

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

**GISELE DUARTE CABOCLO ANTOLIN**

**EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO COM  $\text{CdCl}_2$  NA  
INTERDIFUSÃO ENTRE AS CAMADAS DE CdS e CdTe EM  
CÉLULAS SOLARES DE CdS/CdTe**

**Rio de Janeiro**

**2012**

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**GISELE DUARTE CABOCLO ANTOLIN**

**EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO COM  $\text{CdCl}_2$  NA  
INTERDIFUSÃO ENTRE AS CAMADAS DE CdS e CdTe EM CÉLULAS  
SOLARES DE CdS/CdTe**

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

Orientação: Prof<sup>a</sup>. Leila Rosa de Oliveira Cruz - D. C.  
Co-orientação: Prof. Roberto Ribeiro de Avillez - Ph. D.

Rio de Janeiro

2012

c2012

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.

620.11 Antolin, Gisele Duarte Caboclo

A634e Efeito do tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$  na interdifusão entre as camadas de CdS e CdTe em células solares de CdS/CdTe/ Gisele Duarte Caboclo Antolin; orientado por Leila R. de O. Cruz e Roberto R. de Avillez.– Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2012.

164 p.: il.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2012.

1. Ciência dos materiais – teses, dissertações. 2. Células solares. 3. Tratamento térmico. I. Cruz, Leila R. de O. II Avillez, Roberto R. III. Título. IV. Instituto Militar de Engenharia.

CDD 620.11

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**GISELE DUARTE CABOCLO ANTOLIN**

**EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO COM CdCl<sub>2</sub> NA  
INTERDIFUSÃO ENTRE AS CAMADAS DE CdS e CdTe EM CÉLULAS  
SOLARES DE CdS/CdTe**

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

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

Co-orientadora: Roberto Ribeiro de Avillez - Ph.D.

Aprovada em 05 de março de 2012 pela seguinte Banca Examinadora:

---

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

---

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

---

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

---

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

---

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

---

Prof. Bojan Marinkovic - D.C. da PUC

Rio de Janeiro

2012

## AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo o que fez por mim.

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Leila Rosa de Oliveira Cruz, por toda ajuda com este trabalho, por seus ensinamentos e por sua paciência.

Ao meu co-orientador, Prof. Roberto Ribeiro de Avillez, a quem, não encontro palavras que sejam suficientes para agradecer, e que é, sem dúvida, um exemplo a ser seguido.

A todos os professores do curso de Ciência dos Materiais do IME.

Ao Sargento Lemos, pela ajuda nas análises de raios x.

Ao NREL, nas pessoas de Ramesh Dhere e Craig Perkins, pelas amostras cedidas e pelas análises de XPS.

Aos membros do laboratório de filmes finos do IME, Irani Guedes Mattoso, Rodrigo, Major Samuel, Capitão Wagner, Alexandre Ramos, Professor Carlos Luiz Ferreira e Rosangela Maia Pinto, pela amizade, atenção, colaboração e por tornarem o trabalho no laboratório tão agradável.

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

A minha eterna amiga Sandra Pedro.

A minha mãe, por todo amor, cuidado, orações e compreensão. Ao meu pai, pelos dias e noites de trabalho para financiar meus estudos. À Larissa, por compreender a minha ausência. Por último, gostaria de agradecer a pessoa que mais me incentivou, aquele que enxugou minhas lágrimas e que tem sido o melhor marido, amigo e companheiro que eu poderia ter. Vocês são as pessoas mais importantes da minha vida...

## SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....	8
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	14
LISTA DE SIGLAS.....	17
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>20</b>
1.1 Posicionamento do trabalho e motivação .....	20
1.2 Objetivo.....	28
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>29</b>
2.1 A célula solar .....	29
2.2 Parâmetros característicos de uma célula solar.....	30
2.3 Células solares de CdS/CdTe.....	32
2.4 Perdas na conversão solar .....	40
<b>3. INTERDIFUSÃO NO SISTEMA CdS/CdTe.....</b>	<b>44</b>
3.1 Mecanismos de transporte de massa .....	44
3.2 O sistema pseudo-binário CdS-CdTe .....	48
3.3 Controle da interdifusão entre as camadas.....	53
3.3.1 Tratamento térmico com CdCl <sub>2</sub> .....	54
3.3.2 O papel do oxigênio na interdifusão entre as camadas .....	56
<b>4 CONSEQUÊNCIAS DA INTERDIFUSÃO ENTRE AS CAMADAS DE CdS E CdTe .....</b>	<b>60</b>
4.1 Diminuição do descasamento entre as redes do CdS e do CdTe.....	60
4.2 Alteração na localização da junção.....	62
4.3 Alto consumo da camada de CdS no processo de interdifusão.....	65
4.4 Variação da resposta espectral.....	66
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>70</b>
5.1 Deposição das fontes de sublimação.....	70
5.2 Procedimento de limpeza dos substratos de vidro/TCO .....	71

5.3	Deposição dos filmes de CdS e CdTe e tratamento térmico com CdCl <sub>2</sub> .....	71
5.3.1	Deposição de amostras com espessura reduzida da camada de CdTe (série 1) .....	73
5.3.2	Deposição de amostras com espessura da camada de CdTe ideal para a fabricação de células solares (amostras das séries 2 e 3) .....	75
5.3.2.1	Amostras da série 2.....	75
5.3.2.2	Amostras da série 3.....	77
5.4	Fabricação dos contatos das células de CdS/CdTe.....	78
5.4.1	Ataque NP.....	78
5.4.2	Deposição do contato traseiro .....	78
5.5	Métodos de caracterização .....	79
5.5.1	Medidas de espessura .....	79
5.5.2	Caracterização óptica .....	79
5.5.3	Caracterização microestrutural .....	81
5.5.4	Microscopia óptica .....	84
5.5.5	Medidas de eficiência quântica .....	85
5.5.6	Medidas de conversão fotovoltaica.....	86
5.5.7	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios x (XPS) .....	86
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>87</b>
6.1	Medidas de espessura .....	87
6.2	Caracterização óptica .....	88
6.2.1	Camada de CdS .....	88
6.2.2	Camada de CdTe.....	91
6.3	Caracterização microestrutural .....	94
6.3.1	Camada de CdS .....	96
6.3.2	Camada de CdTe (Série 2) .....	99
6.3.3	Camada de CdTe – Série 3 .....	109
6.3.4	Camada de CdTe – Série 1 .....	120
6.4	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios x (XPS) .....	125
6.5	Eficiência quântica das células .....	129
6.6	Medidas de conversão fotovoltaica.....	134
<b>7</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>141</b>

<b>8</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	142
<b>9</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	144
<b>10</b>	<b>APÊNDICE</b> .....	156
10.1	O método de Rietveld .....	157
10.1.1	O programa TOPAS .....	158
10.2	O refinamento de parâmetros .....	160
10.2.1	Tamanho de cristalito e microdeformações .....	160
10.2.2	Cálculo da intensidade de cada ponto.....	160

