/ITO foram os únicos que não passaram pelo procedimento de limpeza supracitado, sendo levados diretamente da câmara de pulverização catódica para o sistema CSS ou para estocagem em dessecador. Os filmes de ITO foram depositados por pulverização catódica (sputtering) com radiofrequência assistida por um campo magnético constante, com os seguintes parâmetros: $T_{\text{sub}} = \text{ambiente}$, potência de polarização = 50 W, pressão de trabalho = 5×10^{-2} Torr (Ar), tempo de deposição = 30 min e espessura do filme = 0,4 μm . Outros detalhes de deposição de filmes de ITO são dados por LEGNANI (2002).

A dimensão de corte com diamante dos substratos variou bastante em função dos materiais disponíveis; porém, buscou-se padronizar as medidas em 2,5x2,5 cm² ou 2,5x3,7 cm².

3.2.3 DEPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS DENTRO DO SISTEMA EM LINHA

Depois de preparadas as placas-fonte (item 3.2.1) e acondicionadas sobre os blocos de grafite, estes foram colocados sobre os aquecedores de fonte. O substrato de vidro/TCO foi posicionado sobre o suporte do substrato, como mostrado na FIG.3.9(a). Observa-se nesta figura que foi utilizado um termopar tipo-K diretamente sobre o substrato. Como o suporte do substrato é uma chapa de aço, foi feita nesta um furo quadrado de 8,5x8,5 cm², maior que o

bloco de grafite, de modo a minimizar a transmissão de calor para o suporte. Para suportar de fato o substrato, eram posicionadas quatro lâminas de aluminoborossilicato, presas ao suporte por pequenas tiras de aço inoxidável, aparafusadas à chapa do suporte. Depois de cada ciclo completo de deposição, eram retirados o substrato e, posteriormente, as lâminas, para limpeza. Como a pressão de vapor dos materiais envolvidos diminui na sequência em que as camadas são depositadas, a contaminação é minimizada de uma deposição para outra.

Em seguida, o sistema foi selado, bombeado até uma pressão-base de 1×10^{-1} Torr. Foi feita uma primeira purga à temperatura ambiente, com pressão de 10 Torr de Ar durante cerca de 30 s. Uma segunda purga foi realizada na temperatura de 200, 300 ou 400 °C, dependendo dos parâmetros adotados. Apenas para as deposições conduzidas na presença de O₂, foi seguido o procedimento prévio de ataque térmico com H₂ a 400 °C por 20-30 min e $P_{H_2} = 30$ Torr. E nestes casos, uma terceira purga foi realizada. Tanto a segunda quanto a terceira purgas foram realizadas em condições similares com a primeira.

Como descrito no item 3.1, foram utilizados dois controladores/programadores de temperatura, sendo a seleção dos termopares e dos aquecedores a serem alimentados feita por chaves seletoras e comutadoras. Após cada deposição/tratamento, durante o estágio de resfriamento, a programação do controlador foi refeita, o que demorava, em média, 2 min. Não foi necessário esperar o resfriamento até a temperatura ambiente para o prosseguimento das etapas subsequentes.

Uma característica muito interessante do sistema em linha e que permitiu estudos diferenciados em relação a outros sistemas de deposição CSS é a capacidade de movimentação do substrato após cada deposição. Isto originou outras possibilidades de estudo, como a de manter o substrato longe da região de aquecimento e só posicioná-lo nesta depois que as condições fossem atingidas. Neste caso, houve um efeito colateral positivo, como será mostrado na apresentação dos resultados, que foi o de aumentar a taxa de nucleação inicial. Esta possibilidade de movimentação do substrato também foi aplicada após cada deposição. Assim, terminada a deposição de cada camada, o substrato foi retirado da posição de deposição para a posição zero. Como a taxa de resfriamento observada do substrato foi elevada, foram feitas deposições que consistiam em uma deposição inicial, seguida da retirada do substrato, e posterior reposicionamento do substrato para nova deposição. Nestes casos, o tempo de retirada do substrato foi de, no máximo, 2 min, sendo, em seguida, o substrato reposicionado para depositar o mesmo material. Isto foi feito apenas para as deposições de CdS e CdTe, mas não para a de ZnTe e nem para o tratamento com CdCl₂. Após o término de

cada deposição/tratamento, a pressão foi elevada para 100 Torr de Ar, para diminuir a perda por sublimação do material da fonte, conforme FERNANDES (2009).

A seguir são citados os parâmetros básicos de controle das etapas de deposição/tratamento utilizados para produção das células.

i) Deposição da camada de CdS:

$T_{fo} = 750 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{sub} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 5 \text{ Torr}$ (Ar, Ar/O₂ ou O₂), tempo de deposição = 3 a 5 min.

ii) Deposição da camada de CdTe:

$T_{fo} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{sub} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 2 \text{ Torr}$ (Ar, Ar/O₂ ou O₂), tempo de deposição = 4 a 7 min.

iii) Tratamento da camada de CdTe na presença de vapor de CdCl₂:

$T_{fo} = 415 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{sub} = 415 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 50 \text{ Torr}$ de Ar e tempo de tratamento = 5 min.

Não foi utilizado O₂ durante o tratamento, para evitar a formação de oxicloretos (item 2.2.5).

Para a deposição da camada de ZnTe em sequência, foi utilizado o seguinte procedimento: após o término do tratamento, o substrato foi mantido por mais 5 min com apenas o aquecedor do substrato ligado, mantendo-se a temperatura do bloco do substrato em 415 °C, enquanto que a pressão do sistema foi diminuída para o valor de pressão-base (1×10^{-1} Torr). O objetivo disto foi re-sublimar qualquer agregado de CdCl₂ que tenha se formado na superfície da camada de CdTe. Desta forma, a etapa de ataque NP para remoção de oxicloretos não foi necessária.

iv) Deposição da camada de ZnTe

$T_{fo} = 610 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{sub} = 380 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ Torr}$ de Ar, tempo de deposição = 7 min.

v) Formação do contato traseiro

As células constituídas das camadas de CdS, CdTe e tratadas com CdCl₂ foram retiradas do sistema, mergulhadas em água aquecida, para remoção do resíduo de CdCl₂, e, a seguir, secas com ar comprimido. Em sequência, foi procedido o ataque NP, mergulhando as amostras em um béquer com a solução de ataque, por cerca de 30 s, tempo no qual se

desprendiam bolhas de NO e NO₂, conforme citado no item 2.2.6. Após lavagem em água DI e secagem também em ar comprimido, foi aplicado um contato à base de pasta de grafite e CuTe (0,5% em massa). Foram utilizadas duas técnicas de aplicação: (i) através de delimitação das áreas com fita kapton (poliimida) e espalhamento da pasta com pincel; (ii) espalhamento através de tela de náilon de 120 mesh (silk screen). Após uma secagem prévia ao ar e em temperatura ambiente por cerca de 10 min, as amostras foram levadas para uma placa-quente para um recozimento a 200 °C por 20 min. Depois do resfriamento, foi aplicada a cola-prata com pincel e realizada uma posterior secagem a 100 °C por 20 min.

Também foram feitas deposições de Au (200-300 nm) por evaporação resistiva em algumas células, com o objetivo de verificar o efeito do contato traseiro.

Conforme anteriormente citado (item 2.2.6), para que o ZnTe seja um contato traseiro adequado, este deve apresentar uma baixa resistividade, o que pode ser mais facilmente atingido com o uso de dopantes. Porém, não foi realizado nenhum processo de dopagem intencional com este objetivo. Por fim, como contato traseiro secundário, foi aplicada cola-prata e feita posterior secagem a 100 °C por 20 min. Também foi depositado Au para avaliação.

3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO EMPREGADOS

3.3.1 ESPESSURA

Após cada deposição, em amostras representativas, o sistema foi aberto para que fossem medidas as espessuras dos filmes produzidos, através do perfilômetro Dektak 150, da Veeco (FIG.3.12), disponível no LFF-IME.



FIG.3.12 Perfilômetro Dektak 150, da Veeco, utilizado para medição de espessura dos filmes.

3.3.2 MORFOLOGIA

O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JSM 5800LV, da JEOL, com acessório para espectroscopia de energia dispersiva (EDS) 688A-1SSS, da NORAN, disponível no laboratório de Microscopia Eletrônica do IME. O objetivo principal com o uso deste equipamento foi a observação morfológica da superfície das amostras, isto é, o formato dos grãos e o tamanho de grão.

3.3.3 CRISTALINIDADE

A difração de raios X (DRX) foi realizada através de um difratômetro X'Pert PRO Panalytical, disponível no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Foi utilizada radiação $\text{K}\alpha$ do Cu ($1,5406 \text{ \AA}$), passo de $0,02^\circ$, tempo de leitura de 1 segundo em cada passo, na faixa de 20 a 80° .

A finalidade direta desta análise foi observar as fases cristalinas presentes dos materiais, a partir da comparação com as fichas de difração de pó (PDF - Powder Diffraction File), obtidas da base de dados do ICDD (International Center for Diffraction Data). Além disso,

foram determinados os coeficientes de textura e graus de orientação preferencial, os parâmetros de rede com precisão e as deformações residuais.

A partir das intensidades integradas dos picos de difração, pode ser feita uma análise em termos de orientação preferencial. O coeficiente de textura (C), que fornece uma medida da orientação de cada pico de difração em comparação a uma amostra completamente aleatória, é definido por (HARRIS, 1952):

$$C_i = \frac{\frac{I_i}{I_{0i}}}{\left(\frac{1}{N}\right) \sum \frac{I_i}{I_{0i}}} \quad \text{EQ. 3.1}$$

onde:

I_i é a intensidade relativa do pico analisado presente no espectro;

I_{0i} é a intensidade do pico para uma amostra padrão completamente aleatória (valor obtido através das fichas PDF);

N é o número de reflexões consideradas na análise.

Um valor de C_i igual a 1 representa orientação aleatória, enquanto que um valor acima de 1 significa orientação preferencial naquela direção. Para a amostra como um todo é definido o grau de orientação preferencial, que é o desvio padrão σ de todos os C_i calculados.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (C_i - 1)^2}{N}} \quad \text{EQ. 3.2}$$

Quanto mais próximo de zero for o grau de orientação preferencial, mais aleatória é a amostra.

A partir dos dados de DRX, também foram determinados os parâmetro de rede com precisão dos filmes de CdTe, para comparar com o de uma amostra livre de tensões e, assim, verificar a eficácia do tratamento de recozimento com CdCl₂. TAYLOR e SINCLAIR (1945), NELSON e RILEY (1945) propuseram um método baseado na plotagem dos pontos de parâmetro de rede (a) versus a relação $f(\theta) = \cos^2\theta / \sin\theta + \cos^2\theta / \theta$. Os valores do parâmetro de rede para cada θ são obtidos por meio da equação de Bragg para um cristal cúbico:

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin\theta} \quad \text{EQ. 3.3}$$

onde λ é o comprimento de onda utilizado (1,5406 Å) e h, k e l são os índices de Miller dos planos de difração. O intercepto com o eixo das ordenadas da reta extrapolada é o valor mais preciso do parâmetro de rede.

Quanto às tensões não-homogêneas (micro-tensões), foi utilizado o método de WILLIAMSON e HALL (1953). Neste caso, considerando que o alargamento do pico, ou largura a meia altura ($B_{\text{observado}}$), dos picos é devido ao tamanho de cristalito, à deformação residual e ao difratômetro, foram traçados os gráficos de $B \cos \theta$ (y) versus $4 \sin \theta$ (x), com $B = B_{\text{observado}} - B_{\text{difratômetro}}$, de modo que pudessem ser extraídos os valores de deformação (ϵ) e do tamanho do cristalito (t), com base na equação:

$$B \cos \theta = \frac{\lambda}{t} + \epsilon \cdot (4 \sin \theta) \quad \text{EQ. 3.4}$$

3.3.4 ANÁLISE DAS CÉLULAS ATRAVÉS DE MEDIDAS J-V

Para levantamento das curvas J-V das células produzidas foi utilizado um simulador solar de baixo custo da Oriel com lâmpada de xenônio, um amplificador de potência, modelo CI-6552A, e um módulo de interface para coleta de dados, modelo Science Workshop 750, ambos da empresa Pasco Scientific, disponíveis no LFF-IME. Para calibração da potência de radiação incidente em 100 mW/cm^2 foi utilizada uma célula-padrão de Si, com suas características previamente conhecidas e calibradas. Na FIG.3.13 é mostrada uma fotografia do sistema de medidas J-V.

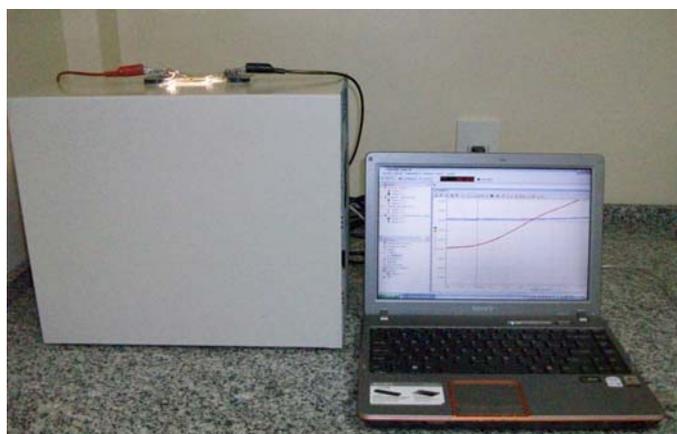


FIG.3.13 Fotografia do simulador solar e de uma célula posicionada para medição de J-V.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DEPOSIÇÕES NO SISTEMA EM LINHA

Na FIG.4.1 é mostrado um exemplo de perfis das temperaturas programadas dos Blocos de Grafite da fonte e do substrato (BGfo e BGsub, respectivamente) e da temperatura medida do substrato (T_{sub}) desde a deposição de CdS, passando pela deposição de CdTe, até o tratamento de recozimento a vapor de CdCl₂. Neste caso, o tempo total de todas as etapas foi de cerca de 120 min, um dos maiores tempos atingidos no sistema em linha, em virtude de terem sido realizadas todas as etapas, inclusive as de ataque térmico com H₂, normalmente utilizadas por grupos de pesquisa que obtêm eficiências de célula acima de 10%.

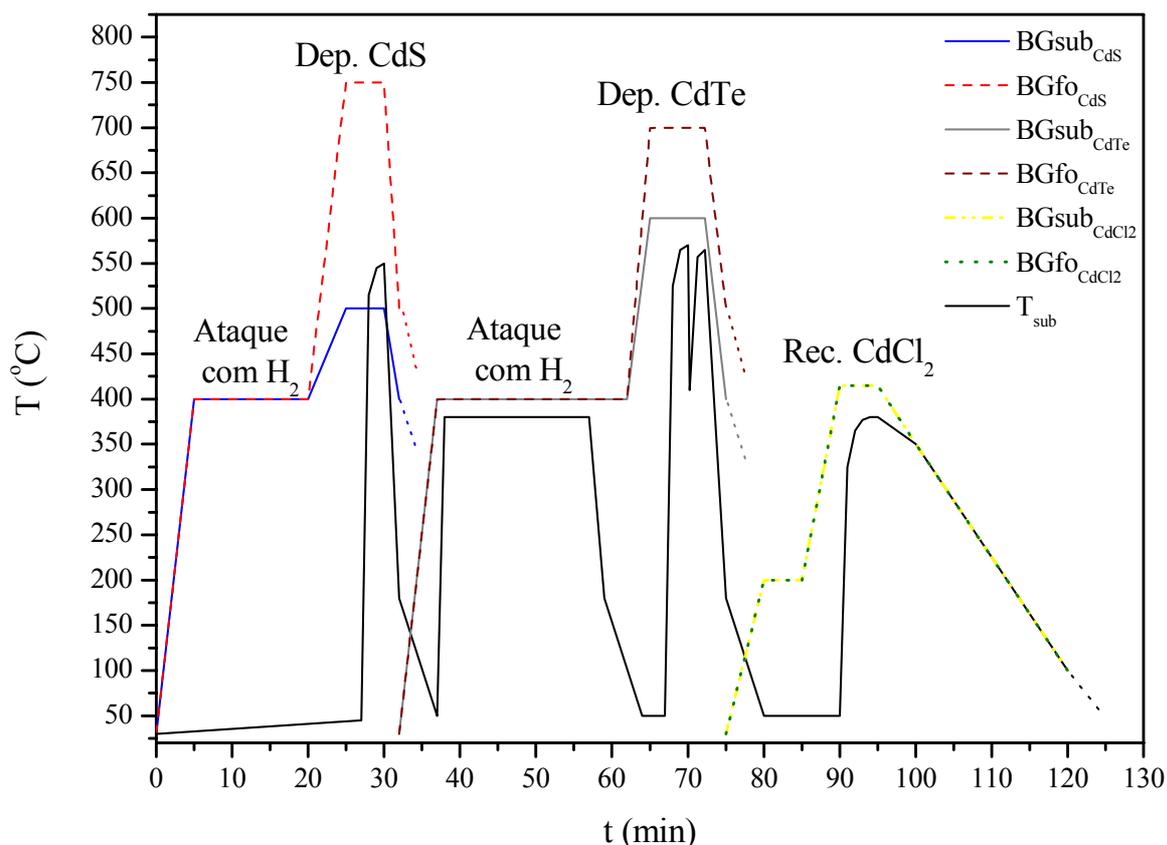


FIG.4.1 Perfis de temperaturas dos Blocos de Grafite da fonte e do substrato (BGfo e BGsub, respectivamente) e a temperatura do substrato (T_{sub}), desde as deposições de CdS e de CdTe até o tratamento de recozimento a vapor de CdCl₂.

Como se pode ver na FIG.4.1, a temperatura do substrato difere consideravelmente da temperatura do bloco de grafite do substrato. Na maioria das amostras produzidas foi utilizado o procedimento de posicionar o substrato na região de aquecimento somente depois de os blocos terem atingido suas temperaturas finais programadas com o acréscimo de 2 min para estabilização e uniformização das temperaturas dos blocos. Era esperado que a temperatura do substrato apresentasse um valor situado entre as temperaturas dos blocos da fonte e do substrato (PINHEIRO, 2004). Entretanto, isso só foi observado na deposição de CdS. Uma possível explicação para este fato é a falta de um contato mais íntimo entre o termopar e o substrato, de modo tal que algumas vezes ocorreu o afastamento do termopar em relação à superfície do substrato, à medida que se passava da região 1 para 3 (FIG.3.6(a)). Outros detalhes dos perfis de temperatura serão discutidos ao longo da apresentação dos resultados.

Os ataques térmicos com H_2 realizados antes das deposições de CdS e de CdTe visaram reduzir os óxidos superficiais presentes nas placas-fonte de CdS e de CdTe e no substrato vidro/ITO/CdS, quando as deposições ocorriam com O_2 como gás do sistema. Com as deposições realizadas na ausência de O_2 , não foram feitos ataques térmicos e, portanto, os tempos totais de todas as etapas eram inferiores a 100 min. Estas deposições (com somente Ar) foram as primeiras a serem feitas assim que o sistema em linha ficou pronto, primeiramente porque os resultados dos trabalhos anteriores realizados no LFF-IME não mostraram um efeito positivo quando foi utilizada uma atmosfera de O_2 na eficiência das células e, em segundo lugar, para que não houvesse uma contaminação inicial com óxidos nas placas-fonte, de modo a se partir de placas-fonte similares às dos trabalhos anteriores, diminuindo, assim, as chances de obter resultados díspares dos encontrados anteriormente. Este tempo total de 100 min até o recozimento foi bastante inferior aos tempos anteriores para produção de amostras, que eram, de pelo menos, 160 min (desconsiderando os tempos de limpeza do sistema CSS e de preparação para deposição por CBD) devido ou aos relativamente elevados tempos de procedimento dos processos úmidos (no caso das deposições de CdS por CBD ou dos tratamentos úmidos com $CdCl_2$) ou também aos tempos de resfriamento entre as deposições de CdS e CdTe e de tratamento com $CdCl_2$, necessários para troca das fontes. Ressalta-se que as etapas de ataque térmico com H_2 não eram realizadas nos trabalhos anteriores, sendo realizadas pela primeira vez neste trabalho.

Na FIG.4.2 observa-se uma sequência de fotografias das amostras produzidas após cada uma das etapas dentro do sistema, sendo que a da FIG.4.2(d) é de uma célula finalizada, após a formação do contato elétrico a partir de pastas de grafite e de prata através de técnicas de

filme espesso, depois de a amostra, após tratada com CdCl_2 , ser retirada do sistema e sofrer o ataque NP. A etapa de deposição da camada de ZnTe também foi realizada em algumas amostras

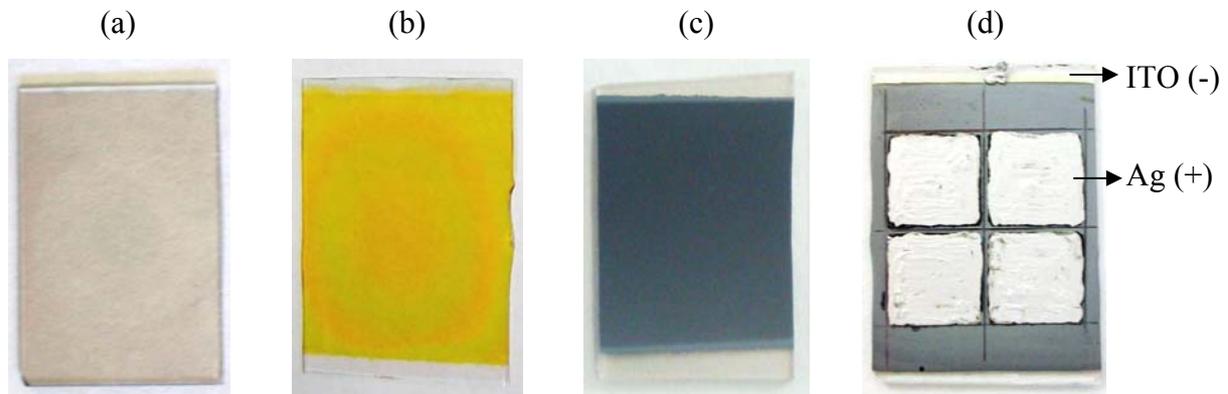


FIG.4.2 Fotografias de amostras com as seguintes configurações: (a) vidro/ITO; (b) vidro/ITO/CdS; (c) vidro/ITO/CdS/CdTe; (d) vidro/ITO/CdS/CdTe/C/Ag.