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 1.1	Custo nivelado das energias renováveis (levelized cost of energy) (LCOE) para cada tecnologia em 2009 (adaptado de Renewable Energy Data book, 2010). As siglas PV e CSP referem-se a fotovoltaico e células que usam concentradores, respectivamente. ....	21
FIG. 1.2	Evolução do mercado fotovoltaico mundial (SOLAR & ENERGY, 2011); c-Si = Si cristalino, DSSC = células sensibilizadas por corante e a-Si = Si amorfo. ....	22
FIG. 1.3	Desenvolvimento da tecnologia TF de 2000 a 2007 (Ruoss, 2008). ....	23
FIG. 1.4	Estimativa de custo para os módulos de filmes finos (Adaptado de Lux Research, 2011). ....	24
FIG. 1.5	Tendência de mercado para a tecnologia de filmes finos (ZERVOS E KAHN, 2011). ....	25
FIG. 2.1	Esquema da estrutura de bandas de energia de uma junção fotovoltaica sob iluminação.....	30
FIG. 2.2	Curvas J-V características de uma célula solar.....	31
FIG. 2.3	Esquema de uma célula solar de CdS/CdTe.....	32
FIG. 2.4	Rede (a) blenda de zinco e (b) wurtzita (ODA, 2007).....	35
FIG. 2.5	Diferença entre as eficiências das melhores células em laboratório e as eficiências máximas para diversas tecnologias de células solares (KAZMERSKI, 2006).....	36
FIG. 2.6	Estrutura cristalina (a) blenda de zinco e (b) wurzita (VENDRELL, 2007) .....	38
FIG. 2.7	Curva J-V de uma célula com retificação no contato traseiro (ROUSSILLON, 2005). ....	39
FIG. 2.8	Eficiência quântica para (a) célula recorde e (b) célula de linha de produção (DEMTSU e SITES, 2005). ....	42
FIG. 2.9	Diagrama esquemático de eficiência quântica para uma célula de CdS/CdTe (a) ideal e (b) com espessura da camada de CdS reduzida (linha tracejada) e com a junção enterrada (linha sólida). ....	42
FIG. 3.1	Formação de uma camada intermediária a partir da difusão dos pares A-B (OHRING, 1982). ....	46

FIG. 3.2	Diagrama de fases pseudobinário CdTe-CdS para temperaturas inferiores a 800 °C (Adaptado de McCandless et al., 2002). .....	49
FIG. 3.3	Diagramas de fases pseudobinários (a) CdS-CdCl <sub>2</sub> (DUROSE et al., 1999) e b) CdTe-CdCl <sub>2</sub> (SARAIE et al., 1977). .....	55
FIG. 3.4	Esquema da difusão do S nos contornos de grãos do CdTe crescidos: (a) sem oxigênio; (b) na presença de oxigênio (YAN et al., 2001). .....	57
FIG. 3.5	Seção reta de filmes de SnO <sub>2</sub> /CdS/CdTe crescidos sobre Si, onde o CdS foi depositados por: (a) CSS e sem tratamento térmico, (b) CSS e tratado com CdCl <sub>2</sub> em presença de O <sub>2</sub> e (c) CBD e sem tratamento térmico (YAN et al., 2001). .....	58
FIG. 3.6	Principais espécies que se difundem no sistema CdS-CdTe (McCANDLESS E SITES, 2003). .....	59
FIG. 4.1	Parâmetros de rede a e c em função da composição para a liga CdS <sub>x</sub> Te <sub>1-x</sub> nas fases zinblende (zb) e wurzita (w). Os triângulos sólidos representam o parâmetro de rede efetivo (ADACHI, 2009). .....	62
FIG. 4.2	(a) Junção abrupta; (b) Saída de Cd; (c) Difusão de Cd e S do CdS para o CdTe; (d) Junção p-n profunda (buried), que tem uma baixa eficiência; (e) Junção p-n gradual, com pouca difusão de Cd e S, devido à presença de O <sub>2</sub> (PINHEIRO, 2004). .....	64
FIG. 4.3	Variação do Voc com a espessura da camada de CdS. Pontos brancos se referem às células que continham uma camada buffer entre o CdS e o TCO e os pretos se referem às células que não possuíam a camada buffer (McCANDLESS e DOBSON, 2004). .....	66
FIG. 4.4	Variação da energia de banda proibida com a composição para a liga CdS <sub>x</sub> Te <sub>1-x</sub> (ADACHI, 2009). .....	69
FIG. 4.5	Energia de banda proibida de filmes finos de CdS <sub>x</sub> Te <sub>1-x</sub> crescidos por PVD em função da composição encontrada por diversos autores (McCANDLESS et al., 2003). .....	69
FIG. 5.1	Sistema CSS utilizado nas deposições e nos tratamentos térmicos das amostras. ....	72
FIG. 5.2	Esquema do interior do reator no equipamento CSS. ....	72
FIG. 5.3	Esquema da geometria utilizada nas análises de DRX. ....	82
FIG. 5.4	Esquema da geometria utilizada nas análises de GIXRD. ....	82

FIG. 5.5	Células solares após a deposição do contato de fundo: (a) feitas no do IME (série 2); (b) feitas no NREL (série 3).....	85
FIG. 6.1	(a) Espectro de transmitância do conjunto Vidro/ITO/CdS e (b) determinação da energia de banda proibida do CdS (série 1). ....	89
FIG. 6.2	(a) Espectro de transmitância do conjunto Vidro/SnO <sub>2</sub> /CdS e (b) determinação da energia de banda proibida do CdS (série 3). ....	90
FIG. 6.3	Transmitância dos filmes de CdTe da série 1: (a) NT, (b) TT400 e (c) TT415. ....	92
FIG. 6.4	Determinação da energia de banda proibida dos filmes de CdTe .....	93
FIG. 6.5	Padrão de DRX da amostra de CdTe em pó. ....	94
FIG. 6.6	Difratograma da amostra de CdTe NT da série 2, onde pode ser observada a grande orientação preferencial do plano (111). ....	95
FIG. 6.7	(a) Difratograma da amostra vidro/ITO/CdS (série 1) utilizando fonte de DRX de Cu e (b): Difratograma da amostra vidro/SnO <sub>2</sub> :F/SnO <sub>2</sub> /CdS (série 3) utilizando fonte de DRX de Co. ....	97
FIG. 6.8	Difratogramas das amostras da série 2 utilizando fonte de DRX de Cu: (a) NT, (b) recozida, (c) tratada a 400 °C, (d) tratada a 410 °C, (e) tratada a 415 °C, (f) tratada a 420 °C e (g) tratada a 430 °C. As indicações que aparecem no gráfico são os picos referentes a microestrutura 1 (azul), microestrutura 2 (verde), CdS (rosa) e telúrio (laranja) .....	103
FIG. 6.9	Identificação de uma quantidade de material nanocristalino (microestrutura 2) em uma amostra de CdTe da série 2. ....	104
FIG. 6.10	Parâmetros de rede da microestrutura 1 das amostras da série 2 em função da temperatura de tratamento térmico com CdCl <sub>2</sub> .....	107
FIG. 6.11	Difratogramas das amostras da série 3 utilizando fonte de DRX de Cu: (a) NT, (b) recozida, (c) tratada a 400 °C, (d) tratada a 410 °C, (e) tratada a 415 °C, (f) tratada a 420 °C e (g) tratada a 425 °C. As indicações que aparecem no gráfico são os picos referentes a microestrutura 1 (azul), microestrutura 2 (verde), CdS (rosa) e telúrio (laranja). ....	112
FIG. 6.12	Identificação de uma quantidade de material nanocristalino (microestrutura 2) em uma amostra de CdTe da série 3. ....	113
FIG. 6.13	Parâmetros de rede da microestrutura 1 das amostras da série 3 em função da temperatura de tratamento térmico com CdCl <sub>2</sub> .....	116

FIG. 6.14	Variação das quantidades das microestruturas 1 e 2 com a temperatura de tratamento térmico com CdCl <sub>2</sub> para as amostras da série 3.....	119
FIG. 6.15	Difração do plano (111) no modo de incidência rasante para as amostras da série 1: (a) NT, (b) tratada a 400 °C e (c) tratada a 415 °C, com CdCl <sub>2</sub> . .....	123
FIG. 6.16	Exemplo de um perfil de concentração obtido para as amostras. ....	125
FIG. 6.17	Perfis de concentração das amostras da série 1: (a) NT, (b) tratada a 400 °C e (c) tratada a 415 °C, com CdCl <sub>2</sub> .....	128
FIG. 6.18	Resposta espectral para as células (a) da série 2 e (b) da série 3.....	131
FIG. 6.19	Curvas I x V para duas áreas da célula de CdS/CdTe da série 2 tratada com CdCl <sub>2</sub> a 415 °C.....	135
FIG. 6.20	Comparação das curvas I x V para uma célula da série 2 tratada a 430 °C com CdCl <sub>2</sub> com contatos de Au e pasta de grafite. ....	136
FIG. 6.21	Curvas I x V das células da série 2. ....	138
FIG. 6.22	Curvas I x V para as células da série 3. ....	138

## LISTA DE TABELAS

TAB. 1.1	Estimativas de tempo de retorno de energia para diferentes tipos de módulos solares (KATO et al., 2001).....	25
TAB. 1.2	Eficiência em laboratório e eficiência dos módulos de filmes finos comerciais em 2011 (dados reunidos de diversos autores: First Solar (2011), King (2009), Xakalashé (2011) e Sony (2011)) .....	26
TAB. 2.1	Comparação dos parâmetros fotovoltaicos da célula teórica (segundo DEVOS et al., 1994) e da célula recorde de CdS/CdTe (WU et al., 2001) .	40
TAB. 5.1	Parâmetros de deposição das camadas de CdS e CdTe (série 1) .....	74
TAB. 5.2	Parâmetros de tratamento térmico das amostras de vidro/ITO/CdS/CdTe (série 1) .....	75
TAB. 5.3	Parâmetros de deposição das camadas de CdS e CdTe (série 2) .....	76
TAB. 5.4	Parâmetros de tratamento térmico das amostras de vidro/SnO <sub>2</sub> :F/SnO <sub>2</sub> /CdS/CdTe (Série 2) .....	77
TAB. 5.5	Parâmetros de tratamento térmico das amostras de vidro/SnO <sub>2</sub> :F/SnO <sub>2</sub> /CdS/CdTe (Série 3) .....	78
TAB. 6.1	Espessura das camadas depositadas .....	87
TAB. 6.2	Resultados do refinamento para a amostra de CdS .....	98
TAB. 6.3	Resultados obtidos no refinamento dos difratogramas das amostras da série 2.....	104
TAB. 6.4	Resultados obtidos no refinamento dos difratogramas das amostras da série 2 para a microestrutura 1 .....	105
TAB. 6.5	Efeito da temperatura do tratamento térmico com CdCl <sub>2</sub> na orientação preferencial das amostras de CdTe (série 2).....	107
TAB. 6.6	Resultados obtidos no refinamento dos difratogramas das amostras da série 3.....	114
TAB. 6.7	Resultados obtidos no refinamento dos difratogramas das amostras da série 3 para a microestrutura 1 .....	115
TAB. 6.8	Efeito da temperatura do tratamento térmico com CdCl <sub>2</sub> na orientação preferencial (parâmetro r) das amostras de CdTe (série 3) .....	117
TAB. 6.9	Relação entre profundidade de penetração no CdTe e o ângulo de incidência de raios x utilizando fonte de Co.....	121

TAB. 6.10	Resultados obtidos no refinamento dos difratogramas das amostras da série 1.....	124
TAB. 6.11	Resultados obtidos nas análises de XPS das amostras da série 1 .....	129
TAB. 6.12	Energia de banda proibida e fração molar de enxofre para as células da série 2.....	132
TAB. 6.13	Energia de banda proibida e fração molar de enxofre para as células da série 3.....	132
TAB. 6.14	Variação da espessura da liga $CdTe_yS_{1-y}$ com a temperatura de tratamento térmico.....	133
TAB. 6.15	Comparação entre os contatos de Au e pasta de grafite.....	136
TAB. 6.16	Parâmetros fotovoltaicos das células da série 2.....	140
TAB. 6.17	Parâmetros fotovoltaicos das células da série 3.....	140

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

### ABREVIATURAS

$E_c$	-	banda de condução
$E_v$	-	banda valência
$E_F$	-	nível de Fermi
$E_g$	-	energia da banda proibida
$V_{oc}$	-	tensão de circuito aberto
$J_{sc}$	-	densidade de corrente de curto circuito
$P_{max}$	-	densidade de potência máxima
$J_0$	-	densidade de corrente de saturação
$P_s$	-	potência incidente
$J_{fotog}$	-	corrente foto gerada
$R_S$	-	resistência em série
$R_P$	-	resistência em paralelo
$V$	-	velocidade
$N$	-	número de moles
$w$	-	wurzita
ZB	-	Zincblende
$C$	-	concentração
$E_a$	-	energia de ativação
$T$	-	transmitância
$T_s$	-	temperatura do substrato
$T_f$	-	temperatura da fonte
$t$	-	tempo
$P$	-	pressão
$A$	-	constante do diodo
$k$	-	constante de Boltzmann
$L$	-	espessura do composto formado
$l$	-	espessura do filme

- $\Delta G$  - energia livre
- R - constante dos gases
- D - coeficiente de difusão.
- J - fluxo de átomos
- x - fração molar
- a - entalpia por mol
- b - entropia por mol
- Rwp - índice ponderado de ajuste do padrão de difração
- e - profundidade de penetração
- $S_y$  - função residual
- $w_i$  - Peso de cada intensidade
- $y_{ci}$  - intensidade calculada na i-ésima iteração
- $y_i$  - intensidade observada na i-ésima iteração
- S - fator de escala
- $J_h$  - multiplicidade da reflexão h
- $Lp_h$  - fator de Lorentz e de polarização
- $F_h$  - fator de estrutura
- $y_{bi}$  - intensidade da radiação de fundo
- $G_{hi}$  - valor da função de perfil
- $a_{hi}$  - valor da função assimetria

- $P_h$  - função de correção para a orientação preferencial
- $Q$  - distância interplanar no espaço recíproco
- $d$  - distância interplanar

## SÍMBOLOS

- $\gamma$  - composto intermediário
- $\alpha$  e  $\beta$  - fases
- $\Omega$  - parâmetro de interação
- $\eta$  - eficiência de conversão solar
- $\Lambda$  - período de modulação
- $\phi_{rsi}$  - correção da rugosidade superficial no ponto  $i$
- $\mu$  - coeficiente de absorção linear dos raios x
- $\rho$  - densidade do CdTe
- $\lambda$  - comprimento de onda
- $\alpha$  - coeficiente de absorção óptica

## LISTA DE SIGLAS

PV	fotovoltaica
DSSC	dye sensitized solar cell
LCOE	Levelized Cost Of Electricity
EPIA	European Photovoltaic Industry Association
TCO	óxido transparente condutor
FF	fator de preenchimento
MOCVD	deposição química a vapor de organometálico
CSS	sublimação em espaço reduzido
CBD	deposição por banho químico
APCVD	deposição química a vapor à pressão atmosférica
QE	eficiência quântica
SR	resposta espectral
AM	massa de ar
AES	Espectroscopia de Elétrons Auger
GIXRD	Difração de raios x com incidência rasante
GOF	índice de qualidade do ajuste
DRX	Difração de raios x
JCPDS	Joint Commitee for Powder Diffraction Standard
PUC-RJ	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
LFF	Laboratório de Filmes Finos
PIXE	Emissão de Raios x Induzida por Prótons
NREL	National Renewable Energy Laboratory
CIGS	Disseleneto/Sulfeto de cobre, índio, gálio
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x
NP	solução de ácido nítrico/ácido fosfórico
NT	não tratado

## RESUMO

A eficiência máxima obtida para uma célula solar de CdS/CdTe ainda está muito abaixo daquela prevista pela teoria. Um dos fatores limitantes desta eficiência é a grande taxa de recombinação de cargas existente na interface entre as camadas de CdS e CdTe, que se deve principalmente à diferença entre os parâmetros de rede destes dois materiais. Uma das maneiras de diminuir o descasamento entre as redes do CdS e do CdTe é promover a interdifusão na interface CdS/CdTe. Contudo, uma excessiva interdifusão pode levar ao deterioramento destas células. A literatura reporta que o tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$  e a presença de oxigênio durante as etapas de processamento das células modificam a cinética deste processo interdifusivo. Desta forma, a busca pelos parâmetros ótimos de fabricação é de vital importância para o aumento da eficiência destes dispositivos.