4.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE CdS

4.2.1 ESPESSURA

Um ponto negativo observado desde o início das deposições, não só de CdS mas também de CdTe (item 4.3.1), foi uma variação considerável das espessuras, mantidos todos os parâmetros constantes. Na TAB.4.1 são apresentadas as espessuras obtidas para os filmes de CdS utilizando-se os seguintes parâmetros em comum: $T_{\text{BGfo}} = 750 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{BGsub}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{sub}} = 540 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta variação ocorreu não apenas entre diferentes bateladas mas também em uma mesma amostra, principalmente entre as duas bordas das amostras. Esta diferença entre as espessuras dos filmes nas bordas pode ter várias origens. Uma delas é o fato de que o substrato não manteve uma distância constante em relação à fonte, isto é, não manteve um paralelismo. Diferente do sistema anterior, em que a distância fonte-substrato era constante, definida pela espessura do espaçador de quartzo e igual a 2 mm, no sistema em linha não havia um espaçador. Com o aquecimento, havia uma possível variação de planicidade da

chapa de suporte do substrato, e, com a variação da pressão dentro sistema, também ocorria uma variação do posicionamento vertical do suporte, preso ao eixo de movimento de rotação, este fixado, por sua vez, à base do sistema, que sofria deflexão quando submetido à baixa pressão de vácuo (FIG.3.2(b)). Um outro fato que pode ter colaborado para a variação de espessura foi um desalinhamento centro-centro do substrato em relação à placa-fonte. Constatou-se também, a partir das espessuras mostradas na TAB.4.1, uma contínua diminuição da taxa de deposição com o uso de O₂ como gás do sistema. Provavelmente, o principal motivo para diminuição da taxa foi a oxidação progressiva da fonte de CdS, à medida que a mesma foi reutilizada com O₂ como gás do sistema, formando óxidos (CdO e CdSO₄) os quais resultam na diminuição das pressões parciais de Cd e S₂ disponíveis para formação do filme de CdS, de modo similar ao mostrado no item 4.3.1 para o caso do CdTe. A confirmação de formação de óxidos é mostrada no item 4.3.1 apenas para a fonte de CdTe através de DRX. Porém, não foi feita a análise por DRX para a fonte de CdS para tal confirmação. Tal provável oxidação não é perceptível a olho nu, diferentemente do que será mostrado para a fonte de CdTe, em virtude de os óxidos citados apresentarem cores próximas à do CdS.

TAB.4.1 Espessuras dos filmes de CdS produzidos no sistema em linha.

P (Torr)	5 (100%Ar + 0%O ₂)	5 (0%Ar + 100%O ₂)
t _{dep} (min)	Espessura (nm)	
2	90-150	60-120
3	150-240	150-170

4.2.2 MORFOLOGIA

Como comentado no item 2.3.2, para os filmes de CdS, quanto maior o tamanho de grão, maior a probabilidade do aparecimento de furos ou poros (pinholes) entre os grãos, o que pode resultar em filmes descontínuos; se for pequeno, diminui-se a possibilidade de furos; contudo, há, neste caso, uma maior densidade de contornos de grãos, que funcionam como centros de recombinação dos portadores de carga. A solução é a passivação dos contornos de

grãos, que pode ser atingida através de uma etapa de recozimento ou com a formação de óxidos resistivos nos contornos. Com base neste conhecimento, as variações de parâmetros realizadas objetivaram produzir filmes, além de os mais uniformes e contínuos possíveis, a princípio com os menores tamanhos de grão, buscando-se resolver o primeiro problema. Para isto, em todas as amostras, foi utilizado o procedimento de posicionar o substrato na região de deposição somente depois de os blocos de grafite da fonte e do substrato terem atingido suas temperaturas finais programadas. Assim, o substrato foi posicionado na região de deposição já aquecida, de modo que a taxa de nucleação foi inicialmente alta, em virtude da baixa temperatura inicial do substrato. Na FIG.4.3 são apresentadas algumas micrografias de filmes de CdS que são um indício de que isto ocorreu, juntamente com uma amostra depositada por CBD para efeito de comparação. Percebe-se, através destas micrografias, que o procedimento de se entrar com o substrato frio, depois dos blocos da fonte e substrato já aquecidos, funcionou conforme o esperado, pois todos os filmes, mesmo os depositados sem O₂, apresentaram um tamanho de grão muito pequeno, até mesmo comparado com o apresentado por uma amostra de filme de CdS depositado por CBD. Com a amostra depositada em presença de O₂ já se esperava um pequeno tamanho de grão, conforme observado por FERNANDES (2009).

No novo sistema construído, com a possibilidade de movimentação do substrato, foi facilitada a realização de experimentos em que se desejasse uma nucleação secundária intencional, em procedimentos de deposição de um filme sobre um filme pré-existente do mesmo material, sem abertura do sistema. Por exemplo, após 1 min de deposição de um filme de cerca de 30-60 nm, o substrato foi retirado da região entre os blocos de grafite e, em 2 min, sua temperatura caiu de 515 °C para cerca de 150 °C. Novamente posicionado na região entre os blocos, sua temperatura subiu para cerca de 520 °C em 1 min. No final, um filme com espessura na faixa de 190-270 nm foi obtido, sendo sua micrografia mostrada na FIG. 4.4. Os diferentes perfis de temperaturas programadas dos blocos de grafite e de temperatura medida do substrato são mostrados na FIG.4.5. Com este procedimento, houve dois momentos (indicados por asteriscos na FIG.4.5(b)) em que a taxa de nucleação foi mais alta, que foram aqueles nos quais o substrato foi posicionado na região de deposição e a temperatura dele estava relativamente baixa. Desde modo, obteve-se um filme compacto, com uma baixa densidade de poros. Porém, esta condição não é suficiente para que o filme seja adequado para fabricação de células de alta eficiência. Como já comentado, a passivação dos contornos

por meio de óxidos resitivos é um caminho necessário para que o filme mostre características mais adequadas para as etapas que vêm em seguida à deposição de CdS.

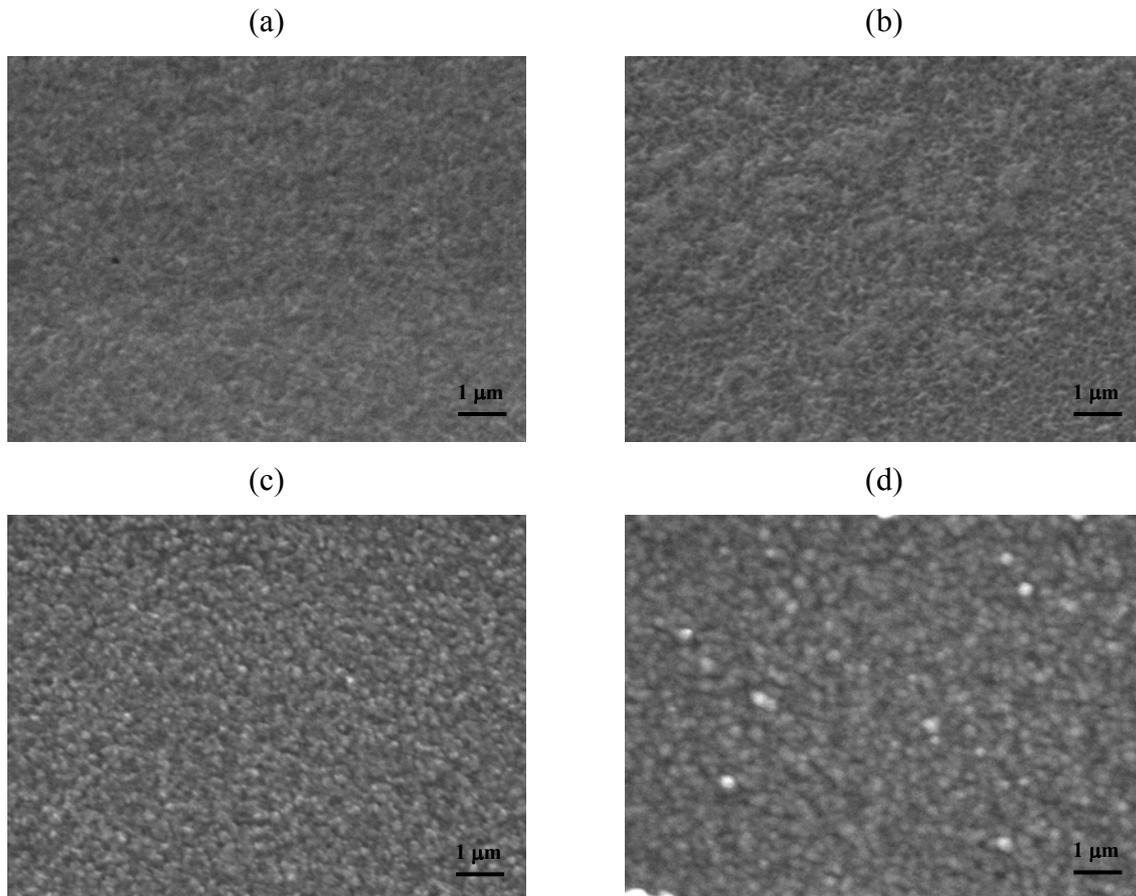


FIG.4.3 Micrografias por MEV (aumento de 10000X) de filmes de CdS depositados por CSS, com $T_{BGfo} = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{BGsub} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{sub} = 540\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{dep} = 2\text{ min}$ e $P = 5\text{ Torr}$, com (a) 100%Ar + 0%O₂, (b) 50%Ar + 50%O₂, (c) 0%Ar + 100%O₂; e (d) por CBD.

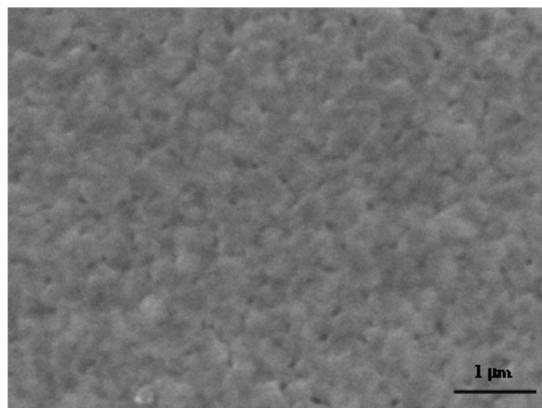
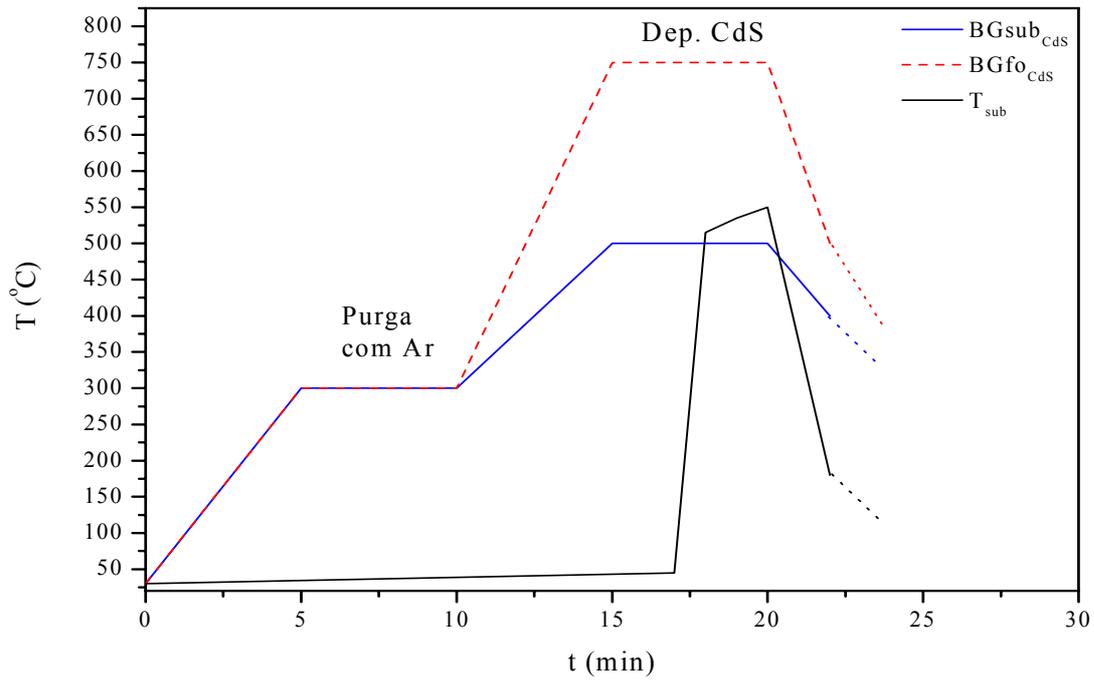


FIG.4.4 Micrografia por MEV (aumento de 20000X) de filme de CdS depositado por CSS, com $T_{BGfo} = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{BGsub} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{sub} = 540\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{dep} = 1 + 2\text{ min}$ e $P = 5\text{ Torr}$ (100%Ar + 0%O₂).

(a)



(b)

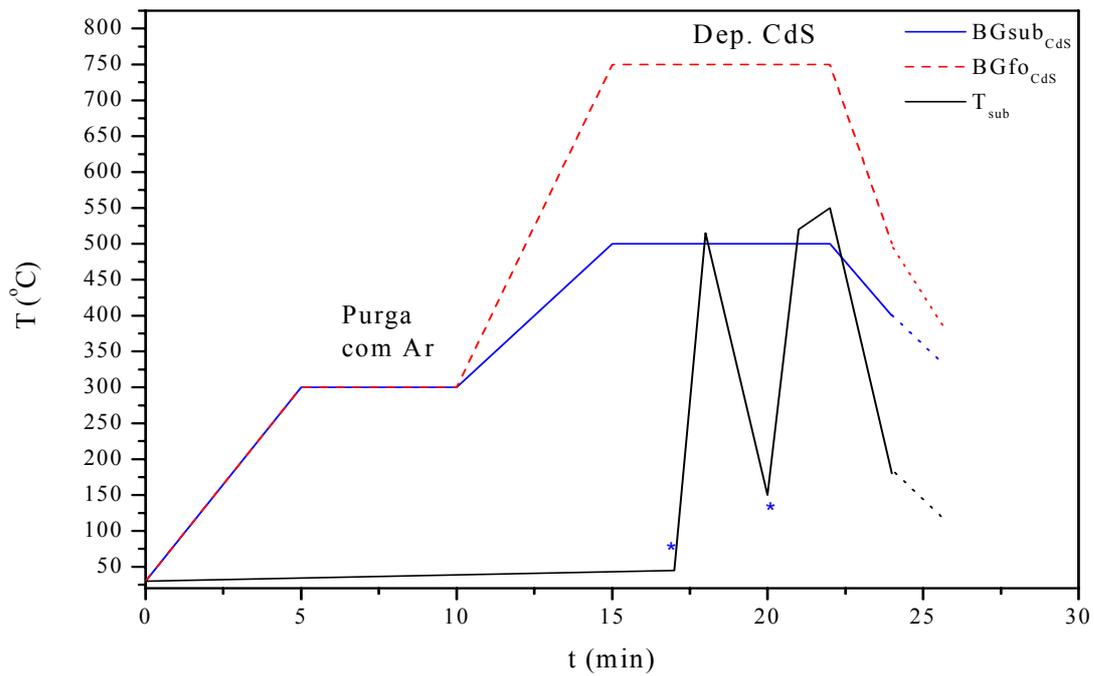


FIG.4.5 Perfis de temperatura para deposição de CdS: (a) substrato frio posicionado entre os blocos de grafite; (b) substrato frio posicionado entre os blocos, retirado após 1 min, e 2 min depois reposicionado na região de deposição.

4.2.3 CRISTALINIDADE

Os resultados das análises de DRX estão mostrados nas FIGs.4.6 e 4.7. As fichas PDF utilizadas para comparação foram: ITO (06-0416), CdS cúbico (10-0454), CdS hexagonal (41-1049), CdSO₄ (15-0086) e CdO (05-0640).

Há uma grande dificuldade de identificação dos picos devido à coincidência de muitos picos de difração do ITO, tanto com os CdS hexagonal e cúbico, como com os óxidos CdO e CdSO₄. Não está claro em ambos os difratogramas se o CdS é do tipo hexagonal (CdS_H) ou cúbico (CdS_C). Pode-se dizer que há uma grande chance de ser uma mistura de fases hexagonal e cúbica, com a nucleação inicial em baixas temperaturas favorecendo ao crescimento de CdS cúbico, enquanto a nucleação em altas temperaturas formando CdS hexagonal (FERNANDES, 2009; LEE, 2005; LOZADA-MORALES e ZELAYA-ANGELL, 2004; MOUTINHO et al., 2003; OLIVA et al., 2003). De qualquer forma, mostra-se, a partir destes difratogramas, que se a formação de óxidos ocorreu, foi em quantidades ínfimas, sendo necessária a utilização de outras técnicas de caracterização, como XPS ou DRX em incidência rasante, para confirmação da presença de óxidos. No caso do CdO, os picos de difração de maior intensidade ocorrem em 33,00° e 38,29°, que estão muito próximos de picos de menor intensidade do ITO em 33,10° e 37,69°, o que dificulta a análise. Porém, FERKIDES et al. (2000) conseguiram observar o CdO, separando sua contribuição.

Por fim, com base nos difratogramas apresentados, pode-se afirmar que não houve indício de contaminação, por exemplo de CdTe sublimado em bateladas anteriores à deposição de CdS. Esta contaminação foi aventada como uma possibilidade, pois não havia qualquer separação física entre as regiões de deposição e tratamento.

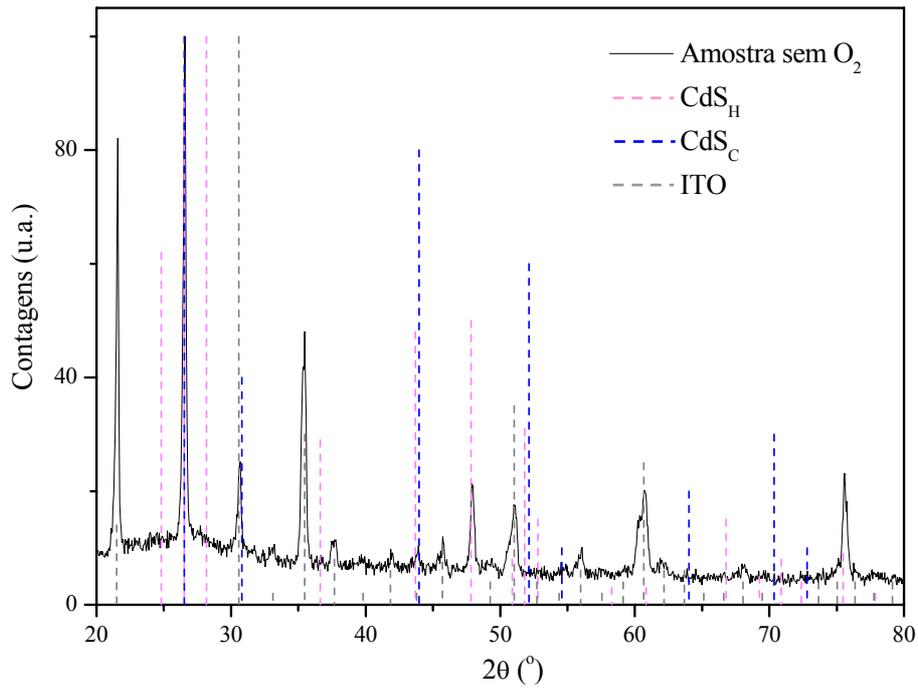


FIG.4.6 Difratoograma de amostra vidro/ITO/CdS, este último depositado utilizando os perfis e condições mostrados na FIG.4.5(b), com 5 Torr de Ar.

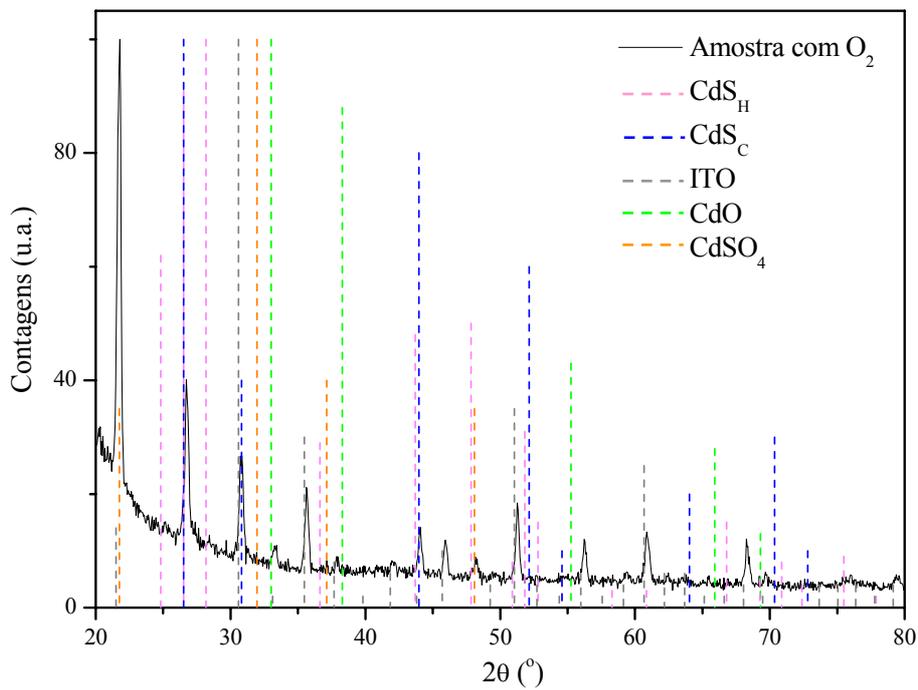


FIG.4.7 Difratoograma de amostra vidro/ITO/CdS, este último depositado utilizando os perfis mostrados na FIG.4.5(a), com 5 Torr de O₂.

4.3 DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE CdTe E TRATAMENTO COM CdCl₂

4.3.1 ESPESSURA

Assim como na deposição de CdS, na de CdTe houve variações consideráveis das espessuras medidas, fosse em diferentes bateladas ou em uma mesma amostra, principalmente nas regiões das bordas. Na TAB.4.2 são apresentadas as espessuras obtidas com os seguintes parâmetros em comum: $T_{BGfo} = 700$ °C, $T_{BGsub} = 600$ °C e $T_{sub} = 570$ °C. Novamente, esta diferença entre as espessuras dos filmes é um indicativo de que o substrato não manteve uma distância constante em relação à fonte e houve um desalinhamento centro-centro da fonte em relação ao substrato.

TAB.4.2 Espessuras dos filmes de CdTe produzidos no sistema em linha.

P (Torr)	2 (100%Ar + 0%O ₂)	2 (0%Ar + 100%O ₂)
t _{dep} (min)	Espessura (μm)	
4	6-8	2-4
5	9-12	5-7

Verificou-se também a diminuição significativa da taxa de deposição com o uso de O₂. O principal motivo para diminuição da taxa provavelmente foi a oxidação progressiva da fonte de CdTe, à medida que a mesma foi reutilizada com O₂, formando óxidos (CdO, TeO₂ e CdTeO₃), os quais resultam na diminuição das pressões parciais de Cd e Te₂ disponíveis para formação do filme de CdTe. Isto pode ser mais bem entendido a partir das reações mostradas na TAB.4.3 (PINHEIRO, 2004). Assim, as pressões parciais de equilíbrio de Cd e Te₂ serão menores quando O₂ está presente em relação a um ambiente sem O₂. Um outro ponto importante que se pode deduzir a partir das equações da TAB.4.3 é que, para o mesmo número de moles de O₂, há uma maior quantidade de Cd em relação à de Te que é consumida nas reações de oxidação, devido ao valor total de ΔG mais negativo no caso da oxidação de Cd (reação 2).