Com isto, realizou-se neste trabalho um estudo do efeito do tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$  na interdifusão entre as camadas de CdS e CdTe em células solares de CdS/CdTe. Foram utilizadas três séries de amostras, designadas como: série 1 - células produzidas no Instituto Militar de Engenharia (IME), com espessura da camada de CdTe de 600 nm; série 2 - células produzidas no IME, com espessura da camada de CdTe de 7  $\mu\text{m}$  e série 3 - células produzidas no National Renewable Energy Laboratory (NREL), com espessura da camada de CdTe de aproximadamente 4,5  $\mu\text{m}$ .

Os resultados mostraram a ocorrência de interdifusão no sistema CdS/CdTe, com substituição de telúrio (Te) por enxofre (S) na rede do CdTe, dando origem a uma liga na interface entre os dois materiais. De acordo com os resultados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS), a composição da liga formada a 415 °C foi:  $\text{CdS}_{0,1}\text{Te}_{0,9}$ . Contudo, os valores encontrados para esta composição através de outras técnicas, tais como difração de raios x (DRX) e eficiência quântica, divergiram entre si, provavelmente devido à resolução de cada uma destas técnicas. Foi possível verificar um aumento da quantidade de enxofre contida no CdTe em função do aumento da temperatura de tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$ . Isto mostra a ação do cloro como ativador da difusão entre as camadas de CdS e CdTe.

As principais conseqüências da formação desta liga foram a redução da energia de banda proibida do CdTe e a alteração na resposta espectral dos dispositivos. Além disto, foi observada uma redução do parâmetro de rede do CdTe próximo à interface, o que acarretou na diminuição das macrotensões nos filmes de CdTe.

A maior eficiência foi obtida para a célula da série 2 tratada a 415 °C. Este dispositivo possuía fator do diodo igual a 1, que significa que o mecanismo de transporte não foi controlado por recombinação na interface. Isto sugere que a camada interfacial  $\text{CdS}_{0,1}\text{Te}_{0,9}$  contribuiu para reduzir a recombinação entre o CdS e o CdTe. Contudo, uma correlação direta entre a maior eficiência e as características desta liga não foi aqui estabelecida, porque a eficiência de uma célula solar é influenciada por outros parâmetros. Estes parâmetros, tais como baixa resistência de contato e espessura uniforme da camada de CdS, não foram completamente controlados durante o processamento e podem ter variado de uma célula para outra, contribuindo para o aumento da eficiência.

## ABSTRACT

The maximum efficiency obtained for a CdS/CdTe solar cell is still far below the theoretical value. An efficiency limiting factor is the high carrier recombination rate at the interface between the CdS and CdTe layers, mainly due to the difference between the lattice parameters of these materials. Lattice mismatch between CdS and CdTe may be decreased by promoting interdiffusion in the CdS/CdTe system. However, an excessive interdiffusion may lead to a complete deterioration of these cells. A CdCl<sub>2</sub> heat treatment and the presence of oxygen during the processing of these cells modify the kinetics of the interdiffusion. Thus, optimizing process parameters is of vital importance for increasing the efficiency of these devices.

In this work, a study of the effect of CdCl<sub>2</sub> heat treatment on the interdiffusion at CdS-CdTe interface was carried out in CdS/CdTe solar cells. Three sets of samples were used in this investigation: 1 - cells produced at Military Engineering Institute (IME), with CdTe thickness of 600 nm; 2 - cells produced at IME, with CdTe thickness of 7 μm; and 3 - cells produced at the National Renewable Energy Laboratory (NREL), with CdTe thickness of 4.5 μm.

The results showed the occurrence of diffusion between CdS-CdTe layers, with substitution of tellurium for sulfur in the CdTe lattice, resulting in a CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> alloy at the interface. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data gave the composition of CdS<sub>0,1</sub>Te<sub>0,9</sub> for the alloy formed at 415 °C. However, the composition values obtained from x-ray diffraction and spectral response analyses showed differences when compared to the XPS value, probably due to the resolution of each technique. It was observed an increase of the sulfur content in the CdTe layer when the temperature of the CdCl<sub>2</sub> heat treatment was increased, a result that confirms the role of chlorine as an activator of the diffusion between the layers.

The main consequences of this alloy for the devices were the reduction in the CdTe bandgap and the change in the spectral response of the cells. A decrease in the lattice parameter of the CdTe was also observed at the interface, which led to a relief of the homogenous stresses inside the film.

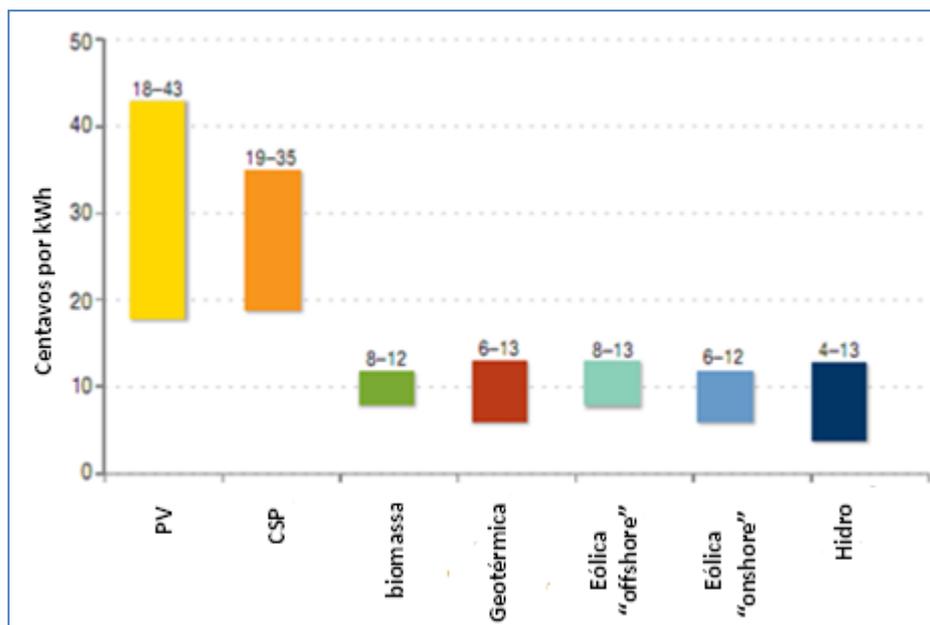
The highest efficiency was obtained for a cell from set #2, treated at 415 °C. This device showed a diode quality factor equal to 1, which means that the transport mechanism was not controlled by recombination at the interface. This suggests that the CdS<sub>0,1</sub>Te<sub>0,9</sub> interlayer contributed to reduce recombination between CdS and CdTe. However, a direct correlation between the highest efficiency and the characteristics of this alloy was not established here, because the efficiency of a solar cell may be increased by other parameters. These parameters, such as low contact resistances and uniform CdS thicknesses, were not completely controlled during the processing and could have varied from cell to cell, also contributing to increase the efficiency.

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. POSICIONAMENTO DO TRABALHO E MOTIVAÇÃO

A disseminação dos sistemas fotovoltaicos e a produção dos módulos de células solares têm aumentado em todo mundo como resultado de inúmeras pesquisas e projetos governamentais de incentivo na área de energias renováveis, principalmente em países da Europa (Alemanha, França, Espanha etc.) e no Japão, onde várias leis de incentivo, dentre as quais se destaca a chamada “*feed-in tariff*”, têm possibilitado a implantação e a difusão desta tecnologia. Somado a isto, o mundo vive atualmente um cenário de insegurança em relação à utilização da energia nuclear. Contudo, a indústria fotovoltaica (PV) ainda constitui apenas uma pequena fração da energia renovável hoje produzida (RENEWABLES, 2010). Isto se deve principalmente ao fato de esta tecnologia ainda ser muito cara quando comparada com as fontes convencionais de obtenção de energia hoje disponíveis no mercado, conforme pode ser observado na FIG. 1.1, que mostra o custo nivelado de eletricidade, “Levelized Cost Of Electricity (LCOE)”, para diversas tecnologias. Este indicador, dado em €/kWh ou US\$/kWh, é uma avaliação de todos os custos de um sistema de geração de energia tais como, investimento inicial, custos de produção e manutenção etc.

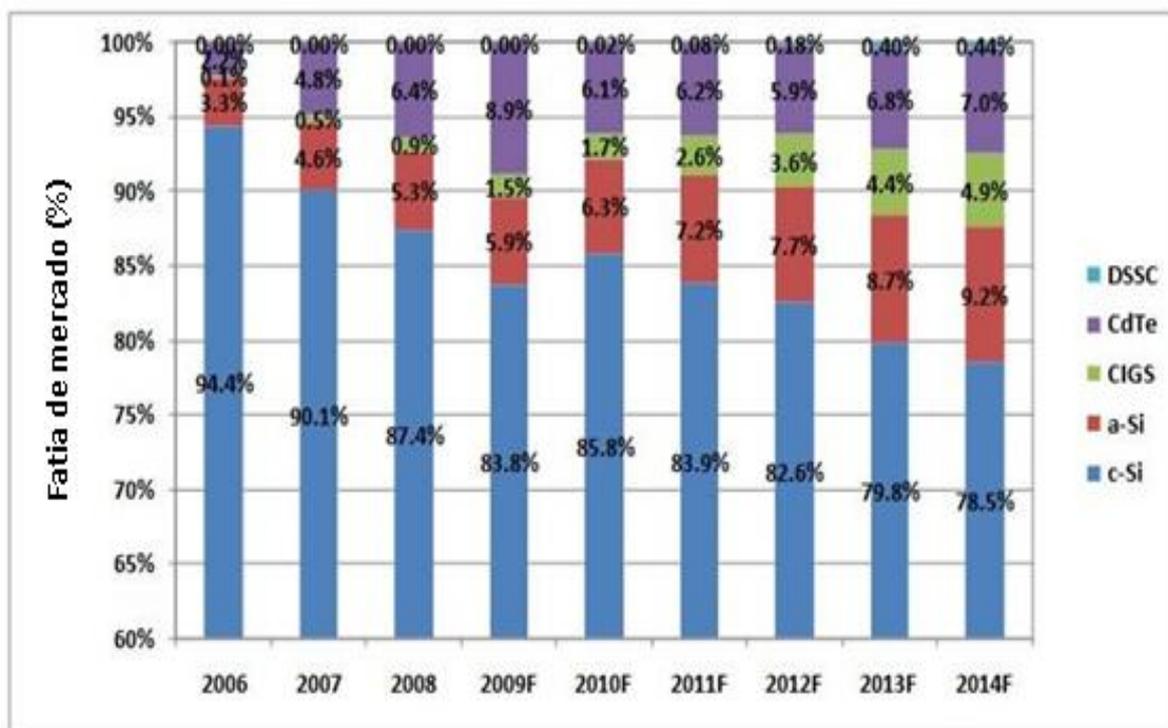
No Brasil, a energia fotovoltaica começou a ser explorada no final da década de 70 (BRAGA, 2008). A partir de 1980, com a criação da Heliodinâmica, o Brasil não só passou a produzir células e painéis solares, como também começou a exportar células solares para países como Índia, Canadá, Alemanha e Estados Unidos. Hoje, existem no Brasil diversos projetos em curso ou em operação para o aproveitamento da energia solar, visando principalmente o atendimento a comunidades isoladas. Em 2011, a empresa MPX inaugurou uma usina solar no Brasil, que atenderá inicialmente 1500 residências, e a expectativa é que nos próximos dois anos este número aumente consideravelmente.



**FIG. 1.1 Custo nivelado das energias renováveis (levelized cost of energy) (LCOE) para cada tecnologia em 2009 (adaptado de Renewable Energy Data book, 2010). As siglas PV e CSP referem-se a fotovoltaico e células que usam concentradores, respectivamente.**

Há diversos tipos de módulos fotovoltaicos, que são comumente classificados como: 1ª geração, constituídos de silício monocristalino (mono c-Si) ou multicristalino<sup>1</sup> (mc-Si); 2ª geração, baseados em filmes finos, que podem ser de telureto de cádmio (CdTe), disseleneto/sulfeto de cobre, índio, gálio (CIGSS –  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2-y}\text{S}_y$ ), silício amorfo (a-Si) ou microcristalino ( $\mu$ -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, de polímeros, nanocristalinas e DSSC (dye sensitized solar cell). Como pode ser observado na FIG. 1.2, atualmente é a tecnologia do Si cristalino a detentora da maior fatia do mercado fotovoltaico mundial, com cerca de 86% divididos entre o c-Si e mc-Si (SOLAR ENERGY, 2011). Contudo, a tecnologia de filmes finos (TF) tem um grande potencial para a redução de custos, tendo respondido por aproximadamente 14% do mercado fotovoltaico em 2010 (SOLAR & ENERGY, 2011).

<sup>1</sup> O termo multicristalino é muitas vezes usado na literatura como sinônimo de policristalino; entretanto, na área de fotovoltaico, policristalino refere-se a filmes com tamanho de grão da ordem de micron, enquanto multicristalino geralmente é usado para classificar materiais com grãos na escala do milímetro até o centímetro (Compaan et al., 2007).