TAB.4.3 Reações de dissociação de CdTe e com O₂, com os coeficientes ajustados e o número de moles de oxigênio normalizado nas reações (PINHEIRO, 2004).

	Reação	a) ΔG°_T (kcal/mol)
(1)	$4\text{CdTe (s)} = 4\text{Cd (g)} + 2\text{Te}_2 \text{ (g)}$	$274,56 - 179,76 \times 10^{-3} T$
(2)	$3\text{Cd (g)} + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 \text{ (g)} = 3\text{CdO (s)}$	$-261,75 + 149,85 \times 10^{-3} T$
(3)	$\frac{3}{4}\text{Te}_2 \text{ (g)} + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 \text{ (g)} = 1\frac{1}{2}\text{TeO}_2 \text{ (s)}$	$-148,05 + 135,38 \times 10^{-3} T - 6,05 \times 10^{-3} T \ln T - 1,86 \times 10^{-6} T^2 + 60/T$
(4)	$\text{Cd (g)} + \frac{1}{2}\text{Te}_2 \text{ (g)} + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 \text{ (g)} = \text{CdTeO}_3 \text{ (s)}$	$-203,8 + 176,65 \times 10^{-3} T - 8,9 \times 10^{-3} T \ln T - 2,66 \times 10^{-6} T^2 - 30/T$

Portanto, no equilíbrio termodinâmico, nas condições usuais de deposição por CSS, quando O₂ está presente, as fases previstas são óxidos, como CdO, TeO₂, além de CdTeO₃, conforme mostrado por RIBEIRO et al. (2006), através do uso do programa Thermo-Calc. Porém, em razão dos tempos relativamente curtos em que as deposições ocorrem, não se chega à oxidação completa, nem da fonte de material nem dos filmes depositados. No caso dos filmes, os óxidos encontram-se em quantidades ínfimas, como será mostrado no item 4.3.3. Porém, a placa-fonte, por ser reutilizada diversas vezes, sofre um processo de oxidação progressiva, com um perceptível amarelamento/avermelhamento gradual de sua superfície, mais visível a partir da quinta reutilização, devido à formação de uma capa de óxidos, similar a uma carepa (FIG.4.8). Esta capa é a responsável pela diminuição gradual da taxa de deposição, por alterar a superfície da placa-fonte, mesmo que a deposição subsequente se realize na ausência de O₂, devido às menores pressões parciais dos óxidos em suas decomposições térmicas. A quantidade de óxidos presentes na placa-fonte é, à medida que o tempo de reutilização aumenta, consideravelmente maior do que nos filmes depositados, como se vê a partir da comparação das intensidades integradas dos picos de difração dos óxidos em relação ao CdTe (FIG.4.9), sendo a quantidade de CdO consideravelmente maior que de TeO₂. As fichas PDF utilizadas para comparação foram: CdTe(15-0770), CdTeO₃ (49-1757), TeO₂ (09-0433) e CdO (05-0640).



FIG. 4.8 Fotografia da placa-fonte de CdTe após 15 deposições na presença de O₂.

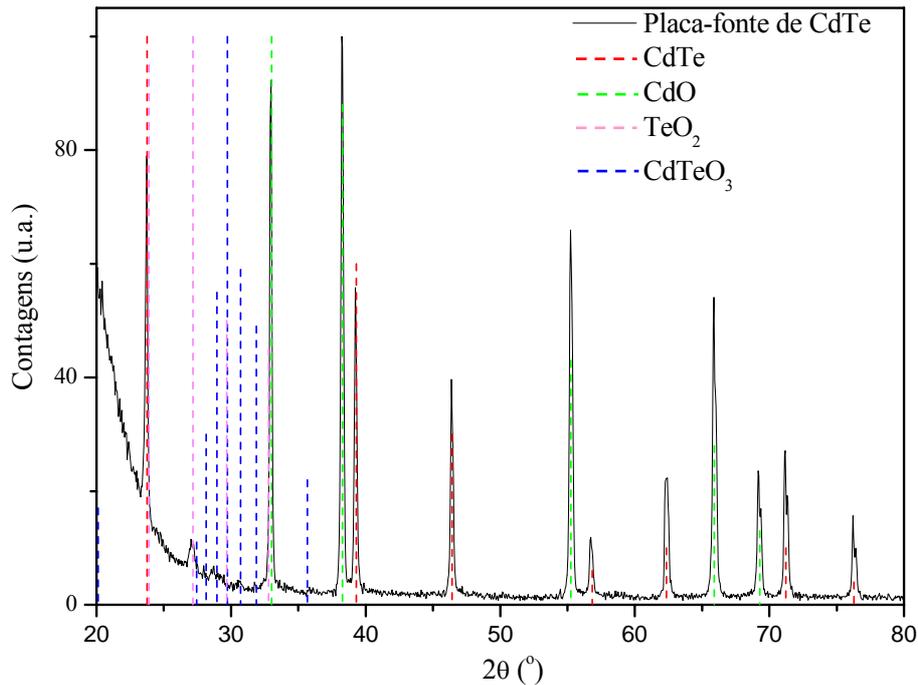


FIG.4.9 Difratoograma da placa-fonte de CdTe após 15 deposições na presença de O₂.

4.3.2 MORFOLOGIA

Em virtude de suas maiores espessuras e temperaturas de substrato geralmente utilizadas, quando comparadas às da camada de CdS, os filmes de CdTe apresentaram maiores grãos que os do CdS, conforme esperado. Na FIG.4.10 é mostrada uma micrografia em corte transversal (cross-section) da estrutura vidro/ITO/CdS/CdTe, onde se pode visualizar esta diferença de tamanho de grãos. Podem ser observados alguns vazios na região da interface CdS/CdTe, sendo uma das possíveis causas para isto a presença de furos na camada de CdS, o que resulta em uma diminuição dos parâmetros característicos da célula. O efeito da introdução do O₂ na morfologia dos filmes pode ser visto na FIG.4.11.

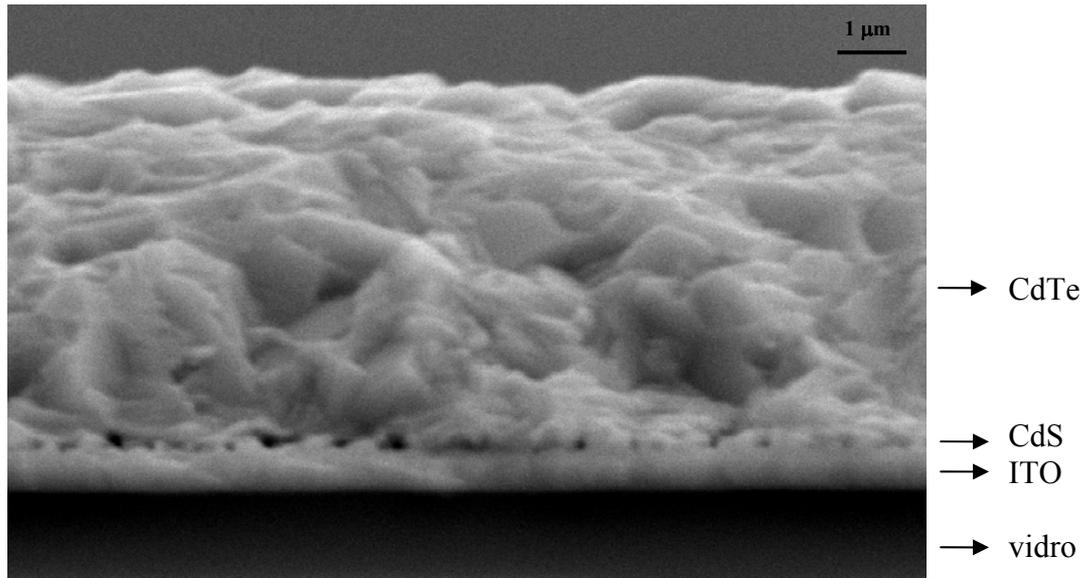


FIG.4.10 Micrografia MEV, com aumento de 10000X, de uma amostra vidro/ITO/CdS/CdTe, com as duas últimas camadas depositadas com $P = 5$ Torr de O_2 e 2 Torr de O_2 , respectivamente, e a camada de CdTe tratada com $CdCl_2$ a $415\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 min.

Os filmes mostrados foram, após a deposição de CdTe, tratados com $CdCl_2$. Conforme mostrados por diversos trabalhos (PANETTO, 2009; ROMEO et AL., 2008; MOUTINHO et al., 1999), e também citado no item 2.2.5, o recozimento com $CdCl_2$ não altera significativamente a morfologia dos grãos depositados por CSS em altas temperaturas. O menor tamanho de grão obtido com a presença de O_2 durante a deposição é resultado direto da formação dos óxidos que apresentam menores pressões de vapor no substrato, facilitando a formação do núcleo crítico e aumentando a taxa de nucleação, conforme DHERE e DHERE (2005) e FERKIDES et al. (2000). Mesmo com um menor tamanho de grão, mas superior a $1\text{ }\mu\text{m}$ em média, não houve um crescimento de grão para os filmes depositados com O_2 , provavelmente em razão da pequena força-motriz para isto (MOUTINHO et al., 1999).

Na FIG.4.12 é mostrada a micrografia de um filme depositado no sistema CSS prévio, com uma menor T_{sub} . Pode-se observar uma menor abertura entre os grãos nos filmes produzidos nas novas condições, principalmente com o depositado na presença de O_2 , o que é um indicio de que tais filmes devem resultar em células com uma maior resistência paralela.

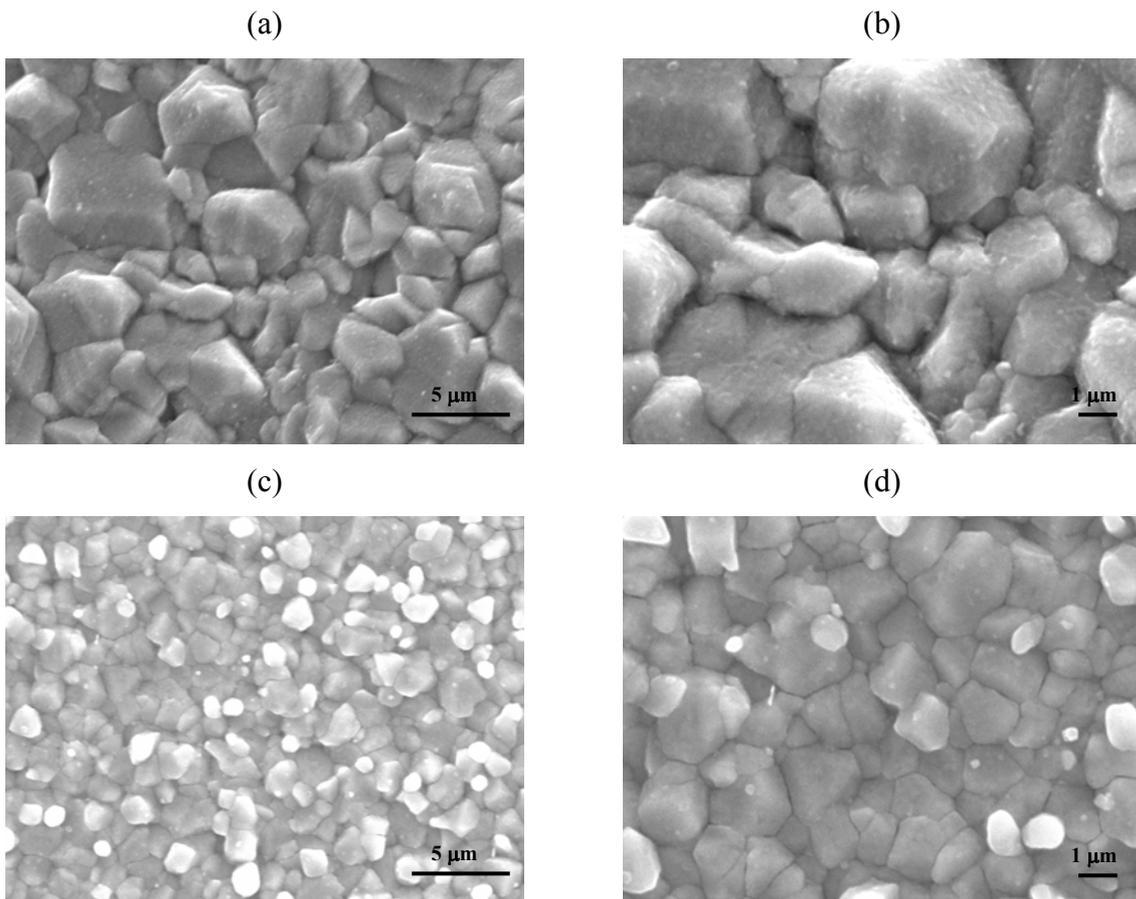


FIG.4.11 Micrografias por MEV, com aumento de 5000X - (a) e (c), e 10000X - (b) e (d), de filmes de CdTe depositados por CSS e tratados com CdCl_2 a 415°C por 5 min.

Em (a) e (b), $P = 2$ Torr de Ar e $t_{\text{dep}} = 4$ min; em (c) e (d) $P = 2$ Torr de O_2 e $t_{\text{dep}} = 5$ min.

Os demais parâmetros foram: $T_{\text{BGfo}} = 700^\circ\text{C}$, $T_{\text{BGsub}} = 600^\circ\text{C}$, $T_{\text{sub}} = 570^\circ\text{C}$.

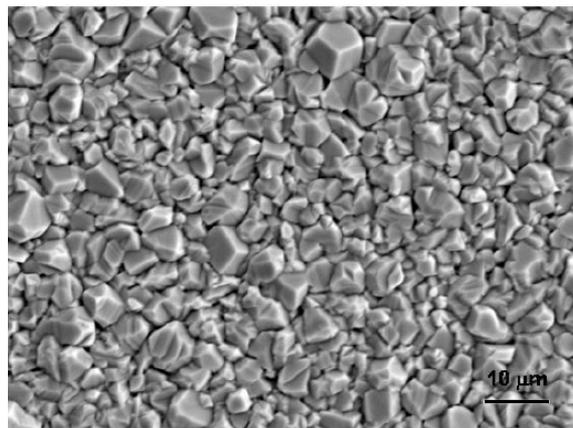


FIG.4.12 Filme de CdTe depositado por CSS no sistema prévio, com $T_{\text{fo}} = 610^\circ\text{C}$, $T_{\text{sub}} = 480^\circ\text{C}$, $P = 1$ Torr de Ar, $t_{\text{dep}} = 5$ min (FERNANDES, 2009).

Inicialmente, foram depositados filmes de CdTe com perfis semelhantes aos do CdS, com uma nucleação secundária intencional sendo realizada em cerca de 180 °C, depois de o substrato ser mantido fora da região de deposição por 2 min. Porém, como os resultados de eficiência de célula com a temperatura de nucleação secundária de 180 °C foram bem baixos comparados com os obtidos com uma maior temperatura de nucleação secundária, apesar de um menor tamanho de grão ter sido obtido, tal procedimento não teve prosseguimento. Uma possível explicação para estes resultados é a de que o CdTe nucleado em baixas temperaturas (na nucleação secundária) se comportou como tipo n, ou seja, a camada de CdTe como um todo poderia estar com uma gradação de tipo n/p/n/p, levando a uma baixa eficiência. Assim, foi aumentada a temperatura desta nucleação secundária, como mostrado nos perfis da FIG.4.13, para cerca de 410 °C, a qual foi atingida após mantido o substrato apenas 15 s fora da região de deposição.

Os perfis assim utilizados na maioria das deposições de CdTe, particularmente o da FIG.4.13(b) apresenta semelhanças com o utilizado por Li et al. (1996) (FIG.2.36(f)), os quais, como citado no item 2.3.3, conseguiram aumentar a eficiência apenas com base na otimização do perfil de temperatura do substrato. Os perfis utilizados podem também ter colaborado para a obtenção de contornos de grão mais fechados, em razão da nucleação secundária intencional, algo que não era utilizado nas deposições anteriores como aquela reproduzida na FIG.4.12.

Para a etapa tratamento de recozimento com CdCl₂ não foi feita introdução de O₂, em virtude do papel positivo do O₂ durante o tratamento não ser unânime nos demais trabalhos na literatura (item 2.2.5). Assim, os parâmetros que resultaram nas células mais eficientes obtidas por PANETTO (2009) foram repetidos no sistema em linha, e neste caso apenas argônio foi utilizado. Inicialmente foi feita apenas uma modificação em relação ao trabalho de Panetto (2009), que consistiu no posicionamento da amostra somente depois de os blocos da fonte e do substrato terem atingido suas temperaturas programadas (iguais a 415 °C). Deste modo, esperava-se uma maior taxa inicial de incidência de CdCl₂ sobre a superfície de CdTe, garantindo sua interação com o filme. Na FIG.4.14(a) são mostrados os perfis utilizados e o medido no substrato com o uso de tal procedimento. Observou-se que a coloração do CdTe, após o tratamento, nas primeiras amostras apresentou um tom esbranquiçado, resultado do resíduo de CdCl₂ sobre a superfície do filme; mas nas últimas este tom passou a ser cinza escuro (FIG.4.2(c)), mesmo assim diferente do tom cinza claro das amostras não-tratadas.

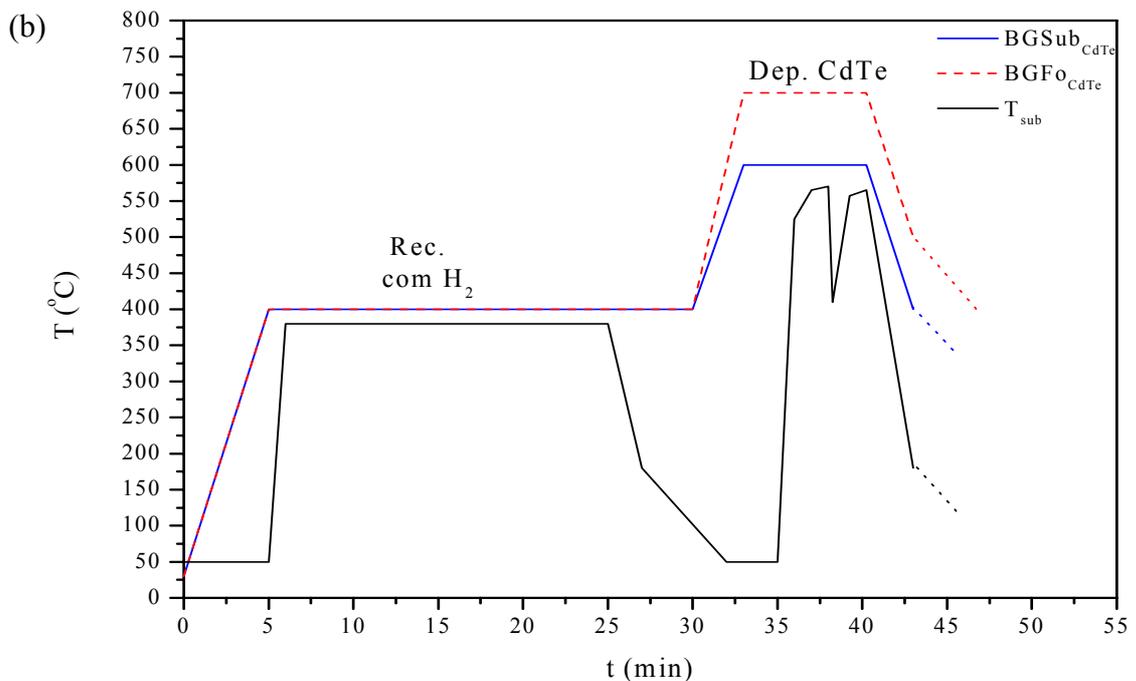
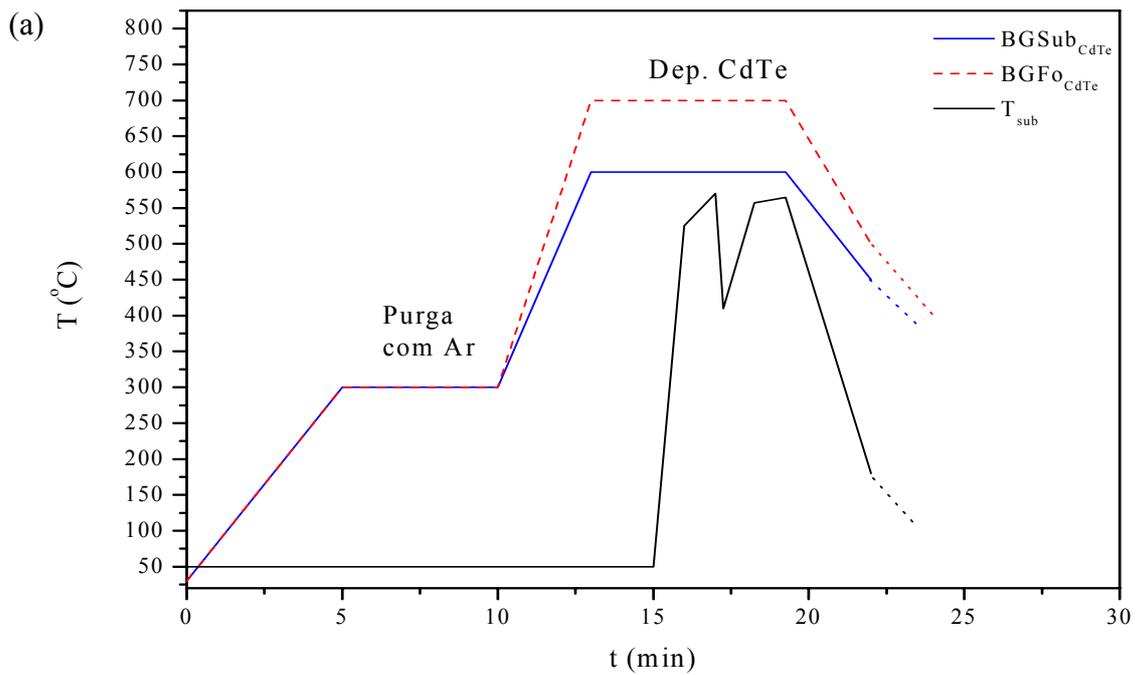


FIG.4.13 Perfis de temperatura para deposição de CdTe: (a) deposição com somente Ar; (b) ataque térmico com H₂ e deposição com O₂. Em ambos os casos, o substrato foi retirado da região de deposição por somente 15 s, para favorecer a nucleação secundária a 410 °C.

Para que houvesse a deposição da camada de ZnTe, era necessário retirar o CdCl₂ residual, o que, com a abertura do sistema, era feito com a lavagem da amostra em água DI. Para a deposição sequencial do ZnTe, sem quebra de vácuo, foram utilizados os perfis mostrados na FIG.4.14(b), sendo que a amostra depois deste procedimento apresentava um

tom cinza claro, característico do CdTe sem CdCl₂ na superfície. Porém, não foram feitas análises para confirmação da retirada do CdCl₂, nem foi feito a avaliação de tal procedimento no caso de um contato de grafite ou ouro, sem a lavagem usual, para verificar sua efetividade. Um procedimento semelhante é relatado por ROMEO et al. (2008), com resultados positivos.

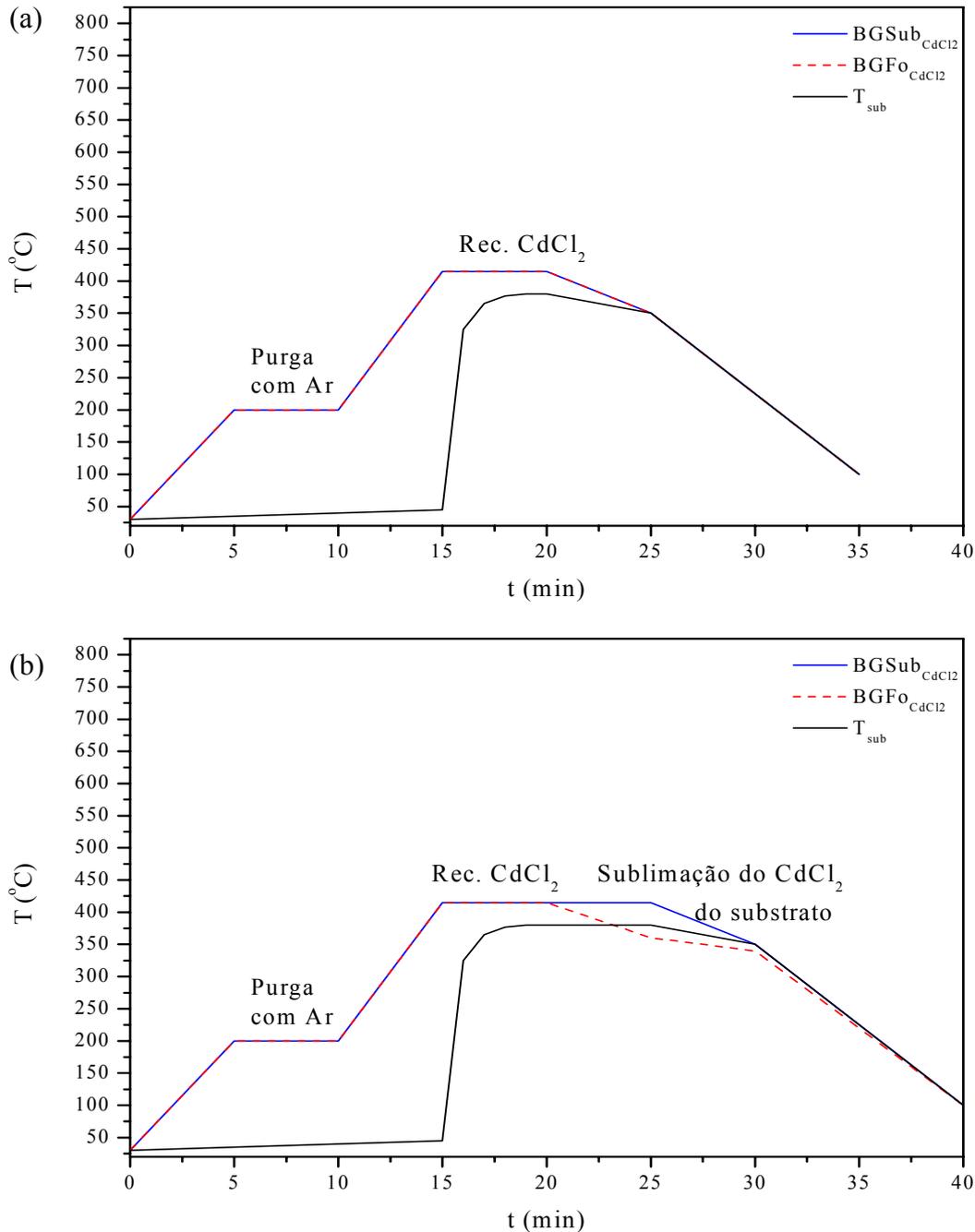


FIG.4.14 Perfis de temperatura para tratamento com CdCl₂:

- (a) procedimento usual para as amostras com contato traseiro de grafite ou de ouro;
- (b) procedimento utilizado para ressublimação do CdCl₂ do substrato, após o recozimento, para posterior deposição do contato de ZnTe.

4.3.3 CRISTALINIDADE

Os filmes produzidos com e sem a presença de O_2 apresentaram difratogramas muito semelhantes, mostrados na FIG.4.15, não sendo possível observar a presença de nenhum dos óxidos esperados (CdO , TeO_2 , $CdTeO_3$), provavelmente em razão das ínfimas quantidades dos mesmos, segregados nos contornos de grão.

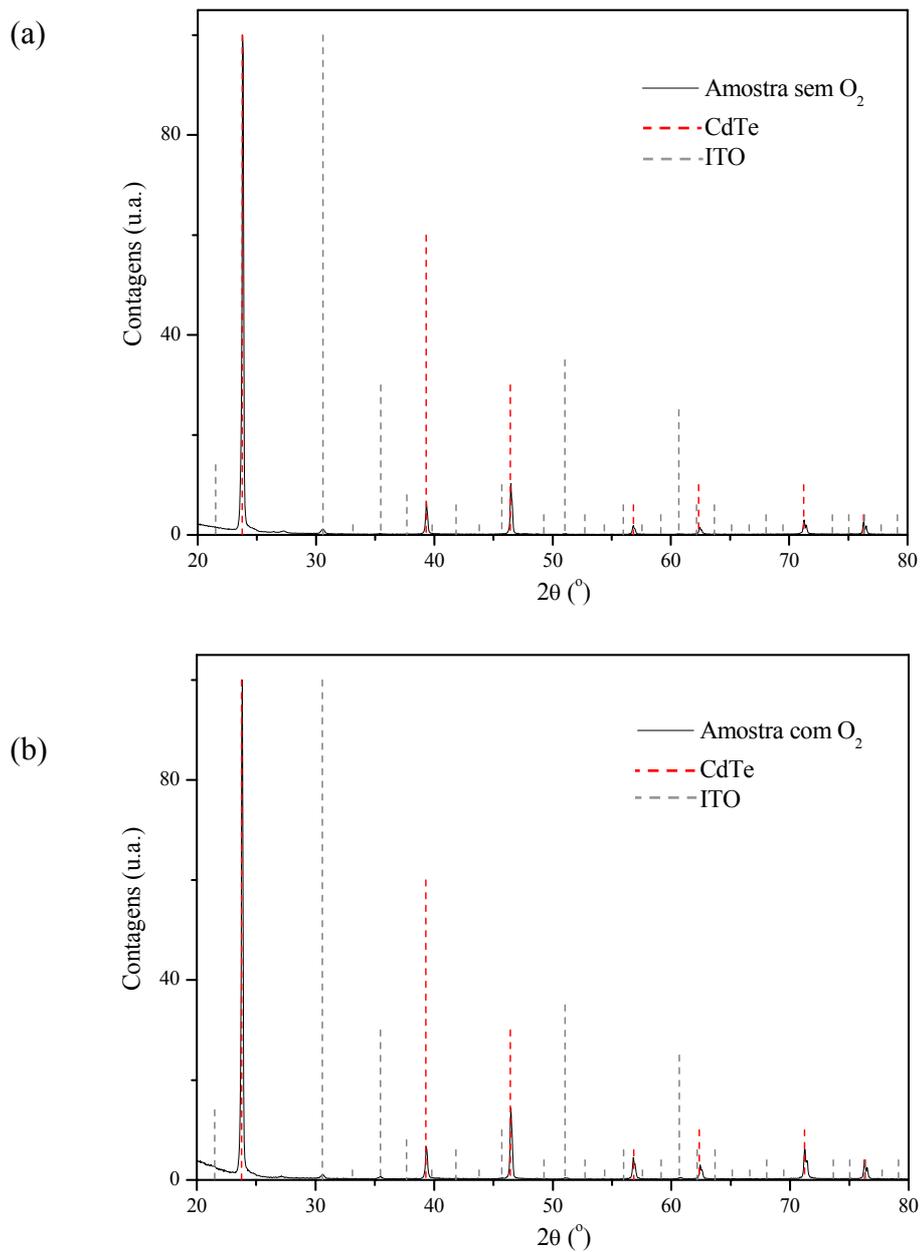


FIG. 4.15 Amostras de vidro/ITO/CdS/CdTe, com esta última camada depositada nas seguintes condições: $T_{BGfo} = 700^\circ C$, $T_{BGsub} = 600^\circ C$, $T_{sub} = 570^\circ C$, $P = 2$ Torr, com: (a) 100% Ar e (b) 100% O_2 . Ambas as amostras foram tratadas com $CdCl_2$ a $415^\circ C$ por 5 min.

Com base nos dados mostrados na FIG.4.15, foram então calculados os coeficientes de textura relativos aos planos (111), (220), (311), (400) e (331), além do grau de orientação preferencial, através das Eqs.3.1 e 3.2, e os resultados são mostrados na TAB.4.4. Nota-se que os valores, nas amostras produzidas com e sem a presença de O₂, estão próximos. Há uma orientação preferencial na direção <111>, diferentemente do observado por MOUTINHO et al. (1999), em amostras que sofreram tratamento de recozimento com CdCl₂. Isto é um indicativo de que o tratamento pode não ter sido efetivo, possivelmente em virtude do uso excessivo da fonte de CdCl₂ e consequente deterioração da mesma.

TAB.4.4 Coeficientes de textura e grau de orientação preferencial para filmes de CdTe produzidos com e sem O₂.

AMOSTRA	C(111)	C(220)	C(311)	C(400)	C(331)	σ
Sem O ₂	2,68	0,35	0,68	0,98	0,31	0,87
Com O ₂	2,66	0,28	0,97	1,04	0,05	0,91

Foram também determinados os parâmetros de rede com precisão, através do procedimento apresentado no item 3.3.3, com os resultados mostrados na FIG.4.16, obtendo-se: 6,476 Å (sem O₂) e 6,474 Å (com O₂). Comparando-se ao valor de uma amostra livre de tensões homogêneas (6,481 Å), conclui-se que os filmes apresentam tensões homogêneas trativas no plano das amostras, diferentemente dos resultados de MOUTINHO et al. (1999), que encontraram, após um tratamento com CdCl₂ a 400 °C, o parâmetro de rede igual a 6,481 Å, indicando um filme livre de tensões homogêneas, o que é esperado após uma recristalização completa. São estas tensões que explicam os deslocamentos para maiores valores de 2 θ dos picos de difração nos difratogramas mostrados na FIG.4.15 em relação aos dados de uma amostra sem tensões.

Os dados também foram analisados com base no método de WILLIAMSON E HALL (1953). Em virtude do alargamento dos picos de difração resultante do difratômetro (0,05°), que limita a detecção de cristalitos em 180 nm, a partir das retas mostradas na FIG.4.17 puderam ser extraídas apenas informações relativas à deformação residual, com base no coeficiente angular. Os valores calculados foram de 0,18% (sem O₂) e 0,15% (com O₂), valores estes mais altos que os obtidos por PANETTO (2009), o que é mais um indício de que o tratamento com CdCl₂ não foi efetivo na recristalização dos filmes.

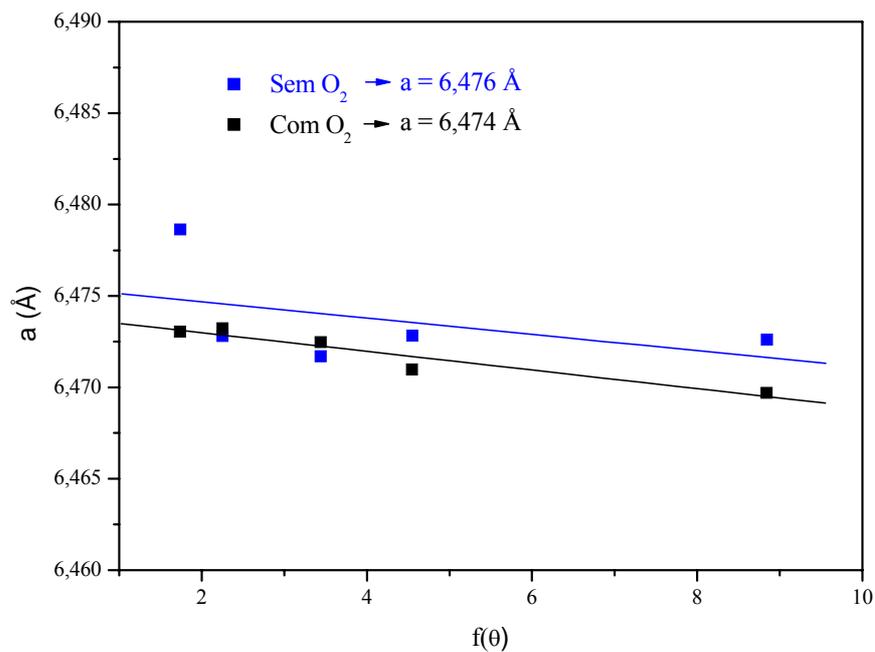


FIG.4.16 Parâmetros de rede de filmes de CdTe produzidos sem e com O₂.

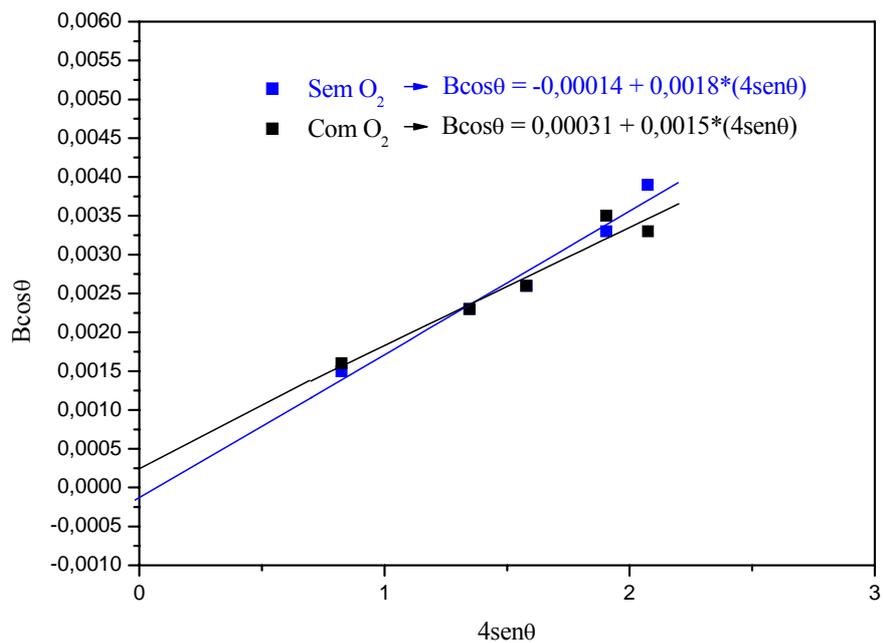


FIG.4.17 Determinação da deformação residual nos filmes de CdTe produzidos sem e com O₂.

4.4 DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE ZnTe

Foram realizadas apenas duas tentativas de deposição de ZnTe no sistema em linha, em virtude da pequena espessura do filme da placa-fonte ($\sim 1 \mu\text{m}$). Foram utilizados parâmetros idênticos aos de GONÇALVES (2008): $T_{\text{BGfo}} = 610 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{BGsub}} = 380 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{sub}} = 430 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ Torr de Ar}$, $t_{\text{dep}} = 10 \text{ min}$, de modo que a espessura esperada fosse de 200 nm. Porém, em virtude da rugosidade do filme de CdTe, não foi possível confirmar tal valor de espessura.

O tempo total, desde a etapa de deposição de CdS até a deposição da camada de ZnTe, foi acrescido de aproximadamente 30 min, considerando os tempos adicionais para sublimação do resíduo de CdCl_2 da camada de CdTe e para aquecimento da fonte de ZnTe, totalizando 150 min, no máximo.

4.4.1 MORFOLOGIA

Na FIG.4.18 é mostrada uma micrografia de um filme de CdTe após uma tentativa de deposição de ZnTe. Porém, não foi possível observar qualquer morfologia característica dos filmes de ZnTe. Este problema já foi relatado por GONÇALVES (2008), que explicou que, devido à rugosidade do CdTe ser maior que a espessura esperada do filme de ZnTe, este deposita-se de forma descontínua, sendo difícil sua observação.

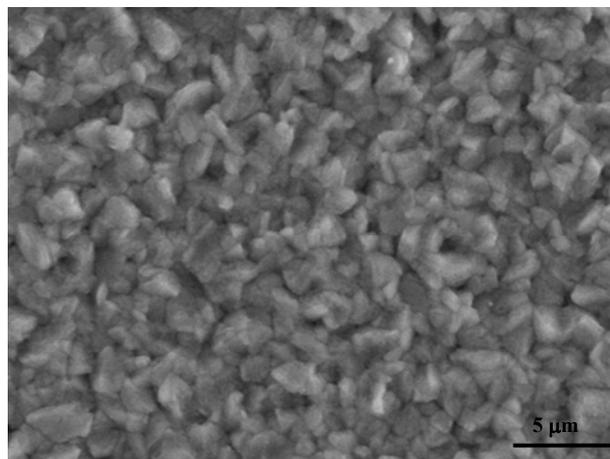


FIG.4.18 Micrografia por MEV, com aumento de 5000X, de filme de CdTe e posterior deposição de ZnTe.

4.4.2 CRISTALINIDADE

Na FIG.4.19 é mostrado o difratograma correspondente à amostra de vidro/ITO/CdS/CdTe/ZnTe. Como se pode observar, apenas picos de difração de CdTe foram detectados. Há três possibilidades: as intensidades difratadas pelos planos de ZnTe foram baixíssimas, devido à formação de um filme mais fino que o esperado, o filme era descontínuo (e pouca quantidade de material era exposta aos raios X), ou não houve deposição, em virtude da pouca quantidade de material-fonte. De qualquer modo, a análise mais recomendada é DRX com incidência rasante para estudos futuros.

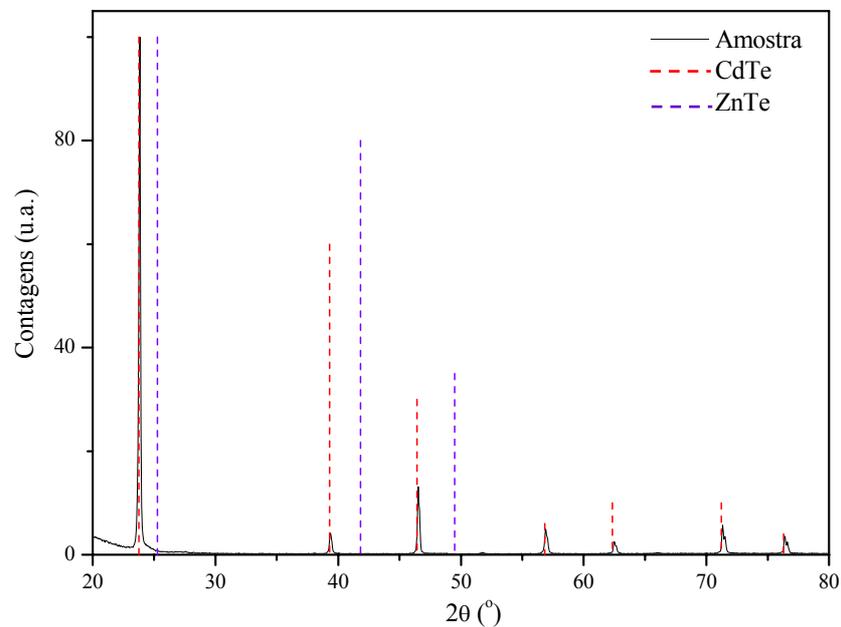


FIG.4.19 Difratograma de amostra de vidro/ITO/CdS/CdTe/ZnTe.

4.5 CONTATO TRASEIRO

Em função da maior facilidade de aplicação e disponibilidade de pasta de grafite comparativamente ao ouro, houve um esforço maior na realização do contato traseiro à base daquele material, diferentemente dos trabalhos anteriores no LFF-IME, que utilizavam ouro.

Este foi aplicado apenas nas últimas amostras, que, por problemas de degradação das fontes de CdS e de CdTe (item 4.6.2), tiveram suas análises comparativas prejudicadas.

Quanto à forma de aplicação da pasta de grafite, inicialmente foi procedida de forma similar à relatada por ROSE et al. (1999), com a delimitação da área por meio de fita kapton e posterior espalhamento com pincel. Porém, houve uma grande incidência de descolamento do contato e, muitas vezes, dos filmes de CdS e CdTe, devido principalmente à falta de controle de espessura com a aplicação realizada com pincel, com camadas muito espessas de grafite ($>100\ \mu\text{m}$). O procedimento foi então modificado, com a aplicação da pasta de grafite através de tela de nylon de 120 mesh, que resultou em uma maior uniformidade da espessura ($\sim 30\ \mu\text{m}$), sem deslocamento na maioria das amostras. Além disso, a tela permitiu que houvesse uma padronização das áreas das células, sendo que em cada amostra de $2,5 \times 3,7\ \text{cm}^2$ foram aplicados quatro contatos de grafite de $1 \times 1\ \text{cm}^2$.

Foi também avaliado o efeito dos riscos feitos com pinça para isolar totalmente as regiões das células em uma mesma amostra, de modo a evitar que houvesse qualquer influência da corrente fotogerada por uma célula vizinha, conforme mostrado na FIG.4.20. No item 4.6.5 será mostrado que o efeito desse isolamento foi mínimo.

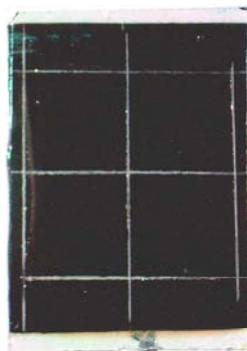


FIG.4.20 Fotografia de amostra pelo lado do vidro, com quatro células delimitadas por riscos para isolar completamente as mesmas. A coloração escura é devido à absorção da maior parte da luz incidente.

Na FIG.4.21 é apresentado o difratograma de uma amostra com a configuração vidro/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag. Em função da absorção dos feixes difratados pelas camadas mais espessas, somente os picos de difração mais intensos do ITO, CdTe, Te, C e Ag foram detectados. Apesar de ter sido adicionado o composto CuTe na pasta de grafite (0,5% em massa), não foi detectado qualquer pico referente a este semiconductor nem ao de Cu_xTe ,

este último fundamental para obtenção de células de alta eficiência (WU et al., 2007; MCCANDLESS et al., 2003). Porém, o pico referente à camada de Te, provavelmente resultante do ataque NP, foi detectado, mostrando que pode não ter havido reação suficiente para formação do composto Cu_xTe . Porém, uma análise mais criteriosa se faz necessária, em função da pequena quantidade de Cu_xTe que é formado em células de maior eficiência e que usam cobre como elemento presente no contato traseiro.