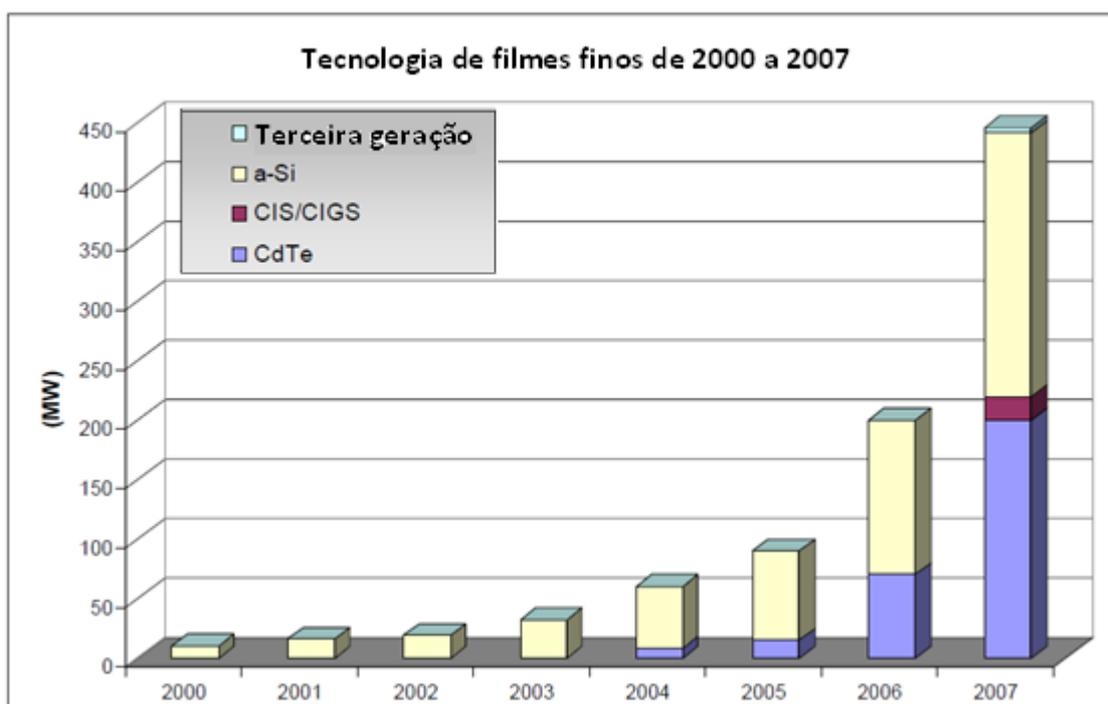


**FIG. 1.2 Evolução do mercado fotovoltaico mundial (SOLAR & ENERGY, 2011); c-Si = Si cristalino, DSSC = células sensibilizadas por corante e a-Si = Si amorfo.**

A tecnologia de filmes finos foi introduzida na década de 60 e a princípio não conseguiu grandes resultados frente a já consolidada tecnologia de Si cristalino em virtude das baixas eficiências atingidas. Na década de 90 esta tecnologia passou a ocupar um nicho diferente de mercado, em aplicações tais como calculadoras e pequenos sistemas eletrônicos. A introdução das “*feed-in tariffs*” levou a uma explosão do mercado fotovoltaico e a um aumento do consumo do Si utilizado nos módulos. Com isso, a tecnologia de filmes finos se beneficiou desta grande demanda de módulos para crescer e em todo mundo começaram a surgir diversas companhias, tais como a Kaneka e a Unisolar (a-Si) e a First Solar (CdTe), que utilizam tal tecnologia.

No gráfico da FIG. 1.3, o desenvolvimento da tecnologia de filmes finos é apresentado. A partir de 2004, os módulos de CdTe começam a disputar o mercado de filmes finos, até então dominado pelo silício amorfo. Este crescimento deveu-se basicamente à estratégia agressiva da First Solar, que alcançou, em março de 2009, a marca de 1 GWp de módulos solares desde que começou a produção, em 2002.

Somente no ano de 2010, a empresa produziu 1502 MWp de módulos de CdTe (FIRST SOLAR, 2011). Em 2007, as tecnologias de Si amorfo e CdTe dominavam o mercado, porém, as células de CIGS e tecnologias emergentes que utilizam, por exemplo, material orgânico e nanomaterial foram introduzidas no mercado.



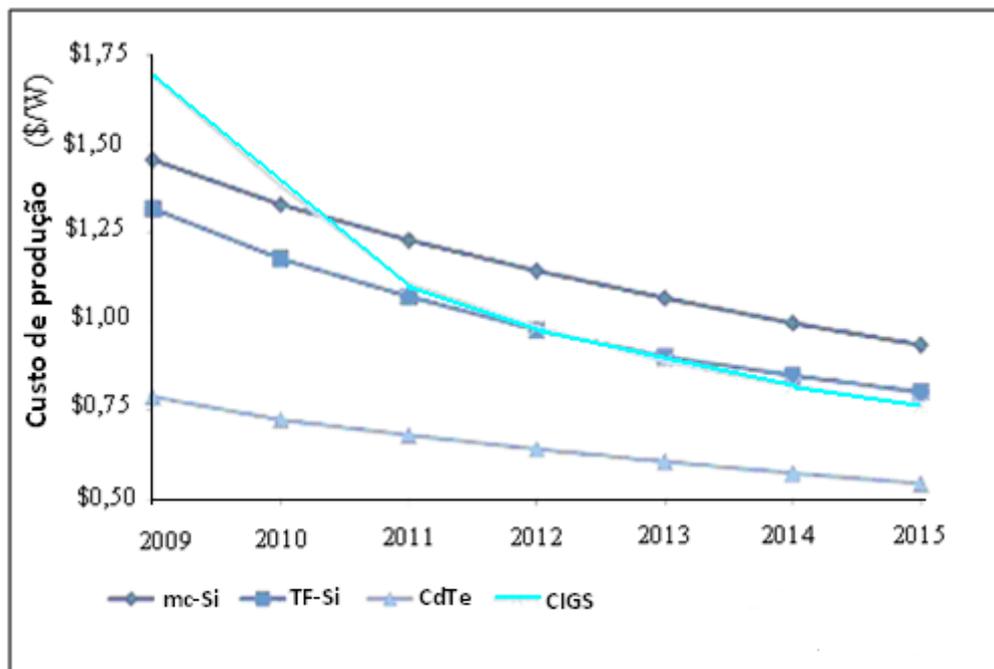
**FIG. 1.3 Desenvolvimento da tecnologia TF de 2000 a 2007 (Ruoss, 2008).**

A fabricação dos módulos de CdTe tem tido grande crescimento e é esperado que, em 2012, a produção destes módulos já esteja no mesmo patamar da dos módulos de Si amorfo.

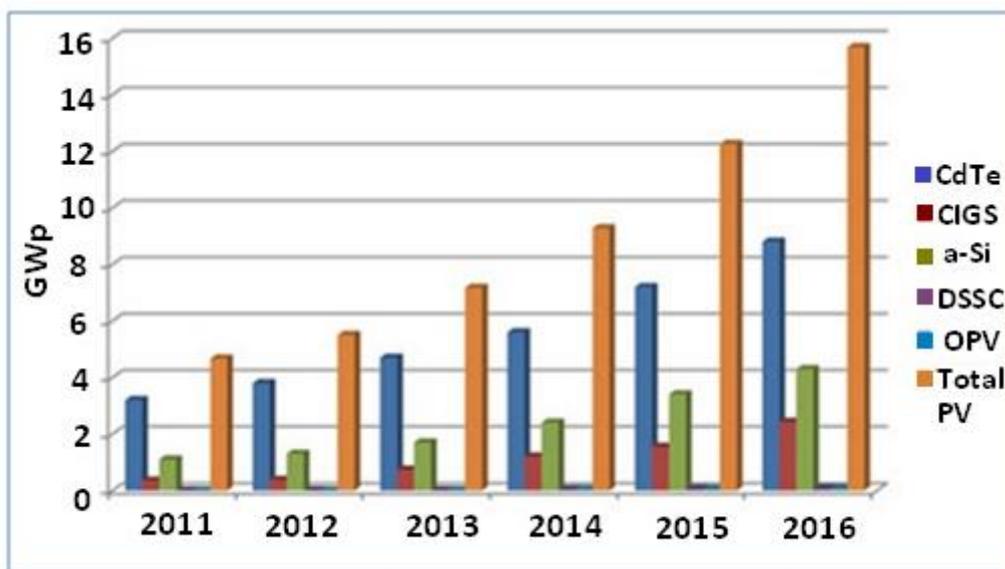
O CdTe é um dos mais promissores materiais para compor a camada absorvedora de células solares de filmes finos policristalinos, principalmente pelo fato de possuir energia de banda proibida em torno de 1,5 eV, à temperatura de 300K (WU, 2004), que é um valor próximo do ideal para esse tipo de aplicação. Além disso, por possuir banda proibida direta, menor quantidade de material é utilizada na fabricação da camada quando comparada a uma célula de Si (que possui banda proibida indireta), o que diminui o custo das células de CdTe produzidas. Outra desvantagem dos módulos de Si quando comparados aos

módulos de CdTe é o alto custo para a obtenção da lâmina de Si, que corresponde a 40% do custo total dos módulos (ROEDERN, 2006). De acordo com a First Solar (2007), estes dois fatores fazem com que o custo médio atual de um módulo de CdTe corresponda a aproximadamente 40% do custo médio dos módulos de silício monocristalino e, com o aumento das pesquisas, o custo de produção destes módulos tende a diminuir ainda mais. Segundo os executivos da First Solar, o custo de produção de cada Wp em 2010 foi US\$ 0,76, o mais baixo custo da indústria fotovoltaica (PHILLIPS, 2010).