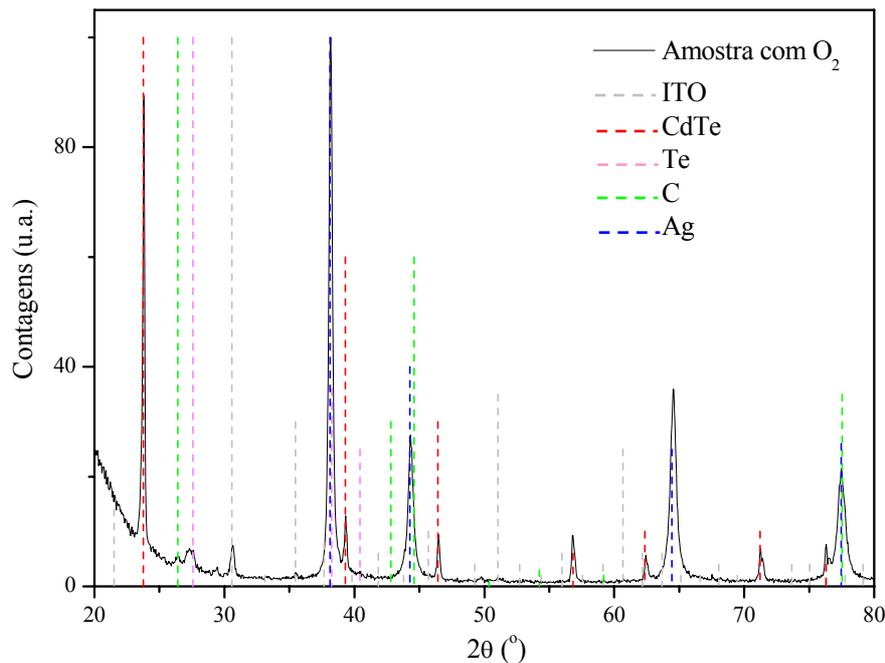


FIG.4.21 Difratoograma de amostra de vidro/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag.

4.6 ANÁLISE DAS CÉLULAS ATRAVÉS DE MEDIDAS J-V

4.6.1 INFLUÊNCIA DO OXIGÊNIO

A partir das curvas características mostradas nas FIGs.4.22 a 4.24, percebe-se a importância do O_2 no aumento da eficiência das células, principalmente em termos de V_{OC} . As demais figuras de mérito, J_{SC} e FF, apresentaram variações que podem ser devidas à reutilização e deterioração das fontes (item 4.6.2). Na TAB.4.5, foram reunidos os parâmetros obtidos para as melhores células das figuras citadas.

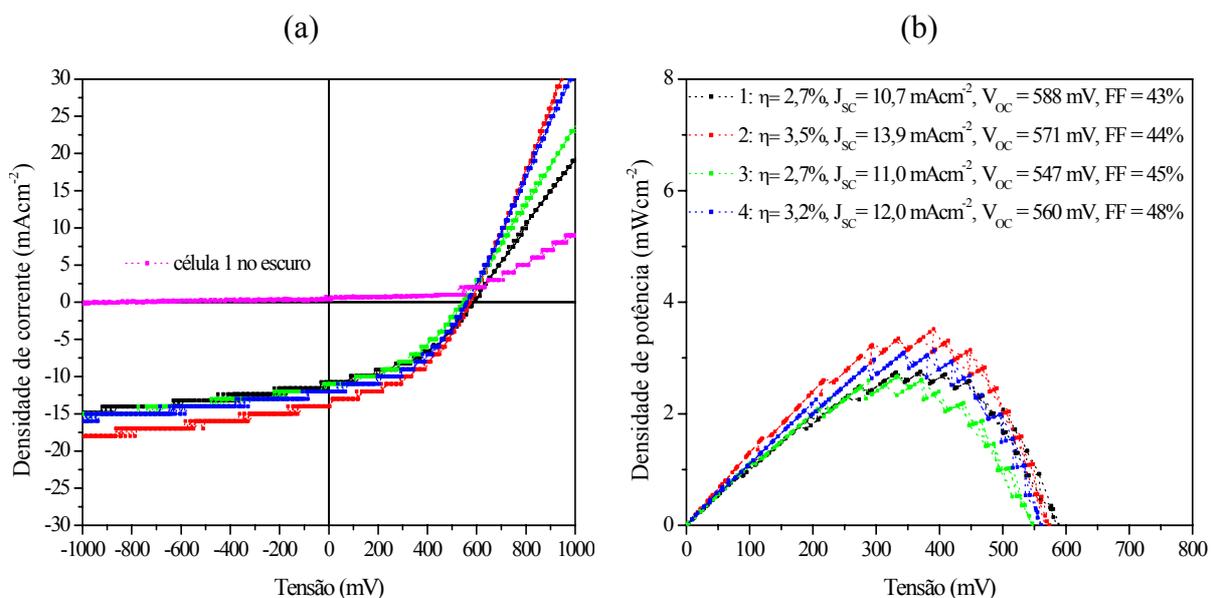


FIG.4.22 Curvas características de densidade de corrente (a) e de densidade de potência (b) em função da tensão, de quatro células vidro/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag em uma mesma amostra, com os filmes de CdS e CdTe depositados com os perfis de temperatura mostrados nas FIGs.4.5(b) e 4.13(a) em pressões de 5 Torr de Ar e 2 Torr de Ar, respectivamente.

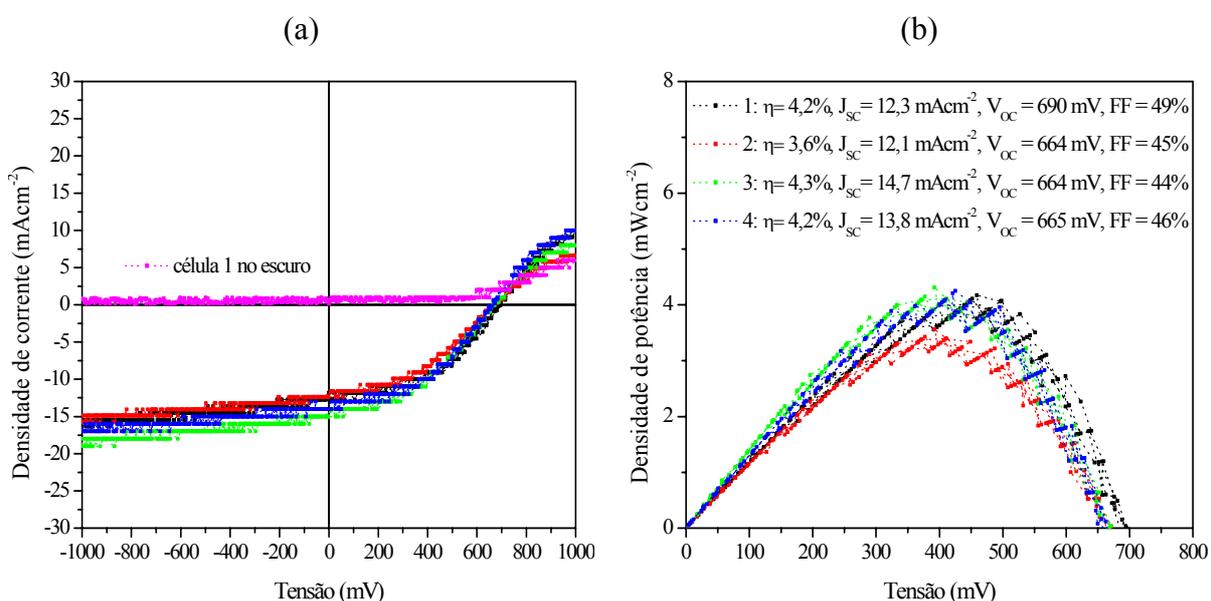


FIG.4.23 Curvas características de densidade de corrente (a) e de densidade de potência (b) em função da tensão, de quatro células vidro/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag em uma mesma amostra, com os filmes de CdS e CdTe depositados com os perfis de temperatura mostrados nas FIGs.4.5(b) e 4.13(b) em pressões de 5 Torr (4Ar +1O₂) e 2 Torr (1,5Ar +0,5O₂), respectivamente.

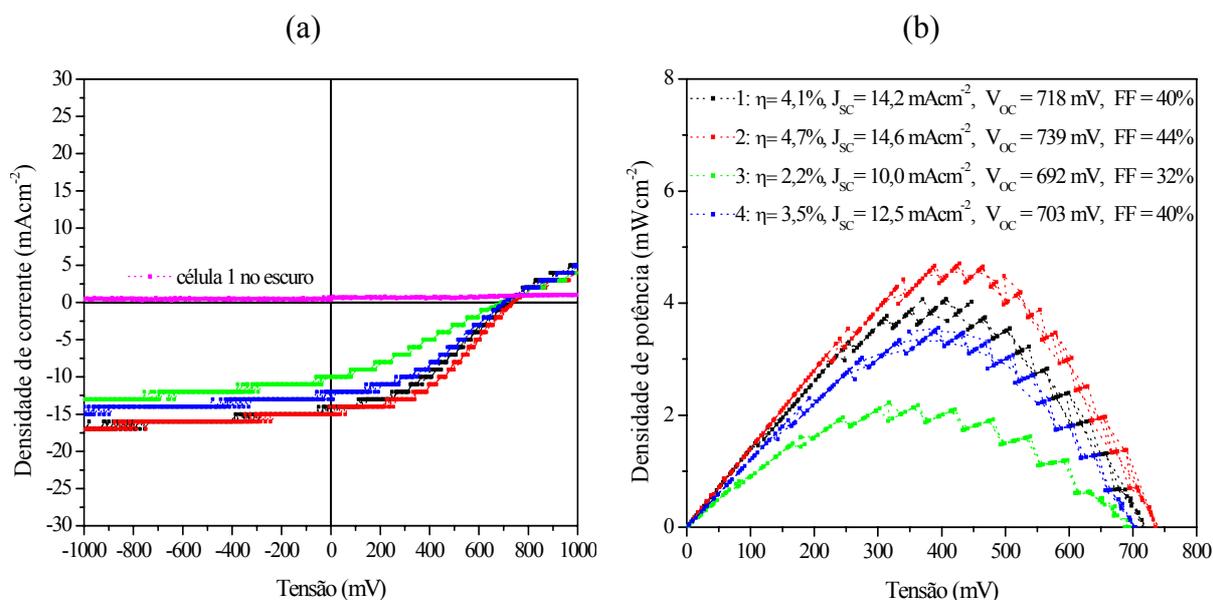


FIG.4.24 Curvas características de densidade de corrente (a) e de densidade de potência (b) em função da tensão, de quatro células vidro/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag em uma mesma amostra, com os filmes de CdS e CdTe depositados com os perfis de temperatura mostrados nas FIGs.4.5(a) e 4.13(b) em pressões de 5 Torr de O₂ e 2 Torr de O₂, respectivamente.

TAB.4.5 Parâmetros das melhores células obtidas das amostras citadas nas FIGs.4.22 a 4.24.

P _{O₂} (Torr) na dep. CdS	P _{O₂} (Torr) na dep. CdTe	η (%)	J_{sc} (mAcm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF (%)
0	0	3,5	13,9	571	44
1	0,5	4,3	14,7	664	44
5	2	4,7	14,6	739	44

Esses resultados, comparados aos obtidos por FERNANDES (2009) e PANETTO (2009), vêm reforçar a importância do O₂ na produção de células de alta eficiência. Na TAB.4.6 são mostrados alguns dos resultados obtidos em trabalhos anteriores no LFF-IME.

TAB.4.6 Parâmetros de algumas das células produzidas em trabalhos anteriores no LFF-IME.

Estes valores foram medidos no LFF-IME, com exceção dos valores entre parênteses na terceira linha e dos apresentados na quarta linha da tabela, medidos no NREL.

Condições	η (%)	J_{sc} (mAcm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	Área (cm ²)
CdS, CdTe, CdCl ₂ por CSS, com quebra de vácuo, e contato traseiro de Au (PANETTO, 2009)	2,85	15,0	526	35	0,39
CdS e CdTe por CSS, com quebra de vácuo, CdCl ₂ úmido e contato traseiro de Au (FERNANDES, 2009)	5,4	20,9	562	45,9	0,43
CdS por CBD, CdTe por CSS, CdCl ₂ úmido e contato traseiro de Au (FERNANDES, 2009)	7,8 (4,8)	23,3 (18,9)	682 (627,9)	50 (40,4)	0,16 (0,18)
CdS por CBD, CdTe por CSS, CdCl ₂ por CSS e contato traseiro de grafite:HgTe:CuTe, as duas últimas etapas no NREL (FERNANDES, 2009)	6,77	20,85	755	43	-

A partir da comparação dos resultados obtidos na parte experimental desta tese com os obtidos nos trabalhos citados, percebe-se que valores altos de V_{oc} (> 700 mV) só foram obtidos anteriormente nas células em que o CdS foi depositado por CBD (FERNANDES, 2009) e que foram tratadas termicamente com CdCl₂ no NREL. Os resultados de células depositadas em presença de O₂ em regime dinâmico (não apresentados nas TAB.4.4 e 4.5) foram sempre abaixo dos obtidos com as depositadas na ausência de O₂, tanto nos trabalhos anteriores do LFF-IME como nesta tese. Porém, pode-se ver que foram obtidos resultados de células com $V_{oc} > 700$ mV (TAB.4.5) somente com células depositadas em presença de O₂ em regime estático. No caso dos filmes depositados por CBD, a oxidação ocorre de forma espontânea em virtude do processo ser realizado ao ar livre, com o oxigênio sendo absorvido pela solução. Isto explica os melhores resultados de eficiência atingidos pelas células depositadas por CBD e que passaram por um tratamento com CdCl₂ otimizado realizado no NREL. Uma hipótese que explica os bons resultados obtidos nos filmes depositados por CSS na presença de O₂ em regime estático é que a formação dos óxidos ocorreu de forma pouco intensiva, em virtude da quantidade limitada de O₂ disponível para as reações de oxidação na região de deposição, mas suficiente para garantir o papel positivo do oxigênio, isto é, dopagem tipo p do CdTe, posterior controle nos processos interdifusionais de Cd, S e Te na interface CdS/CdTe, e passivação dos contornos de grão a partir da formação dos óxidos isolantes (item 2.3.4). Porém, não foi feita uma análise quantitativa dos óxidos para confirmar tal hipótese.

Como se pode observar a partir da comparação dos valores das TABs.4.5. e 4.6, as células produzidas no sistema em linha apresentaram, dentre as figuras de mérito, menores valores de densidade de corrente. Uma possível explicação é a diferença de espessura da camada de CdS, em geral acima de 150 nm nesta tese e abaixo de 150 nm nos trabalhos anteriores. Baseado nisto, foi diminuído o tempo de deposição do CdS de 3 min para 2 min, e o resultado é mostrado na FIG.4.25. Nota-se um aumento da densidade de corrente (para a melhor célula, de $15,6 \text{ mAcm}^{-2}$). Contudo, não foi possível dar prosseguimento ao estudo de variação da espessura de CdS e do efeito do O_2 , devido à deterioração das placas-fonte (item 4.6.2).

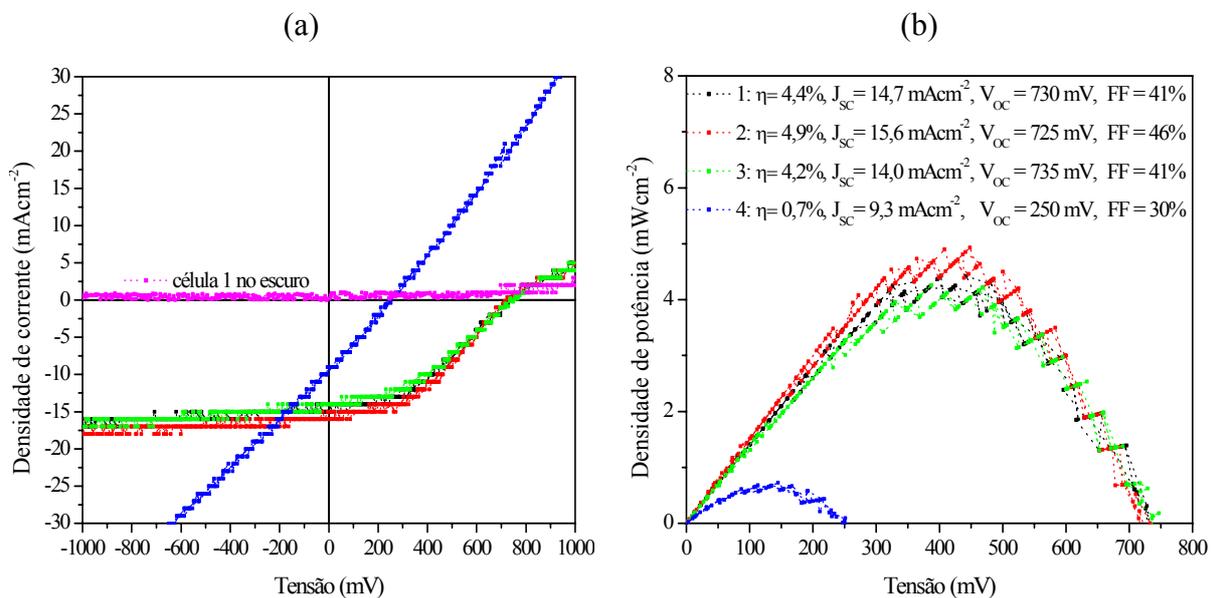


FIG.4.25 Curvas características de densidade de corrente (a) e de densidade de potência (b) em função da tensão, de quatro células vidro/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag em uma mesma amostra, com os filmes de CdS e CdTe depositados com os perfis de temperatura similares aos mostrados nas FIGs.4.5(b) e 4.13(b) em pressões de 5 Torr de O_2 e 2 Torr de O_2 , respectivamente, com $t_{\text{dep(CdS)}} = 2 \text{ min}$.

Uma característica muito importante que pode ser observada nas curvas características anteriores é a presença de roll-over (curva em S) no primeiro quadrante apenas nas curvas J-V de células de maior eficiência (e maior V_{OC}), sendo, em geral, aquelas depositadas na presença de O_2 . A ausência do roll-over nas células de menor eficiência não é sinal de um contato traseiro não-retificador, como se poderia pensar à primeira vista, no caso das células com baixo V_{OC} . Conforme observado por ROUSSILLON et al. (2005), quando uma célula solar

possui uma grande quantidade de defeitos locais, tais como furos nos filmes, interdifusão excessiva entre CdS/CdTe através dos contornos de grão, caminhos alternativos de passagem de corrente etc., do ponto de vista da curva característica J-V, micro-diodos em paralelo diversos do esperado para a célula de CdS/CdTe se fazem presentes, dando origem a baixos valores de V_{OC} , independentes da intensidade luminosa utilizada, além de mascarar o roll-over resultante da barreira de contato traseiro presente na célula. Por outro lado, a presença do roll-over nas células de maior eficiência mostra que estes defeitos foram minimizados e que há provavelmente a necessidade de uma otimização do contato traseiro. É importante lembrar que um melhor contato traseiro não necessariamente elimina a retificação observada nas curvas J-V, pois, conforme mostrado no item 2.2.6, a barreira de potencial para o fluxo dos portadores pode surgir em alguma outra interface da célula ou mesmo na camada de CdTe, resultante de dopagem não-intencional originando uma gradação $p^+/p/p^+$ (FAHRENBRUCH, 2007; ROMEO et al., 2000). A eliminação do roll-over resultaria em células com altos valores de V_{OC} , FF e, conseqüentemente, eficiência.

4.6.2 INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE REUTILIZAÇÕES DA FONTE

Um ponto importante observado foi a influência do número de reutilizações da mesma fonte. Esta apresenta um limite de utilização que é estabelecido inicialmente pela espessura do filme da fonte. Teoricamente, para a placa-fonte de CdS, de 50 μm , considerando-se uma espessura máxima de 500 nm de sublimação em cada deposição, a fonte estaria limitada a 100 deposições no máximo. Para a de CdTe, de 500-600 μm e espessura sublimada de 10 μm , o limite de reutilização seria de 50 vezes. Porém, com a oxidação, provavelmente o tempo de vida é inferior, em virtude da degradação causada por este processo. Assim, com a reutilização da fonte, foi observada uma gradual diminuição principalmente em termos de FF. Mais especificamente, a deterioração foi evidenciada pela inclinação das curvas J-V no terceiro quadrante, ou seja, uma diminuição da resistência em paralelo. Isto é mostrado, por exemplo, a partir da FIG.4.26. A amostra produzida referente a esta figura já era a de número 19 em termos de reutilização das fontes. Esta amostra foi produzida nas mesmas condições daquela referente à FIG 4.22, de número 30, com exceção da forma de aplicação do contato traseiro, que foi feito através de fita kapton e pincel. O valor de FF obtido na FIG.4.26 foi de

51%, maior que todos os FFs extraídos da FIG.4.22. Uma hipótese é que, com a deterioração da fonte, houve uma perda de uniformidade em termos de espessura dos filmes depositados, levando a uma maior incidência de micro-diodos de junção fraca ou curtos-circuitos (células 4, em azul, mostradas na FIG.4.25 e a que será mostrada na FIG.4.29, mais adiante, referentes a células produzidas com as fontes reutilizadas mais de quarenta vezes), reduzindo o FF das células e, por fim, as demais figuras de mérito. Assim, se forem considerados os maiores valores de $FF = 51\%$, $V_{OC} = 739 \text{ mV}$ e $J_{SC} = 15,6 \text{ mAcm}^{-2}$, algo plausível, descontado o efeito deletério de reutilização excessiva da fonte, como parece ter sido o caso, a eficiência resultante seria de 5,9%, valor muito próximo dos maiores valores obtidos no LFF-IME, mas com uma área maior comparada com as das células anteriormente produzidas. É importante lembrar que as primeiras deposições foram conduzidas na ausência de O_2 , e nestas apareceram outros problemas, como o relatado no item 4.6.3, enquanto os melhores resultados obtidos, que foram com deposições na presença de O_2 , ocorreram já passada a metade do tempo de vida da fonte de CdTe.

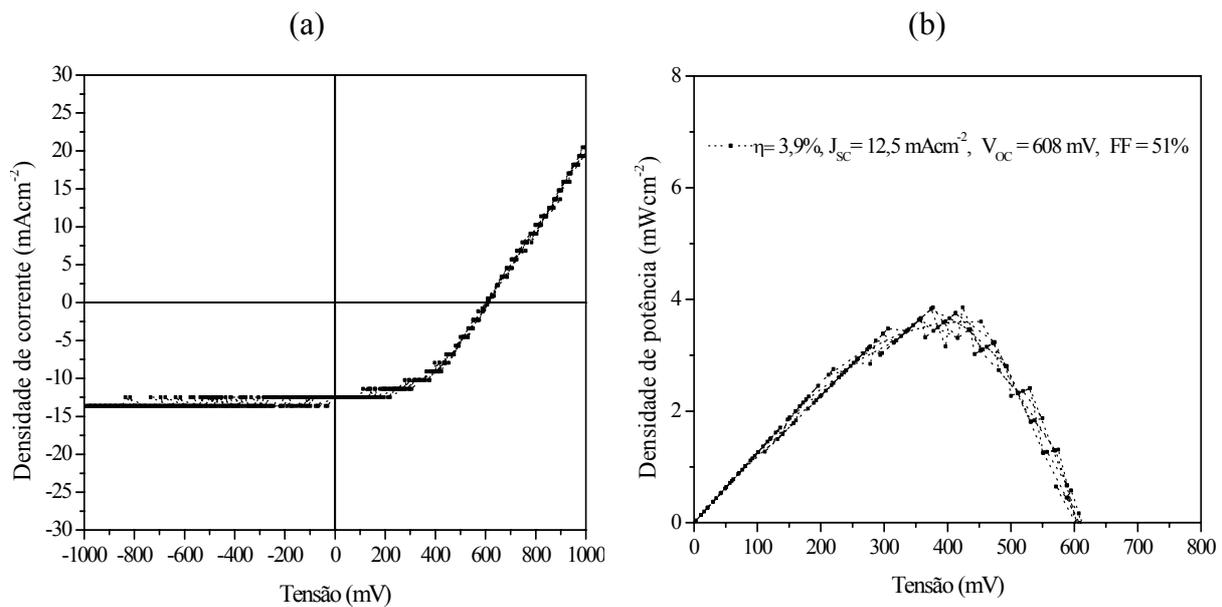


FIG.4.26 Curvas características de densidade de corrente (a) e de densidade de potência (b) em função da tensão, de célula com vidro/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag, em que os filmes de CdS e CdTe foram depositados com os perfis de temperatura mostrados nas FIGs.4.5(b) e 4.13(a) em pressões de 5 Torr de Ar e 2 Torr de Ar, respectivamente, sendo que a amostra foi produzida a partir da 19ª reutilização das fontes.

4.6.3 INFLUÊNCIA DO TCO

Um outro ponto que dificultou a produção de células com melhores resultados foi o uso de substratos com a camada de $\text{SnO}_2\text{:F}$ depositado pela Flexitec. Como se pode ver pela FIG.4.27, os resultados com esta camada como TCO foram bem abaixo dos produzidos anteriormente no LFF-IME. Vale ressaltar que até à 15ª reutilização das fontes, foram utilizados substratos com esta camada. Inicialmente, como hipótese, foi considerado que os resultados tanto de baixo V_{OC} como de FF eram causados por junções fracas $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{CdTe}$ que deviam estar se formando nas células. Uma das razões para este fato poderia ser a alta rugosidade da camada de $\text{SnO}_2\text{:F}$ e a não-cobertura homogênea da camada de CdS. Foram então realizadas deposições de ITO por sputtering no LFF-IME, para se fazer a substituição dos substratos. Foi verificado que a rugosidade da camada de SnO_2 medida através do Dektak 150, da Veeco, era de ~ 30 nm, enquanto do ITO era de apenas 5 nm. Com a substituição do TCO, conforme se vê através das FIGs.4.22 e 4.26 (vidro/ITO), relativas a células depositadas nas mesmas condições em que aquela referente à FIG.4.27 (vidro/ $\text{SnO}_2\text{:F}$), houve o aumento de todas os parâmetros das célula, indicando que esta hipótese está correta. Esta provavelmente foi a causa dos resultados relativamente baixos de eficiência obtidos por PANETTO (2009), que utilizou apenas substratos de vidro/ $\text{SnO}_2\text{:F}$, da Flexitec.

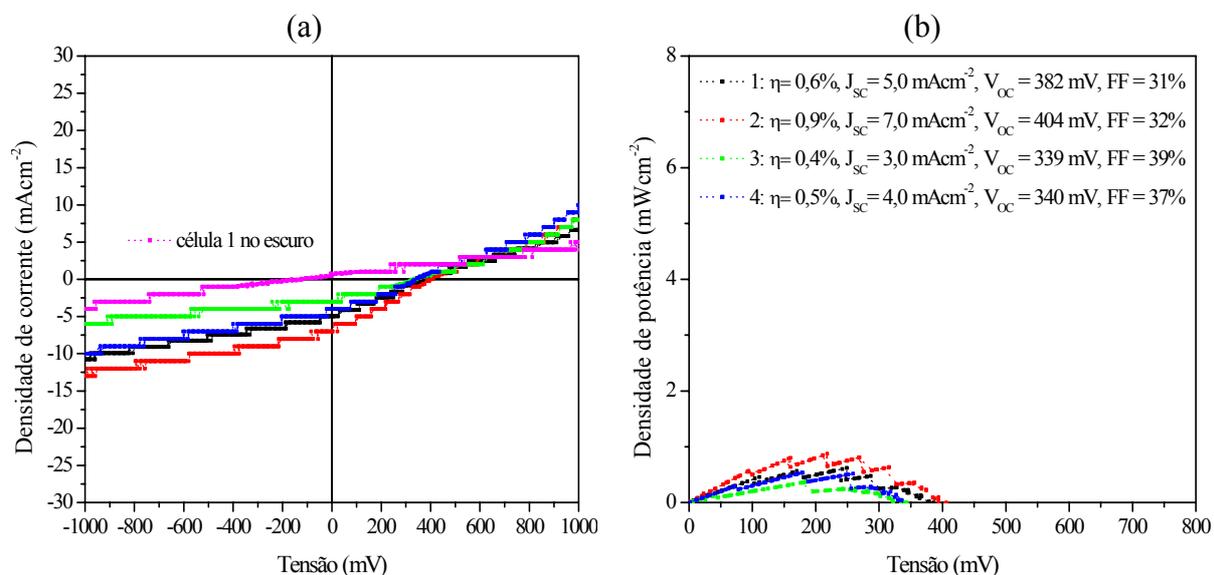


FIG.4.27 Curvas características de densidade de corrente (a) e de densidade de potência (b) em função da tensão, de quatro células vidro/ $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{CdS}/\text{CdTe}/\text{C}:\text{CuTe}/\text{Ag}$ em uma mesma amostra, com os filmes de CdS e CdTe depositados com os perfis de temperatura mostrados nas FIGs.4.5(b) e 4.13(a) em pressões de 5 Torr de Ar e 2 Torr de Ar, respectivamente.

4.6.4 INFLUÊNCIA DO REGIME DINÂMICO/ESTÁTICO

Na FIG.4.28 são mostradas as curvas características de células produzidas em condições idênticas às referentes as das FIGs.4.22 e 4.26. A única diferença de procedimento entre os dois processamentos foi o regime de vácuo dinâmico (FIG.4.28), ao invés de estático. Percebe-se um pequeno aumento de eficiência, particularmente de V_{OC} . Porém, não é possível afirmar que o regime dinâmico de alguma forma influenciou os resultados, devido a um erro de procedimento que consistiu em ter sido utilizada a fonte anteriormente à produção desta amostra em duas deposições na presença de O_2 . Assim, os resultados mostrados só vêm a confirmar a influência significativa da oxidação, inclusive nas fontes, mesmo que as deposições não sejam realizadas com O_2 . O único ponto positivo da deposição em regime dinâmico é a manutenção da pressão em um valor constante, diferentemente daquela realizada em regime estático.

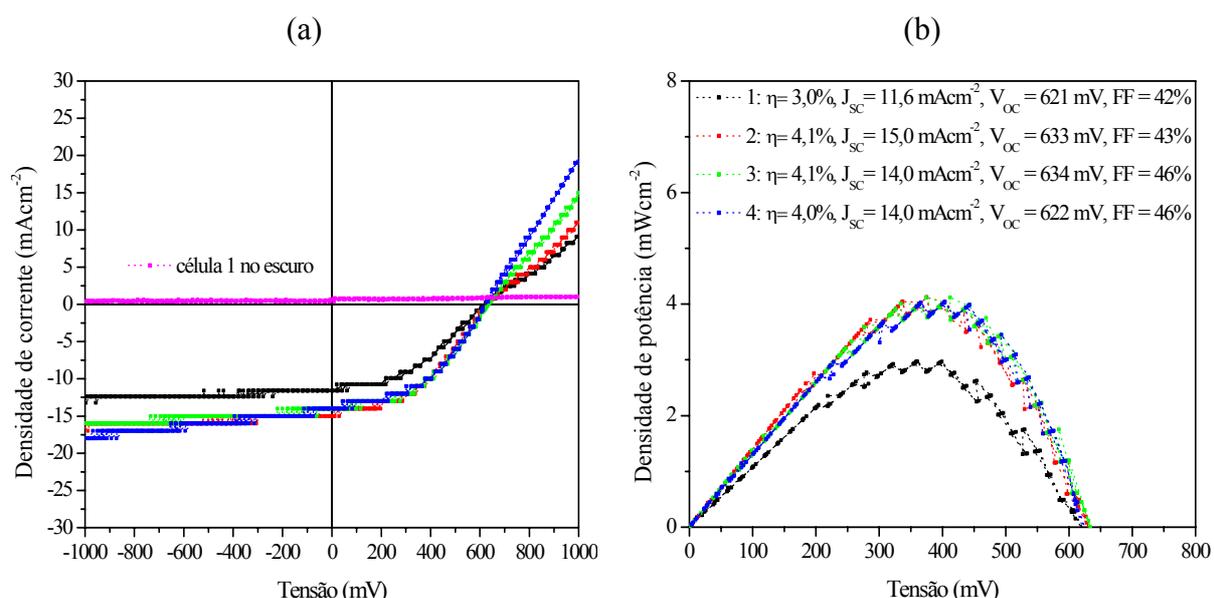


FIG.4.28 Curvas características de densidade de corrente (a) e de densidade de potência (b) em função da tensão, de quatro células vidro/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag em uma mesma amostra, com os filmes de CdS e CdTe depositados com os perfis de temperatura mostrados nas FIGs.4.5(b) e 4.13(a) em pressões de 5 Torr de Ar e 2 Torr de Ar, respectivamente, em regime dinâmico.

4.6.5 INFLUÊNCIA DA DELIMITAÇÃO DAS ÁREAS DAS CÉLULAS

Os resultados apresentados na FIG.4.29 mostram que delimitar o entorno das células através de riscos não alterou significativamente as características das mesmas. Como é um procedimento definitivo e, caso haja algum descuido, destrutivo (podendo resultar em curto-circuito nas bordas da célula), tal procedimento não foi realizado em todas as amostras. Portanto, não se pôde fazer um estudo sistemático sobre este procedimento.

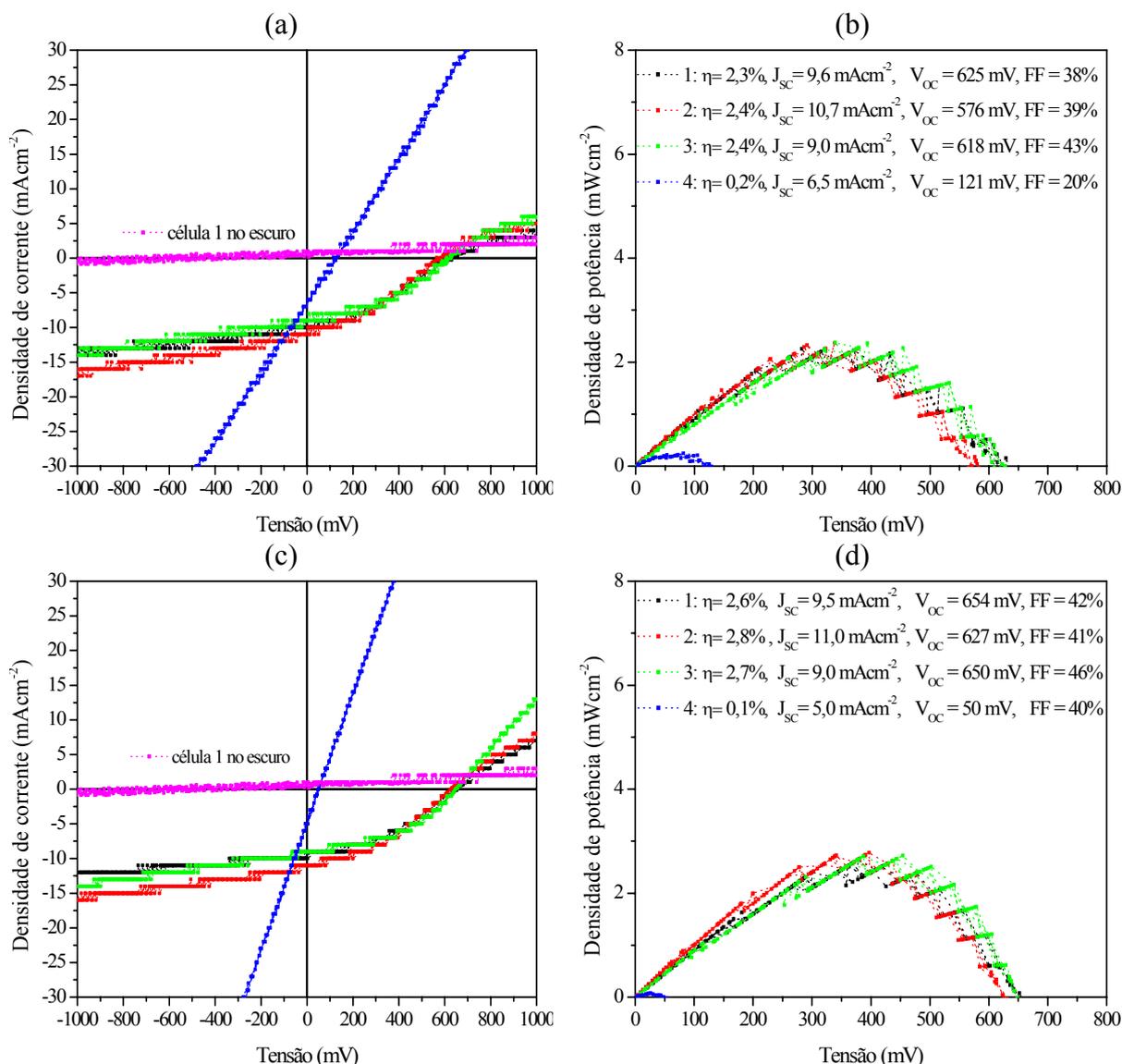


FIG.4.29 Curvas características de densidade de corrente e de densidade de potência em função da tensão, de quatro células vidro/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag em uma mesma amostra, com os filmes de CdS e CdTe depositados com os perfis de temperatura mostrados nas FIGs.4.5(b) e 4.13(b) em pressões de 5 Torr (4Ar +1O₂) e 2 Torr (1,5Ar +0,5O₂), respectivamente. (a) e (b): células não-delimitadas. (c) e (d): células delimitadas.

5 CONCLUSÕES

Todos os objetivos propostos nesta tese, ou seja, construir um sistema de deposições por CSS em linha para produção de células solares de CdS/CdTe sem quebra de vácuo e comparar tais dispositivos com os produzidos com quebra de vácuo, foram alcançados.

A produção de células solares no novo sistema construído se mostrou mais rápida, com um tempo total de, no máximo, 120 min. A produção compreende desde a deposição de CdS até o tratamento com CdCl₂, incluídos os tempos de resfriamento e os tempos de tratamentos com H₂. O tempo de produção da célula é consideravelmente menor que os tempos anteriores atingidos no LFF-IME para se realizar as etapas similares com quebra de vácuo que eram de, no mínimo, 160 minutos.

A produção de células apresentou boa reprodutibilidade, com padronização das células em áreas de 1x1 cm², apesar do efeito de deterioração de fonte, acelerado pela oxidação da mesma. Não foram encontradas evidências de contaminação nos filmes produzidos, com as diversas fontes utilizadas para a produção das diferentes camadas.

O novo sistema de deposição permitiu que os substratos fossem posicionados depois que os blocos de grafite da fonte e do substrato já estivessem aquecidos, algo que não é possível nos sistemas CSS pré-existent no LFF-IME e que não é relatado na literatura, o que resultou, com a entrada do substrato relativamente frio, em uma alta taxa inicial de nucleação e a produção de filmes densos e contínuos, adequados para produção de células de alta eficiência. Os filmes mais densos foram aqueles produzidos com perfis de temperatura de substrato que permitiam uma nucleação secundária intencional, realizada por meio da retirada do substrato por 2 min (no caso do CdS) e 15 s (para o CdTe) da região de deposição e posterior reposicionamento.

Pela primeira vez no LFF-IME foi possível produzir células com alto V_{OC} (>700 mV), com a configuração vidro/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag, sendo necessárias a presença de O₂ durante as deposições de CdS e CdTe e a realização de ataque térmico com H₂ no substrato vidro/ITO/CdS antes da deposição de CdTe.

A célula com maior eficiência obtida no novo sistema ($\eta = 4,9\%$, $J_{SC} = 15,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{OC} = 725 \text{ mV}$ e $FF = 46\%$) foi obtida com os seguintes parâmetros: (i) deposição de CdS: $T_{BGfo} = 750 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{BGsub} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{sub} = 540 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 5 \text{ Torr}$ (100%O₂), $t_{dep} = 2 \text{ min}$; (ii) deposição de CdTe: $T_{BGfo} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{BGsub} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{sub} = 570 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 2 \text{ Torr}$ (100%O₂),

$t_{\text{dep}} = 5 \text{ min}$; (iii) recozimento na presença de vapor de CdCl_2 : $T_{\text{BGfo}} = 415 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{BGsub}} = 415 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{sub}} = 380 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 50 \text{ Torr (100\%Ar)}$, $t_{\text{rec}} = 5 \text{ min}$.

Apesar de a eficiência máxima de célula atingida no novo sistema ter sido 4,9%, deve-se pesar o efeito de reutilização de fonte e a consideração de se ter uma maior área de célula comparada com as áreas das células anteriormente fabricadas no LFF-IME. Este trabalho mostrou que uma eficiência de cerca de 6% é plausível, com base nos valores máximos dos parâmetros característicos obtidos ($J_{\text{SC}} = 15,6 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{\text{OC}} = 739 \text{ mV}$ e $\text{FF} = 51\%$, valores que correspondem a cerca de 60%, 61% e 86% dos obtidos com a célula recorde de WU et al., 2001). Porém otimizações, em termos das espessuras das camadas, da concentração de O_2 durante as deposições e da etapa de formação do contato traseiro, incluída nesta última a deposição do ZnTe , fazem-se necessárias para produzir células com maiores eficiências.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Grande parte do tempo para a realização experimental desta tese (cerca de dois anos), foi utilizado para a construção do sistema e, principalmente, para resolver o problema de descargas elétricas provenientes da alta pressão de trabalho e da alta tensão utilizada nas lâmpadas de infravermelho. Apesar de sua construção ter sido concluída e seu funcionamento ter se mostrado satisfatório, algumas melhorias podem ser realizadas. Entre estas, pode-se citar um alinhamento mais adequado dos aquecedores com o porta-substrato e a troca deste por um menos sujeito a variações de planicidade com as temperaturas envolvidas, feito, por exemplo, com uma chapa de maior espessura e com dobra nas laterais para aumentar a restrição ao empenamento. Uma outra melhoria seria a troca das tampas superior e da base da campânula por tampas de maior espessura (~10 mm), para evitar a deflexão das mesmas com o vácuo.

Em virtude de o tempo da tese utilizado para a produção de amostras ter sido menor (menos de um ano), não foram atingidas otimizações para as diversas etapas que influem consideravelmente na eficiência do dispositivo final. Mas conseguiu-se neste trabalho um sistema a partir do qual em 120 minutos é possível produzir uma célula até a etapa de recozimento com CdCl_2 e verificou-se que o oxigênio tem um papel essencial para produção de células de alta eficiência.

Assim, como sugestões para trabalhos futuros, pode-se citar: i) estudos mais aprofundados do efeito do O_2 nas deposições de CdS e CdTe, visando otimizações das células (para isso, os equipamentos recentemente adquiridos de caracterização J-V e de eficiência quântica serão de grande auxílio); ii) análises mais detalhadas através de DRX com incidência rasante e por XPS com erosão das camadas de CdS e CdTe em deposições com e sem O_2 ; e (iii) o estudo dos contatos traseiros, com ZnTe ou com compostos com Cu, como CuTe, que também serão muito importantes para obtenção de dispositivos com altas eficiências.

Outras sugestões são os estudos das deposições de ZnO:Al e HgTe para formação dos contatos frontal e traseiro da célula. Estas deposições, a princípio, são viáveis em virtude das dissociações dos compostos binários, assim como ocorre com o CdS, o CdTe e o ZnTe. O HgTe tem como grande vantagem, em termos de contato traseiro, uma baixa resistividade (bem menor quando comparada à do ZnTe), o que permitiria que células fossem produzidas inteiramente dentro do sistema, entrando-se apenas com o vidro.

Por fim, pode-se realizar a deposição de toda a célula por sputtering, para comparações com a deposição por CSS.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADIROVICH, E. I., YUABOV, YU. M., YAGUDAEV, G. R., **Soviet Physics-Semicond.**, Vol. 3, 61-64, 1969.
- AHN, B. T., HAN, B. W., CHUNG, G. Y. **Photovoltaic properties of CdTe solar cells fabricated by close spaced sublimation with screen printed CdTe sources.** *Solar Energy Materials & Solar Cells* 50, 155-161, 1998..
- ALAMRI, S. N., BRINKMAN, A. W. **The effect of the transparent conductive oxide on the performance of thin film CdS/CdTe solar cells.** *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33, L1-L4, 2000.
- ALBIN, D., LEVI, D., ASHER, S., BALCIOGLU, A., DHERE, R. **Precontact Surface Chemistry Effects on CdS/CdTe Solar Cell Performance and Stability.** Proc. of the 28th IEEE Photovoltaics Specialists Conference, 583-586, 2000.
- ALBIN, D., ROSE, D., DHERE, R., LEVI, D., WOODS, L., SWARTZLANDER, A., SHELDON, P. **Comparison Study of Close-Spaced Sublimated and Chemical Bath Deposited CdS Films: Effects on CdTe Solar Cells.** 26th PVSC, 367-370, 1997.
- ALI, Z. **Fabrication of II-VI Semiconductor Thin Films and a Study of Structural, Optical and Electrical Properties.** Ph.D. Thesis, Quaid-I-Azam University, Islamabad, Pakistan, 2005.
- AL-JASSIM, M. M., DHERE, R. G., JONES, K. M., HASOON, F. S., SHELDON, P. **The morphologic, microstructure, and luminescence properties of CdS/CdTe films.** NREL/CP-520-25122. 1998. Disponível: www.osti.gov/bridge. [capturado em 20 dez 2009].
- AMIN, N., SOPIAN, K., KONAGAI, M. **Numerical modeling of CdS/CdTe and CdS/CdTe/ZnTe solar cells as a function of CdTe thickness.** *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 91, Issue 13, 1202-1208, 2007.
- AMIN, N., YAMADA, A., KONAGAI, M. **Effect of ZnTe and CdZnTe Alloys at the Back Contact of 1- μ m-Thick CdTe Thin Film Solar Cells.** *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 41, 2834, 2002.
- AMIN, N., ISAKA, T., YAMADA, A., KONAGAI, M. **Highly efficient 1 μ m thick CdTe solar cells with textured TCOs.** *Solar Energy Materials And Solar Cells*, Volume 67, Issues 1-4, 195-201, 2001.
- AMIN, N., YAMADA, A., KONAGAI, M. **ZnTe Insertion at the Back Contact of 1 μ m-CdTe Thin Film Solar Cells.** Proc. of the 28th IEEE Photovoltaics Specialists Conference, 650 – 653, 2000.