A FIG. 1.4 mostra o custo dos principais módulos que utilizam a tecnologia TF atualmente no mercado. Observa-se que é esperada uma maior redução dos custos dos módulos do CdTe nos próximos anos. Além disto, este gráfico explica a FIG. 1.5, que resume o crescimento previsto ao longo dos próximos anos, durante os quais o CdTe continuará a ser a tecnologia dominante no mercado de filmes finos. Porém, o desenvolvimento de outras tecnologias levará a uma concorrência mais forte pelo mercado de PV (ZERVOS E KAHN, 2011).



**FIG. 1.4 Estimativa de custo para os módulos de filmes finos (Adaptado de Lux Research, 2011).**



**FIG. 1.5 Tendência de mercado para a tecnologia de filmes finos (ZERVOS E KAHN, 2011).**

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 para 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 (KATO *et al.*, 2001).**

Material	Tempo de retorno (anos)
CdTe	1,1
a-Si	1,1
mc-Si	1,6

Recentemente, a crise mundial financeira em curso na Europa amorteceu o entusiasmo tanto dos consumidores quanto dos investidores. Como os mercados europeus representam 80% da demanda global, isso terá um efeito decisivo sobre oferta e demanda na indústria PV mundial. Contudo, os mercados de PV da Índia,

EUA, Canadá, Austrália e outros países também têm um grande impulso de crescimento, que poderia até ser suficiente para compensar o impacto do enfraquecimento da procura europeia. Assim, a despeito da crise econômica, o mercado PV tem crescido (EPIA, 2010).

A eficiência das células solares de CdTe ainda é baixa quando comparada com outra célula baseada na tecnologia de filme fino, a célula de CIGS (TAB. 1.2). A maior eficiência obtida para a célula solar de CdTe/CdS até o momento, em escala de laboratório, foi 16,5% (WU *et al*, 2001), mas estudos teóricos mostram que a eficiência desta célula pode chegar a 29,7% (DE VOS *et al.*, 1994).

**TAB. 1.2 Eficiência em laboratório e eficiência dos módulos de filmes finos comerciais em 2011 (dados reunidos de diversos autores: First Solar (2011), King (2009), Xakalashé (2011) e Sony (2011))**

	Eficiência dos módulos (%)	Eficiência em laboratório (%)
DSSC	8,4	11
a-Si (multijunção)	6-8	13,2
CdTe	11,7	16,5
CIGS	7-12	20
mc-Si	12-15	20,3
c-Si	19,5	22

O aumento da eficiência dos módulos comerciais é de vital importância para que o CdTe aumente a sua fatia de mercado. Recentemente a First Solar obteve 17,8% de eficiência em seus laboratórios (GREENTECHMEDIA, 2012).

Nas células solares de CdTe comumente utiliza-se como camada de janela o sulfeto de cádmio (CdS) devido ao seu elevado valor de banda proibida direta e a sua grande estabilidade química. Nestas células, o CdS é depositado sobre uma camada óxida condutora transparente, “transparent conductive oxide” (TCO), compondo assim uma configuração chamada de “backwall”: vidro/TCO/CdS/CdTe.

O desempenho das células solares de CdS/CdTe depende dos parâmetros utilizados nas deposições dos filmes e nos procedimentos subsequentes

empregados, como o tratamento térmico e a finalização do contato traseiro. A interface entre o CdS e o CdTe é considerada um dos principais fatores limitantes da eficiência das células, devido principalmente ao grande desajuste entre as redes dos dois materiais (~9,7%), que gera o aparecimento de estados interfaciais que atuam como centros de recombinação, aprisionando os portadores de carga (GRECU *et al.*, 2000; ROGERS *et al.*, 1999).

Uma das maneiras de reduzir este descasamento entre as redes é provocar uma interdifusão entre as camadas. Isto corresponde a migração de átomos de enxofre (S) para a camada de CdTe, possibilitando a formação da liga ( $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ ), e de átomos de telúrio (Te) para a camada de CdS, possibilitando a formação da liga ( $\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$ ), na região da junção. Isto é obtido através do tratamento térmico das camadas com cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2$ ). Contudo, a difusão do enxofre para a camada de CdTe, ocorre em uma quantidade muito superior à difusão dos átomos de telúrio para a camada de CdS. Isto se deve à diferença entre os raios atômicos do átomo de S (1,06 Å) e Te (1,36 Å). Desta forma, apenas a liga  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  será abordada neste trabalho.

Outras vantagens que surgem deste processo de interdifusão são:

- (i) Passivação pelo enxofre (S) dos defeitos do CdTe (ASLAN *et al.*, 1998);
- (ii) Decréscimo das tensões na região da interface (ROGERS *et al.*, 1999; SOO *et al.*, 1998).

Contudo, caso esta interdifusão seja excessiva, o desempenho das células pode ser afetado. Podem ser apontados como principais desvantagens da interdifusão elevada:

- (i) Total desaparecimento da camada de CdS, como veremos no capítulo 4, o que provoca o aparecimento de pequenas junções em paralelo entre o CdTe e o TCO nas regiões em que o CdS foi totalmente consumido, levando a uma diminuição da eficiência dos dispositivos. Este efeito pode ser minimizado pela introdução de  $\text{O}_2$  durante a deposição do CdTe ou durante o tratamento térmico do filme com  $\text{CdCl}_2$ .

- (ii) Alteração da resposta espectral das células, com redução na região de pequenos comprimentos de onda e aumento na região de altos comprimentos de onda (McCANDLESS *et al.*, 2001; ASLAN *et al.*, 1998).

O surgimento da liga  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  foi postulado pela primeira vez por GOLDFINGER *et al.* em 1963 (DUROSE *et al.*, 1997) para explicar variações obtidas na resposta espectral das células de CdS/CdTe. No entanto, os mecanismos físicos pelos quais esta camada interfacial é formada ainda são objeto de grande debate (LANE *et al.*, 2000). Desta forma, o entendimento e o controle dos mecanismos envolvidos nesta interdifusão e a busca por parâmetros que conduzam a um aumento da eficiência dos dispositivos são de vital importância para a utilização em larga escala das células de CdS/CdTe. Isto justifica estudos como os que serão apresentados neste trabalho.

## 1.2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é investigar e mensurar os processos interdifusivos entre as camadas de CdS e CdTe produzidas pela técnica de sublimação em espaço reduzido (CSS), além de avaliar as suas conseqüências para o desempenho das células solares.