- 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 μ m.** 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.** J. Vac. Sci. Technol. A 2 (3), 1296,1984.
- ARAMOTO, T., TSUJI, M., YAMAMOTO, T, NISHIO, T., VELUCHAMY, P., HIGUCHI, H., KUMAZAWA, S., SHIBUTANI, S., NAKAJIMA, J., NISHIYAMA, Y., ARITA, T., HANAFUSA, A., HIBINO, T., OMURA, K. **Highly Efficient Large Area Thin Film CdS/CdTe Sub-Module.** Proc.of the 28th IEEE Photovoltaics Specialists Conference, 436-439, 2000.
- ARAMOTO, T., KUMAZAWA, S., HIGUCHI, H., ARITA, T., SHIBUTANI, S., NISHIO, T., NAKAJIMA, J., TSUJI, M., HANAFUSA, A., HIBINO, T., OMURA, K., OHYAMA, H., MUROZONO, M. **16% Efficient thin-film CdS/CdTe solar cells.** Japanese Journal of Applied Physics 36, Parte 1, No. 10, 6304-6305, 1997.
- BALASUBRAMANIAN U. **Indium Oxide as a High Resistivity Buffer Layer for CdTe/CdS Thin Film Solar Cells,** M.S. Thesis, University of South Florida, EUA, 2004.
- BARON, T., TATARENKO, S., SAMINADAYAR, K., MAGNEA, N., FONTENILLE, J. **Plasma nitrogen doping of ZnTe, Cd_{1-x}Zn_xTe, and CdTe by molecular beam epitaxy.** Appl. Phys. Lett. 65, 1284, 1994.
- BARTH, K. L., ENZENROTH, R. A., SAMPATH, W. S. **Advances in Continuous, in-Line Processing of Stable CdS/CdTe Devices.** IEEE Photovoltaics Specialists Conference. 2002.
- BAUER, G. H. **Thin film cell materials.** Applied Surface Science 70/71, 650-659, 1993.
- BIRKMIRE, R. W., PHILLIPS, J. E., SHAFARMAN, W. N., HEGEDUS, S. S., MCCANDLESS, B. E. **Optimization of Processing and Modeling Issues for Thin-Film Solar Cell Devices.** NREL/SR-520-25845. 1998.
- 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. **CdTe Thin-Film PV Modules. In: Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications.** Editores: Tom Markvart e Luis Castafier. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 2003. 984 p. ISBN 1-85617-390-9
- BONNET, D. **Manufacturing of CSS CdTe solar cells.** Thin Solid Films 361-362, 547-552, 2000.
- BONNET, D., MEYERS, P.V. **Cadmium-telluride-Material for thin film solar cells.** J. Mater. Res., 13(10), 2740-2753, 1998.

- BONNET, D., HENRICHS, B., JAGER, K., RITCHER, H. **Methods of Making PN CdTe/CdS Thin Film Solar Cells.** United States Patent. No 5304499, 1994.
- BONNET, D., RABENHORST, H. **New results on the development of a thin-film p-CdTe - n-CdS heterojunction solar cell.** 9th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 219, 1972.
- BOSIO, A., N. ROMEO, MAZZAMUTO, S., CANEVARI, V. **Polycrystalline CdTe Thin Films for Photovoltaic Applications.** Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 52, 247-279, 2006.
- BOSIO, A., ROMEO, N., PODESTÀ, A., MAZZAMUTO, S., CANEVARI, E. V. **Why CuInGaSe₂ and CdTe polycrystalline thin film solar cells are more efficient than the corresponding single crystal?** Cryst. Res. Technol. 40, No. 10-11, 1048 – 1053, 2005.
- BRITT, J. E., FERKIDES, C. **Thin-Film CdS/CdTe Solar Cell with 15.8% Efficiency.** Appl. Phys. Lett 62 (22), 31, 2851, 1993.
- BUBE, R. H., FAHRENBRUCH, A. L., SINCLAIR, R. R., ANTHONY, T. C., FORTMANN, C., HUBER, W., LEE, C.-T., THORPE, T., YAMASHITA, T. **Cadmium Telluride Films and Solar Cells.** IEEE Transactions on Electron Devices, Ed-31, No. 5, 528-538, 1984.
- BUBE, R. H., BUCH, F., FAHRENBRUCH, A. L., KIM, Y. M., MITCHELL, W. **Photovoltaic Energy Conversion with n-CdS-p-CdTe Heterojunctions and Other II - VI Junctions.** IEEE Transactions on Electron Devices, Ed-24, No. 4, 487-92, 1977.
- BURGELMAN, M., VERSCHRAEGEN, J., DEGRAVE, S. NOLLET, P. **Analysis of CdTe solar cells in relation to materials issues.** Thin Solid Films, Volumes 480-481, 392-398, 2005.
- BURGELMAN, M., VERSCHRAEGEN, J., DEGRAVE, S. NOLLET, P. **Modeling thin film PV devices.** Progress in Photovoltaics: Research and Applications 12 (2-3), 143-153, 2004.
- CHOPRA, K. L., PAULSON, P. D., DUTRA, E. V. **Thin-Film Solar Cells: An Overview.** Progress in Photovoltaics: Research and Applications Prog. Photovolt: Res. Appl., 12:69-92, 2004.
- CHOPRA K. L. **Thin-Film Phenomena.** New York: Mcgraw-Hill, 1969.
- CHU, T.L. CHU, S.S. BRITT, J. FERKIDES, C. WU, C.Q. **Cadmium Zinc Sulfide Films for Heterojunction Devices.** IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 1136-1140, 1991.
- CHU, T. L., CHU, S. S., ANG, S. T., MANTRAVADI, M. K. **Thin Film Cadmium Telluride Solar Cells.** Solar Cells 21, 73-80, 1987.
- CHU, T.L., CHU, S.S., HAN, K.D., MANTRAVADI, M. **Mercury telluride as an ohmic contact to efficient thin film cadmium telluride solar cells.** Conference Record of the Twentieth IEEE, 1422-1425, 1988.

- CHU, T. L. **Thin Film Cadmium Telluride Solar Cells by Two Chemical Vapor Deposition Techniques**. Solar Cells 23, 31-48, 1988.
- CHU, T. L., CHU, S. S., BRITT, J. FERKIDES, C., WANG, C., WU, C. Q., ULLAL, H. S. **14.6 % Efficient Thin-Film Cadmium Telluride Heterojunction Solar Cells**. IEEE Electron Device Letters. Vol. 13, No. 5, 303-304, 1992.
- CHU, T. L., CHU, S. S. **Thin Film II-VI Photovoltaics**. Solid-State Electronics, Vol. 38, No. 3. 533-549, 1995
- CHUNG, G. Y., PARK, S. C., CHO, K., E AHN, B. T. **Electrical properties of CdTe films prepared by close-spaced sublimation with screen-printed source layers**. Journal of Applied Physics 78, 5493, 1995.
- CIDADES SOLARES, 2009. Disponível: www.cidadessolares.org.br [capturado em 20 dez 2009].
- COHEN-SOLAL, C., BARBE, M., AFIFI, H., NEU, G. **Thin film CdTe solar cells**. Journal of Crystal Growth 72, 512-524, 1985.
- COMPAAN, A. D., GUPTA, A., LEE, S., WANG, S. DRAYTON, J. **High efficiency, magnetron sputtered CdS/CdTe solar cells**. Solar Energy 77, 815–822, 2004.
- CONIBEER, G. **Third-generation photovoltaics**. Materials Today, Vol. 10, No. 11, 42-50, 2007.
- CONTRERAS, M. A, EGAAS, B., RAMANATHAN, K., HILTNER, J., SWARTZLANDER, A., HASOON, F., NOUFI, R. **Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se polycrystalline thin-film solar cell**. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Volume 7, Issue 4, 311 – 316, 1999.
- CONTRERAS-PUENTE, G., VIGIL-GALÁN, O., VIDAL-LARRAMENDI, J., CRUZ-GANDARILLA, F., HESQUIO-GARDUÑO, M., AGUILAR-HERNÁNDEZ, J., CRUZ-OREA, A. **Influence of the growth conditions in the properties of the CdTe thin films deposited by CSVT**. Thin Solid Films 387, 50-53, 2001.
- CONTRERAS-PUENTE, G., VIGIL, O., ORTEGA-LÓPEZ, M., MORALES-ACEVEDO, A. VIDAL, J. ALBOR-AGUILERA, M. L. **New window materials used as heterojunction partners on CdTe solar cells**. Thin Solid Films 361-362, 378-382, 2000.
- 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., DHERE, R. G., FERREIRA, C. L., LIMA, S. M. **Caracterização microestrutural de filmes finos de CdTe depositados pela técnica CSS e submetidos ao tratamento térmico com CdCl₂**. Simpósio Matéria 2000, Rio de Janeiro. Anais do Simpósio Matéria, 2000.

- Cruz-Campa, J. L. Zubia, D. CdTe thin film growth model under CSS conditions.** Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 93, Issue 1, 15-18, 2009
- CURTRIGHT, A., MORGAN, M. G., KEITH, D. W. Expert Assessments of Future Photovoltaic Technologies.** Environmental Science & Technology, Vol. 42, No. 24, 9031-9038, 2008.
- CUSANO, D. A. The Performance of Thin Film Solar Cells Employing Photovoltaic Cu_{2-x}Te -CdTe Heterojunctions.** Revue de Physique Appliquée, Tome 1, 195-200, 1966.
- DE VOS, A., PARROT, J. E., BARUCH, P., LANDSBERG, P. T. Bandgap effects in thin-film heterojunctions solar cells.** 12th European Photovoltaic Solar energy conference, 1315, 1994.
- DEMTSU S. H. Impact of Back-Contact Materials on Performance and Stability of CdS/CdTe Solar Cells,** Ph.D. Thesis, Colorado State University, Fort Collins, Colorado, EUA, 2006.
- DEMTSU, S. H, SITES, J. R. Quantification of Losses in Thin-Film CdS/CdTe Solar Cells.** Proc. 31th IEEE PVSC, 347-350, 2005.
- 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, N. G., DHERE, R. G. Thin-film photovoltaics.** Journal of Vacuum Science Technology, Volume 23, Issue 4, 1208-1214, 2005.
- 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, R., RAMANATHAN, K. KEANE, J. ZHOU, J. MOUTINHO, H., ASHER, S. NOUFI R. Effect of Na Incorporation on the Growth and Properties of CdTe/CdS Devices.** 31st IEEE Photovoltaics Specialists Conference, 279-282, 2005.
- 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., BOYLE, D., ABKEN, A., OTILEY, C. J., NOLLET, P., DGRAVE, S., BURGELMAN, M., WENDT, R., BEIER, J., BONNET, D. Key aspects of CdTe/CdS solar cells.** Phys. Stat. Sol. (b) 229, No. 2, 1055-1064, 2002.
- DUROSE, K., EDWARDS, P. R., HALLIDAY, D. P. Materials aspects of CdTe/CdS solar cells.** Journal of Crystal Growth 197, 733-742. 1999.

- EMERY, K. **Comment on ‘New ways of developing glass/conducting glass/CdS/CdTe/metal thin-film solar cells based on a new model’ by Dharmadasa et al 2002.** *Semicond. Sci.Technol.* 17 1238–48. *Semicond. Sci. Technol.* 18, 812, 2003.
- .EPIA (European Photovoltaic Industry Association), **Global market outlook for photovoltaics until 2013.** 2009. Disponível: www.epia.org [capturado em 20 dez 2009].
- FAHRENBRUCH, A. L **Exploring Back Contact Technology to Increase CdS/CdTe Solar Cell Efficiency.** Materials Research Society Meeting. Paper Y7-5, 2007.
- FAHRENBRUCH, A. L **Comparison of experimental data with AMPS modeling of the effects of CdS layer thickness on the CdS/CdTe solar cell.** Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE, Photovoltaic Specialists Conference, 583-586, 2002.
- FAHRENBRUCH, M. B., BUBE, R. H., **Fundamentals of solar cells and photovoltaic solar energy conversion.** New York, Academic Press, 1983.
- FAHRENBRUCH, A. L., VASILCHENKO, V., BUCH, F., MITCHELL, BUBE, R. H. **Photovoltaic heterojunctions for solar energy conversion.** *Applied Physics Letters* 25, No.10, 605, 1974.
- FALCÃO, V.D.; PINHEIRO, W.A.; FERREIRA, C.L.; CRUZ, L.R. **Influência da Pressão e da Composição da Atmosfera Gasosa na Microestrutura de Filmes de CdTe Depositados pela Técnica CSS.** *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, V. 24, N. 1, 23-27, 2005.
- FENG, L., WU, L., LEI, Z., LI, W., CAI, Y., CAI, W., ZHANG, J., LUO, Q., LI, B., ZHENG, J. **Studies of key technologies for large area CdTe thin film solar cells.** *Thin Solid Films* 515, 5792-5797, 2007.
- FENG, L., ZHANG, J. LI, B., CAI, W., CAI, Y., WU, L., LI, W., ZHENG, J., YAN, Q., XIA, G., CAI, D. **The electrical, optical properties of CdTe polycrystalline thin films deposited under Ar–O₂ mixture atmosphere by close-spaced sublimation.** *Thin Solid Films* 491, 104-109, 2005.
- FEREKIDES, C.S., MAMAZZA, R., BALASUBRAMANIAN, U., MOREL, D.L. **Transparent conductors and buffer layers for CdTe solar cells.** *Thin Solid Films* 480-481, 224–229, 2005.
- FEREKIDES, C.S., BALASUBRAMANIAN, U., MAMAZZA, R. VISWANATHAN, V., ZHAO, H., MOREL, D.L. **CdTe thin film solar cells: device and technology issues.** *Solar Energy* 77, 823-830, 2004.
- FEREKIDES, C. S., 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., MARINSKIY, D., MARINSKAYA, S., TETALI, B. OMAN, D., MOREL, D. L. **CdS Films Prepared by the Close-Spaced Sublimation and Their Influence on CdTe/CdS Solar Cell Performance.** 25th PVSC; 751-756, 1996.
- FEREKIDES, C., BRITT, J. **CdTe solar cells with efficiencies over 15%.** Solar Energy Materials & Solar Cells 35, 255-262, 1994.
- FERNANDES, J. A. S., PINHEIRO, W. A., BORTOLINI, M. S., ALVES, R.M.P., IRANI, G. M., FERREIRA, C. L., CRUZ, L. R., **Otimização dos Parâmetros no Processo de Deposição por Banho Químico do Filme de CdS em Células Solares.** I CBENS, I Congresso Brasileiro de Energia Solar, 2007.
- FERNANDES, J. A. S. **Análise Comparativa dos Processos CBD e CSS de Crescimento de Filmes Finos de CdS para Fabricação de Células Solares de CdS/CdTe.** Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia. 2009.
- FIRST SOLAR, 2009. Disponível: www.firstsolar.com [capturado em 20 dez 2009].
- FRITSCHÉ, J., KLEIN, A., JAEGERMANN, W. **Thin Film Solar Cells: Materials Science at Interfaces.** Advanced Engineering Materials 7 (10), 914-920, 2005.
- FTHENAKIS, V. M. **Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production.** Renewable and Sustainable Energy Reviews 8, 303-334, 2004.
- FTHENAKIS, V. M. **Overview of Potential Hazards. In: Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications.** Editores: Tom Markvart e Luis Castafier. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 2003. 984 p. ISBN 1-85617-390-9
- FTHENAKIS, V.M., ZWEIBEL, K. **CdTe PV: Real and Perceived EHS Risks.** National Center for Photovoltaics and Solar Program Review Meeting Denver. NREL/CP-520-33561. 2003.
- FUKAWA, M., SATO, K., TSUKAMOTO, T., ADACHI, K., NISHIMURA, H. **Development of tempered-glass substrates with TCO films for a-Si solar cells.** Solar Energy Materials and Solar Cells 49, 107-112, 1997.
- GAEWDANG, N., GAEWDANG, T. **Investigations on chemically deposited Cd_{1-x}Zn_xS thin films with low Zn content.** Materials Letters 59, 3577 – 3584, 2005.
- GABEIRA, F. **Protocolo de Kioto.** In: História da Paz. Organizador: Demétrio Magnoli. São Paulo: Contexto. 2008.
- GALÁN, O. V., VAILLANT, L., PÉRES, R. M. **Influence of the growth conditions and postdeposition treatments upon the grain boundary barrier height of CdTe thin film deposited by close spaced vapor transport.** Journal of Applied Physics 90, No. 7, 2001. 3427.
- GESSERT, T., COUTTS, T., DHERE, R., DUDA, A., LEVI, D. **ZnTe:Cu Contact Optimization Strategies for Single-Junction and Multijunction CdS/CdTe PV**

- Device Designs.** National Center for Photovoltaics and Solar Program Review Meeting Denver. NREL/CP-520-33572. 2003.
- GESSERT, T.A., ASHER, S., JOHNSTON, S., DUDA, A., YOUNG, M.R., MORIARTY, T. **Formation of ZnTe:Cu/Ti Contacts at High Temperature for CdS/CdTe Devices.** IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-4). NREL/CP-520-39804. 2006.
- GLOBAL SOLAR, 2009. Disponível: www.globalsolar.com [capturado em 20 dez 2009].
- GLOECKLER M. S. **Numerical Simulations of Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells.** PhD Thesis, Colorado State University, Fort Collins, Colorado, EUA, 2005
- GONÇALVES, A. R. S. **Produção de Filmes de Telureto de Zinco pela Técnica de Sublimação em Espaço Reduzido.** Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia. 2004.
- 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.** Simposio G MRS Fall. 1997.
- GRANATA J. E., SITES, E J. R. **Effect of CdS Thickness on CdS/CdTe Quantum Efficiency.** 25th PVSC, 853-856, 1996.
- GREEN M. A. **Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond.** Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, Volume 14, Issues 1-2, 65-70, 2002.
- GUPTA, A., PARIKH, V., COMPAAN, A. D. **High efficiency ultra-thin sputtered CdTe solar cells.** Solar Energy Materials & Solar Cells 90, 2263–2271, 2006.
- HAN, B. W., PARK, S. C., AHN, J. H., AHN, B. T **Photovoltaic Properties of Close-Space Sublimated CdTe Solar Cells.** Solar Energy Materials & Solar Cells 64, Nos. 1-3, 49-54, 1998.
- HARRIS, G. B. **Quantitative measurement of preferred orientation in rolled uranium bars.** Philos Mag, 43 (336)113, 1952.
- HERNANDEZ, J. A., CONTRERAS-PUENTE, G., ESTRADA, J. M. F., ZELAYA, O. **Photoluminescence studies of semiconductor polycrystalline CdTe films.** Japanese Journal of Applied Physics 33, 37-41, 1994.
- HIGUCHI, H., KUMAZAWA, S., ARITA, T., HANAFUSA, A., MUROZONO, M., ARAMOTO, T. **Method for Preparing CdTe Film and Solar Cell Using the Same.** United States Patent, No. 5994642. 1999.
- HUSSAIN M. **Vapor CdCl₂ Processing of Cdte Solar Cells.** M.S. Thesis, University of South Florida, 2004.

- ICHIMURA, M., GOTO, F., ARAI, E. **Structural and optical characterization of CdS films grown by photochemical deposition.** Journal of Applied Physics, Volume 85, N. 10, 7411, 1999.
- INTERNATIONAL ENERGY OUTLOOK, 2009. Disponível: [www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/0484\(2009\).pdf](http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/0484(2009).pdf) [capturado em 20 dez 2009].
- JÄGER-WALDAU, A. **PV Status Report. Research, Solar Cell Production and Market Implementation of Photovoltaics.** Joint Research Center. 2009. Disponível: www.jrc.ec.europa.eu [capturado em 20 dez 2009].
- JÄGER-WALDAU, A. **Thin Film Production Overview in the Short and Medium term.** 1st EPIA International Thin Film Conference. 2008.
- JÄGER-WALDAU, A. **Status Report 2004, Energy End-use Efficiency and Electricity from Biomass, Wind and Photovoltaics in the European Union.** European Commission, Joint Research Centre, 2004.
- JOST, W. **Diffusion in solids, liquids and gases.** New York: Academic. 1960.
- KARPOV, V. G., ROUSSILLON, Y., SHVYDKA, D., COMPAAN, A. D., GIOLANDO, D. M. **Photovoltaic healing of non-uniformities in semiconductor devices.** United States Patent, No. 7098058. 2006.
- KASAP, S. E CAPPER, P. **Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials.** 2007.
- KATO, K., HIBINO, T., KOMOTO, K., IHARA, S., YAMAMOTO, S, FUJIHARA, H. **A life-cycle analysis on thin-film CdS/CdTe PV modules.** Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 67, Issues 1-4, 279-287, 2001.
- KAZMERSKI, L. L., GWINNER, D., HICKS, A., 2007. Disponível: http://en.wikipedia.org/wiki/Solar_cell [capturado em 20 dez 2009].
- 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.
- KAZMERSKI, L. L. **Photovoltaics: a review of cell and module technologies.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.1, n.1/2, 71-170, 1997.
- KESTNER 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.
- KRAFT, D., THISSEN, A., BROETZ, J., FLEGE, S., CAMPO, M., KLEIN, A., JAEGERMANN, W. **Characterization of tellurium layers for back contact formation**

- on close to technology treated CdTe surfaces.** Journal of Applied Physics Volume 94, Number 5, 3589-3598, 2003.
- KHRYPUNOV, G. **Flexible CdTe Solar Cells.** Clobe. 2008.
Disponível: www.solar.org.ua/files/docs/1204214725.pdf [capturado em 20 dez 2009].
- KUBASCHEWSKI, O., EVANS, E. L. L., ALCOCK, C. B. **Metallurgical Thermochemistry.** 4th Ed. New York: Pegamon Press Ltd. 1967.
- KUMAR, V. **Characterization of Large Area Cadmium Telluride Films and Solar Cells Deposited on Moving Substrates by Close Spaced Sublimation.** University of South Florida, 2003.
- LANDLT-BOERNSTEIN, **Zahlenwerte Und Funktionen**, I.1, Berlim: Springer, 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., SONG, W.-C., YI, J.-S., YANG, K.-J., HAN, W.-D., HWANG, J. **Growth and properties of the Cd_{1-x}Zn_xS thin films for solar cell applications.** Thin Solid Films 431-432, 349-353, 2003.
- 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.
- LEGNANI, C. **Propriedades de filmes finos de óxido de índio-estanho produzidos por pulverização catódica com radiofrequência assistida por um campo magnético constante.** Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia. 2002.
- LI, X., SHELDON, P. MOUTINHO, H., MATSORI, R. **Enhanced Performance of CdS/CdTe Thin-Film Devices through Temperature Profiling Techniques Applied to Close-Spaced Sublimation Deposition.** 25th PVSC, 933-936, 1996.
- LI, B., CAI, W., FENG, L., ZHANG, J., ZHENG, J. CAI, Y., LI, W., WU, L. **Proceedings of 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Vol. II, 1760, 2004.
- LIPPENS, P., SEGERS, A., HAEMERS, J., DE GRUYSE, R. **Chemical instability of the target surface during DC-magnetron sputtering of ITO-coatings.** Thin Solid Films 317, 405-408, 1998.
- LOFERSKI, J. J. **Thin Film Solar Cells.** IEEE Electron Devices Meeting, 426-429, 1979.
- 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.

- 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.
- LUSCHITZ, J., SIEPCHEN, B., SCHAFFNER, J., LAKUS-WOLLNY, K., HAINDL, G., KLEIN, A., JAEGERMANN W. **CdTe thin film solar cells: Interrelation of nucleation, structure, and performance.** Thin Solid Films 517, 2125–2131, 2009.
- MAHATHONGDY, Y., WOLDEN, C.A., BALDWIN, R.M., ALBIN, D.S. **Vapor CdCl₂-Optimization and Screening Experiments for an All Dry Chloride Treatment of Cds/CdTe Solar Cells.** National Center for Photovoltaics Program Review Meeting. NREL/CP-520-25495. 1998.
- MAJOR, J.D., PROSKURYAKOV, Y.Y., DUROSE, K., GREEN, S. **Nucleation of CdTe Thin Films Deposited by Close-Space Sublimation under a Nitrogen Ambient.** Thin Solid Films 515, 5828–5832, 2007.
- MAQSOOD, A., SHAFIQUE, M. **Properties of Cu-doped ZnTe thin films prepared by closed space sublimation (CSS) techniques.** Journal of Materials Science 39, 1101-1103, 2004.
- MASSE, G., DJESSAS, K. **CSVT of Cu(In)Se₂, Cu(Ga)Se₂ and Cu(Ga, In)Se₂.** Thin Solid Films 226, 254-258, 1993.
- MATHEW, X, ENRIQUEZ, J. P., ROMEO, A. TIWARI, A. N. **CdTe/CdS solar cells on flexible substrates.** Solar Energy 77, 831-838, 2004.
- MATHEW, X., ARIZMENDI, J. R., CAMPOS, J., SEBASTIAN, P. J., MATHEWS, N. R., JIMÉNEZ, C. R., JIMÉNEZ, M. G., GONZÁLEZ, R. S., TORRES, M. E. H., DHERE, R. **Shallow levels in the band gap of CdTe films deposited on metallic substrates.** Solar Energy Materials & Solar Cells 70, 379-393, 2001.
- MATULIONIS, I., SIJIN, H., DRAYTON, J.A., PRICE, K.J., COMPAAN, A.D. **Cadmium telluride solar cells on molybdenum substrates.** Proceedings of the Materials Research Society Symposium on II–VI Compound Semiconductor Photovoltaic Materials, Vol.668, H8.23.1-6, 2001.
- MCCANDLESS, B.E., DOBSON, K. D. **Processing options for CdTe thin film solar cells.** Solar Energy, 77, 839-856, 2004.
- MCCANDLESS, B. E., SITES, J. R. **Cadmium Telluride Solar Cells.** Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Eds. Luque, A., Hegedus, S. John Wiley & Sons Ltd. 2003.
- MCCANDLESS, B.E., HEGEDUS, S.S., BIRKMIRE, R.W., CUNNINGHAM, D. **Correlation of surface phases with electrical behavior in thin-film CdTe devices.** Thin Solid Films 431-432, 249-256, 2003.

- MCCANDLESS, B. E., HANKET, G. M., JENSEN, D. G., BIRKMIRE, R. W. **Phase behavior in the CdTe–CdS pseudobinary system.** J. Vac. Sci. Technol. A 20 (4), 1462-1467, 2002.
- MCCANDLESS, B.E., BIRKMIRE, R.W., **Influence of Window and Absorber Layer Processing on Device Operation in Superstrate Thin Film CdTe Solar Cells.** IEEE PVSC. 491-494, 2000.
- MCCANDLESS, B.E., HICHRI, H. HANKET, G. BIRKMIRE, R.W. **Vapor Phase Treatment of CdTe/CdS Thin Films with CdCl₂:O₂.** 25th PVSC, 781-784, 1996.
- MEYERS, P. V., LIU, C. H. FREY, T. J. **Heterojunction p-i-n photovoltaic cell.** U.S. Patent No. 4710589, 1987.
- MEYERS, P.V. **Atmospheric pressure chemical vapor deposition of CdTe for high efficiency thin film PV devices.** NREL/SR-520-26566. 1998
- MITCHELL, K., FAHRENBRUCH, A. L., BUBE, R. H. **Structure and Electrical Properties of CdS and CdTe Thick Films For Solar Cell Applications.** J. Vac. Sci. Technol., Vol. 12, No. 4, 909, 1975.
- 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., 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., 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. Comunicação Privada. 2003.
- MOUTINHO, H.R., DHERE, R.G., BALLIF, C., AL-JASSIM, M.M., KAZMERSKI, L. L. **Alternative procedure for the fabrication close-spaced sublimation CdTe solar cells.** Journal of Vacuum Science and Technology A 18 (4), 1599-1603, 2000.
- MOUTINHO, H. R., DHERE, R. G., LEVI, D. H., AL-JASSIM, M. M., KAZMERSKI, L. L. **Investigation of induced recrystallization and stress in close-spaced sublimated and radio-frequency magnetron sputtered CdTe thin films** J. Vac. Sci. Technol. A 17(4), 1793-1798, 1999.
- MOUTINHO, H.R., DHERE, R.G. RAMANATHAN, K. SHELDON P. KAZMERSKI, L.L. **Growth Analysis of Cadmium Sulfide Thin Films by Atomic Force Microscopy.** 25th PVSC, 945-948, 1996.
- NAKAZAWA, T., TAKAMIZAWA, K., ITO, K. **High efficiency indium oxide/cadmium telluride solar cells.** Appl. Phys. Lett. 50, 279, 1987.

- NELSON, J. B., RILEY, D. P. **An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals.** Proc. Phys. Soc. London 57, 160, 1945.
- NEUGEBAUER, C. A. In: **Handbook of Thin-Film Technology**, Eds. Maissel, L. I., Glang, R. New York: McGraw Hill. 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.
- NIEMEGEREERS, A., BURGELMAN, M. **Effects of the Au/CdTe back contact on IV and CV characteristics of Au/CdTe/CdS/TCO solar cells.** J. Appl. Phys., Vol. 81, No. 6, 2881-2886, 1997.
- NOLAN, J. F., MEYERS, P. V. **Fabrication of Stable Large-Area Thin-Film CdTe Photovoltaic Modules.** Annual Subcontract Report. NREL/TP-413-5740. 1993.
- ODA, O. **Compound Semiconductor Bulk Materials and Characterizations.** Japan: Aichi Science & Technology Foundation, 2007.
- OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films.** Second Edition. London: Academic Press, 2002.
- OKAMOTO, T., MATSUZAKI, Y., AMIN, N., YAMADA, A., KONAGAI, M. **Characterization of Highly Efficient CdTe Thin Film Solar Cells by Low-Temperature Photoluminescence.** Jpn. J. Appl. Phys. 37, 3894, 1998.
- OKAMOTO, T., HARADA, Y., YAMADA, A., KONAGAI, M. **Improved performance of CdTe thin film solar cells through controlling the initial stage of the CdTe layer deposition by close-spaced sublimation.** Solar Energy Materials & Solar Cells 67, 187-194, 2001.
- OKAMOTO, T., KITAMOTO, S., YAMADA, A., E KONAGAY, M. **Native defect control of CdTe thin film solar cell by close-spaced sublimation.** Japanese Journal of Applied Physics Vol. 40, 3089-3092, 2001.
- OLADEJI, I. O., CHOW, L. **Synthesis and processing of CdS/ZnS multilayer films for solar cell application.** Thin Solid Films 474, 77-83, 2005.
- OLADEJI, I. O., CHOW, L. FERKIDES, C. S., VISWANATHAN, V., ZHAO, Z. **Metal/CdTe/CdS/Cd_{1-x}Zn_xS/TCO/glass: A new CdTe thin film solar cell structure.** Solar Energy Materials & Solar Cells 61, 203-211, 2000.
- 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.
- PANETTO, L. P. **Efeito do Tratamento Térmico em Presença de Vapor de Cloreto de Cádmio para Aplicação em Células Solares de CdS/CdTe.** Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia. 2009.
- PERRENOUD, J., BUECHELER, S., TIWARI, A. N. Flexible CdTe solar cells and modules: challenges and prospects. **Proc. SPIE, Vol. 7409, 74090L, 2009.**
- 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., MATTOSO, I. G., CRUZ, L. R., FERREIRA, C. L. **Construção de Um Sistema de Sublimação em Espaço Reduzido.** Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, V. 24, N. 1, 62-66, 2005.
- PINHEIRO, W. A., FALCÃO V. D., CRUZ L. R., FERREIRA C. L. **Comparative Study of CdTe Sources Used for Deposition of CdTe Thin Films by Close Spaced Sublimation Technique.** Materials Research, vol.9, n.1, 47-49, 2006.
- PINHEIRO, W. A., CRUZ L. R., FERREIRA C. L. **Construção de um equipamento de sublimação em espaço reduzido para fabricação de células solares de filme fino de baixo custo.** Boletim Técnico da Petrobras, Rio de Janeiro, v. 51, n. 1/3, 91-101, 2008.
- PINHEIRO, W. A., FERNANDES, J.A.S., CABOCLO, G.D., TO, B., FERREIRA, C.L., QUADROS, J. CRUZ, L.R. **Fabrication of TCO/CdS/CdTe/Au Solar Cells Using Different CdCl₂ Treatments.** 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2008.
- PLOTNIKOV, V.V., DAVIES, A.R., SITES, J.R., COMPAAN, A.D. **Dependence CdS/CdTe solar cells efficiency and nonuniformity on CdS layer thickness.** IEEE PVSC. 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.
- PREISER, K. **Photovoltaic Systems.** In: Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Eds. Luque, A., Hegedus, S. John Wiley & Sons Ltd. 2003.
- RAMALINGAM M R, **Cadmium Zinc Telluride Solar Cells by Close Spaced Sublimation.** M. S. Thesis, University of South Florida, 2004.

- RAMANATHAN, K., DHERE, R. G., COUTTS, T. J., CHU, T. L., CHU, S. **CdS/CdTe Thin Film Solar Cells on Low Cost Substrates**. IEEE PVSC, 466-468, 1993.
- RAMANATHAN, K., RUSSEL, L. LIU, C. H. MEYERS, P. V. **Characterization of CdTe thin film solar cells**. IEEE PVSC, 1417-1421, 1988.
- RATSCH, C., VENABLES, J. A. **Nucleation Theory and the Early Stages of Thin Film Growth**. Journal of Vacuum Science Technology, Vol. 21, Is. 5, S96-S109, 2003.
- REED-HILL, R. E. **Physical Metallurgy Principles**. Princeton, New Jersey: D. Van Nostrand Company. 1968.
- REPINS, I., CONTRERAS, M., ROMERO, M., YAN, Y., METZGER, W., LI, J. JOHNSTON, S., EGAAS, B., DEHART, C., SCHARF, J., MCCANDLESS, B.E., NOUFI, R. **Characterization of 19.9%-Efficient CIGS Absorbers**. 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference. NREL/CP-520-42539. 2008.
- RIBEIRO, M.C.R., CRUZ, L.R., DE AVILLEZ, R.R. **Thermodynamic evaluation of the CdTe deposition by an elemental co-evaporation method under isothermal transport conditions**. Materials Research Bulletin 41, 45–53, 2006.
- ROMEO, N., BOSIO, A., ROMEO, A. **Process for Large-Scale Production of CdS/CdTe Thin Film Solar Cells, without the Use of CdCl₂**. United Stated Patent. No. 0149179, 2008
- ROMEO, A., BUECHELER, S., GIAROLA, M., MARIOTTO, G., TIWARI, A.N., ROMEO, N., BOSIO, A., MAZZAMUTO, S. **Study of CSS- and HVE-CdTe by different recrystallization processes**. Thin Solid Films, 2008.
- ROMEO, N., KHRYPUNOV, G., GALASSINID, S., ZOGG, H., TIWARI, A.N. **Bifacial configurations for CdTe solar cells**. Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 91, Issues 15-16, 1388-1391, 2007.
- ROMEO, N., BOSIO, A., ROMEO, A. **Process for Large-Scale Production of CdS/CdTe Thin Film Solar Cells**. United Stated Patent. No. 7211462, 2007.
- ROMEO, N., KHRYPUNOV, G., KURDESAU, F., ARNOLD, M., BÄTZNER, D.L., ZOGG, H., TIWARI, A.N. **High-efficiency flexible CdTe solar cells on polymer substrates**. Solar Energy Materials & Solar Cells 90, 3407–3415, 2006.
- 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., 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., CANEVARI, V. **The Role of CdS Preparation Method in the Performance of CdTe/CdS Thin Film Solar Cell.** 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 469-470, 2003.
- ROMEO, N., BOSIO, A., TEDESCHI, R., CANEVERI, V. **Growth of polycrystalline CdS and CdTe thin layers for high efficiency thin film solar cells.** Materials Chemistry and Physics 66, 201-206, 2000.
- ROMEO, N., BOSIO, A., TEDESCHI, R., CANEVARI, V. **Back contacts to CSS CdS/CdTe solar cells and stability of performances.** Thin Solid Films 361-362, 327-329, 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.
- ROSE, D. H., LEVI, D. H., MATSON, R. J., ALBIN, D. S., DHERE, R. G., SHELDON, P. **The Role of Oxygen in CdS/CdTe Solar Cells Deposited by Close-Spaced Sublimation.** 25th PVSC, 777-780, 1996.
- ROUSSILLON, Y., KARPOV, V. G., SHVYDKA, D., DRAYTON, J., COMPAAN, A. D. **Back contact effects in thin-film photovoltaics.** IEEE PVSC. 2005.
- ROUSSILLON, Y., GIOLANDO, D. M., SHVYDKA, D., COMPAAN, A. D., KARPOV, V. G. **Blocking thin-film nonuniformities: Photovoltaic self-healing.** J. Appl. Phys., Vol. 96, No. 12, 7283-7288, 2004.
- SAMPATH, W. S., BARTH, K., ENZENROTH, A. **Stability, yield and efficiency of CdS/CdTe devices.** Thin Film Partnership Program. Subcontract ADJ-1-30630-07. Phase I Annual Report, 2002.
- SARAIE, J., AKIYAMA, M., TANAKA, T. **Epitaxial Growth of CdTe by a Close-Spaced Technique.** Japanese Journal of Applied Physics 11, 1758-1759, 1972.
- SARAIE, J., KITAGAWA, M., ISHIDA, M., TANAKA, T. **Liquid phase epitaxial growth of CdTe in the CdTe-CdCl₂ system.** Journal of Crystal Growth 43, 13-16, 1978.
- 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.
- SCHUBERT, M. B., WERNER, J. H. **Flexible solar cells for clothing.** Materials Today, Volume 9, No. 6, 42-50, 2006.
- SETH, A., LUSH, G. B., MCCLURE, J. C., SINGH, V. P., FLOOD, D. **Growth and Characterization of CdTe by Close Space Sublimation on Metal Substrates.** Solar Energy Materials & Solar Cells 59, 35-49, 1999.

- SHOCKLEY, W., QUEISSER, H. J. **Detailed Balanced Limit of Efficiency of P-N Junction Solar Cells.** J. Appl. Phys. 32, 510-519, 1961.
- SITES, J., PAN, J. **Strategies to increase CdTe solar-cell voltage.** Thin Solid Films 515, 6099–6102, 2007.
- 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.
- SIVARAMAN, G. **Characterization of Cadmium Zinc Telluride Solar Cells,** M.S. Thesis, University of South Florida, 2003.
- 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.
- SPÄTH, B., FRITSCHKE, J., KLEIN, A., JAEGERMANN, W. **Nitrogen doping of ZnTe and its influence on CdTe/ZnTe interfaces.** Applied Physics Letters 90, 062112, 2007.
- SPÄTH, B., FRITSCHKE, J., SÄUBERLICH, F., KLEIN, A., JAEGERMANN, W. **Studies of sputtered ZnTe films as interlayer for the CdTe thin film solar cell.** Thin Solid Films 480–481, 204–207, 2005.
- SPÄTH, B., LUSCHITZ, J., FRITSCHKE, J., KLEIN, A., JAEGERMANN, W. **Darmstadt Integrated System for Solar energy research.** Annual Report, Technische Universität Darmstadt, 74-76, 2004.
- STEFANOV, R., GESHEVA, K., KONSTANTINOVA, M., GOGOVA, D. **Investigations of a buffer layer grown on a CdTe surface.** J. Phys.: Condens. Matter 11, 10003-10006, 1999.
- STEVENSON, R. **First Solar Quest for the \$1W.** IEEE SPECTRUM, 23-27, 2008.
- SU, C. H., SHA, Y.G. **Growth of wide band gap II-VI compound semiconductors by physical vapor transport.** Current Topics in Crystal Growth Res., 2, 401-433, 1995.
- SUREK, T. **Crystal growth and materials research in photovoltaics: progress and challenges.** Journal of Crystal Growth 275, 292–304, 2005.
- TANG, J., MAO, D., OHNO, T. R., KAYDANOV, V., TREFNY, J. U. **Properties of ZnTe:Cu thin films and CdS/CdTe/ZnTe solar cells.** 26th PVSC, 439-442, 1997.
- TAYLOR, A., SINCLAIR, H. **On the Determination of Lattice Parameters by the Debye-Scherrer Method.** Proc. Phys. Soc. London 57, 126, 1945.
- TRIBOULET, R., NTEP, J. M., BARBE, M. LEMASSON, P. **Some Fundamentals of the Vapor and Solution Growth of ZnSe and ZnO.** Journal of Crystal Growth 198/199, 968-974, 1999.

- TYAN, Y. S., VAZAN, F., BARGE, S. **Effect of oxygen on thin film CdS/CdTe solar cells during treatment.** New York: Proceedings of the 17th IEEE PVSC, 1984. 840.
- TYAN, Y. S. **Polycrystalline Thin Film Cds/Cdte Photovoltaic Cell.** United Stated Patent, No 4207119. 1980.
- ULLAL, H. S. **Thin Film Solar Electric Technologies: An Update. Solar Power International.** 2009. Disponível:
- UQG OPTICS, 2009. Disponível: www.uqgoptics.com [capturado em 20 dez 2009].
- VIGIL-GALAN, O., ARIAS-CARBAJAL, A., MENDOZA-PEREZ, R., SANTANA-RODRIGUEZ, G., SASTRE-HERNANDEZ, J., ALONSO, J. C., MORENO-GARCIA, E., CONTRERAS-PUENTE, G., MORALES-ACEVEDO, A. **Improving the efficiency of CdS/CdTe solar cells by varying the thiourea/CdCl₂ ratio in the CdS chemical bath.** *Semicond. Sci. Technol.* 20, 819-822, 2005.
- VISWANATHAN, V. **Study of Cu Free Back Contacts to Thin Film CdTe Solar Cells,** Ph.D. Thesis, University of South Florida, 2004.
- WATERS M., D. NILES, T. A. GESSERT, D. ALBIN, D. H. ROSE, P. SHELDON, **Surface Analysis of CdTe after Various Pre-Contact Treatments.** 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, 43-46, 1998.
- WILLIAMSON, G.K, HALL, W.H. *Acta Metall.* 1, 22, 1953.
- WU X. , ZHOU, J., DUDA A., YAN, Y., TEETER, G., ASHER, S., METZGER, W.K., DEMTSU, S., WEI, S.-H., NOUFI, R. **Phase control of Cu_xTe film and its effects on CdS/CdTe solar cell.** *Thin Solid Films* 515, 5798-5803, 2007.
- WU, X., YAN, Y., DHERE, R. G., ZHANG, Y., ZHOU, J., PERKINS, C., TO, B. **Nanostructured CdS:O film: preparation, properties, and application.** *Phys. Stat. Sol. (C)* 1, No. 4, 1062–1066, 2004.
- WU, X. **High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells.** *Solar Energy* 77, 803-814, 2004.
- WU, X., DHERE, R.G., YAN, Y., ROMERO, M.J., ZHANG, Y., ZHOU, J., DEHART, C., DUDA, A., PERKINS, C., TO, B. **High-Efficiency Polycrystalline CdTe Thin-Film Solar Cells with an Oxygenated Amorphous CdS (a-CdS:O) Window Layer.** 29th IEEE PV Specialists Conference. NREL/CP-520-31429. 2002.
- WU, X., KEANE, J. C. DHERE, R. G. DEHART, C. ALBIN, D. S. DUDA, A. GESSERT, T. A. ASHER, S. LEVI, D. H. SHELDON, P. **16.5%-Efficient CdS/CdTe Polycrystalline Thin-Film Solar Cell.** 17th European PVSEC, 995-1000, 2001.
- 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. NREL/CP-520-31036. Disponível: www.osti.gov/bridge. [capturado em 20 dez 2009].
- YOSHIKAWA, A., SARAY, Y. **Controlled conductivity in epitaxial CdS films**. Japanese Journal of Applied Physics 15, No 10, 1861-1869, 1974.
- XUNLIGHT 26, 2009. Disponível: www.utoledo.edu/research/TechTransfer/PDFs/Xunlight_4_25_2008.pdf [capturado em 20 dez 2009].
- ZAPATA-TORES, M., PEÑA, J. L., CALZADILLA AMAYA, O. **Caracterización por difracción de rayos X de películas delgadas de CdS_xTe_{1-x}**. Superficies y Vacío 16 (1), 40-44, 2003.
- ZAPATA-TORRES, M., CHALE-LARA, F., CASTRO-RODRIGUEZ, R., AMAYA, O. C., MELENDEZ-LIRA, M., PENA, J. L. **Production of thin CdS_xTe_{1-x} films with cubic structure for 0 ≤ x ≤ 1** Rev. Mex. Fis. 51,138-143, 2005.
- 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.
- ZHANG, J., FENG, L.-H. CAI, W. ZHENG, J.-G. CAI, Y.-P. LI, B. WU, L.-L. SHAO, Y. **The structural phase transition and mechanism of abnormal temperature dependence of conductivity in ZnTe:Cu polycrystalline thin films**. Thin Solid Films 414, 113–118, 2002.
- ZHAO, H., PALEKIS, V., SELVARAJ, P., MOREL, D.L., FERKIDES, C.S. Vapor chloride treatment studies of CdTe/CdS solar cells. **Proc. 29th IEEE PVSC, 668–671, 2002.**
- ZHOU, J., WU, X. TEETER, G. TO, B. YAN, Y. DHERE, R. G. GESSERT, T. A. **CBD Cd_{1-x}Zn_xS thin films and their application in CdTe solar cell**. Physica Status Solidi (B), Volume 241, Issue 3, 775-778, 2004.
- ZHOU, T. X., Reiter, N., Powell, R.C., Sasala, R., Meyers, P.V. **Vapor Chloride Treatment of Polycrystalline CdTe/CdS Films**. IEEE First WCPEC. 103-106, 1994.
- ZWEIBEL, K. **Thin film PV manufacturing: Materials costs and their optimization**. Solar Energy Materials & Solar Cells 63, 375-386, 2000.