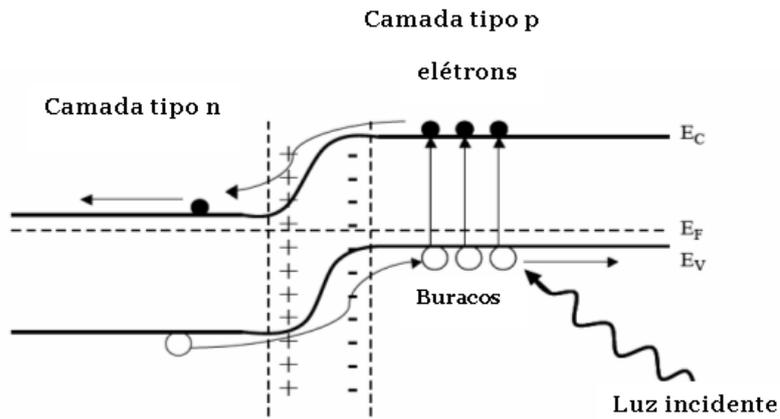
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. A CÉLULA SOLAR

As células solares de 1ª e 2ª geração são dispositivos semicondutores, geralmente compostos de uma junção p-n, que utilizam o efeito fotovoltaico para produzir eletricidade. Um esquema da estrutura de bandas de um desses dispositivos é mostrado na FIG. 2.1, onde semicondutores tipo n e tipo p estão em contato e suas energias de banda de condução ( $E_c$ ) e de banda valência ( $E_v$ ) estão alinhadas de tal forma que o nível de Fermi ( $E_F$ ) é o mesmo nos dois materiais.

Quando fótons com energia superior à energia da banda proibida ( $E_g$ ) do material semiconductor são absorvidos, os elétrons são excitados e podem passar da banda de valência para a banda de condução gerando, assim, pares elétrons-buracos. Esses pares deverão se deslocar até a região de depleção localizada na junção, onde um campo elétrico atua sobre eles. Caso a geração ocorra na região de depleção, os portadores fotogerados são rapidamente arrastados pelo campo elétrico e coletados nos contatos elétricos. Se a geração ocorre longe da região de depleção, os portadores deverão chegar à região de depleção antes de se recombinarem.

O excesso de energia é perdido por termalização dos elétrons. Caso a energia do fóton incidente ( $h\nu$ ) seja inferior à energia de banda proibida ( $E_g$ ) do material, o fóton não será absorvido e, desta forma, não contribuirá para a foto-corrente.



**FIG. 2.1** Esquema da estrutura de bandas de energia de uma junção fotovoltaica sob iluminação.

## 2.2. PARÂMETROS CARACTERÍSTICOS DE UMA CÉLULA SOLAR

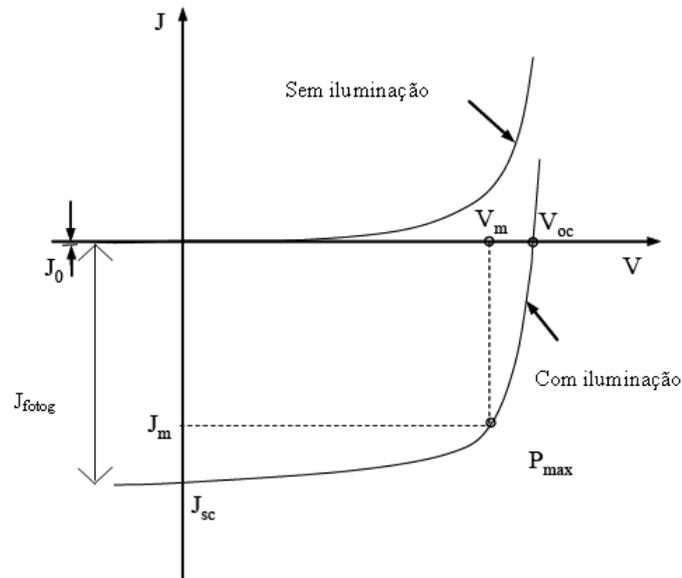
A FIG. 2.2 mostra as curvas características para uma junção fotovoltaica ideal, no escuro e sob iluminação, em que podem ser observados os principais parâmetros característicos de uma célula solar: a tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), a densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ), a densidade de corrente de saturação ( $J_0$ ) e a densidade de potência máxima ( $P_{max}$ ). O ponto  $P_{max}$  define outros dois parâmetros importantes: a tensão e a densidade de corrente na potência máxima,  $V_m$  e  $J_m$ , respectivamente.

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

$$\eta = \frac{FFJ_{sc}V_{oc}}{P_s} \quad (2.1)$$

Na EQ. 2.1,  $P_s$  é a potência luminosa incidente, padronizada para células de aplicações terrestres em  $1 \text{ kW/m}^2$ , e  $FF$  é o fator de preenchimento, o qual relaciona  $P_{max}$  ao produto  $V_{oc}J_{sc}$ , de acordo com a EQ. 2.2.

$$FF = \frac{P_{\max}}{V_{oc} J_{sc}} \quad (2.2)$$



**FIG. 2.2: Curvas J-V características de uma célula solar.**

Para padronizar as medidas de eficiência de uma célula solar é necessário ainda definir o termo massa de ar (AM). A AM é dada pela secante do ângulo entre a posição do sol e o zênite, ou seja, pela razão entre o caminho percorrido pela luz solar na atmosfera quando a incidência é oblíqua e o caminho percorrido quando a incidência é perpendicular, característica da condição de sol a pino. Para aplicações terrestres, utiliza-se AM1,5, que é a situação do Sol a  $48,19^\circ$  em relação ao zênite (KAZMERSKI, 1997). Desta forma, a condição-padrão terrestre utilizada para medir a eficiência de uma célula solar é: AM1,5, potência incidente de  $1 \text{ kW/m}^2$  e temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

As densidades de corrente de uma célula solar no escuro e sob iluminação podem ser obtidas da EQ. 2.3 e da EQ. 2.4, respectivamente (BUBE E FAHRENBRUCH, 1983):

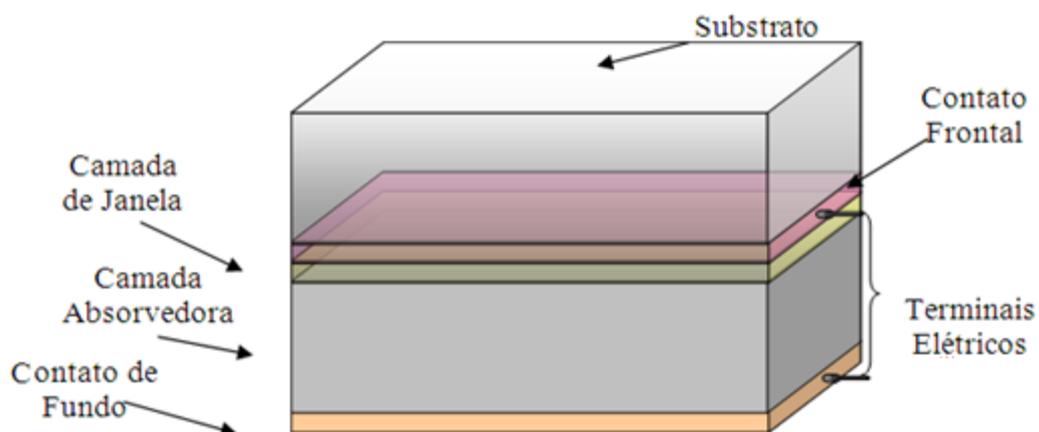
$$J = J_0 \left( e^{\frac{qV}{AkT}} - 1 \right) \quad (\text{no escuro}) \quad (2.3)$$

$$J = J_0 \left( e^{\frac{qV}{AkT}} - 1 \right) - J_{\text{fotog}} \quad (\text{sob iluminação}) \quad (2.4)$$

Nas EQs. 2.3 e 2.4,  $J_{\text{fotog}}$  é a corrente foto gerada,  $A$  é o fator do diodo,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura.

### 2.3. CÉLULAS SOLARES DE CdS/CdTe

Uma célula solar é composta de diversas camadas de materiais semicondutores. Em uma célula solar de CdS/CdTe do tipo superestrato, a luz incide sobre um substrato de vidro, passa por um contato transparente frontal, atravessa o material com maior banda proibida (CdS) e caminha em direção ao material de menor banda proibida (CdTe) onde deverá ser quase totalmente absorvida (FIG. 2.3). A seguir, são descritas as funções de cada uma dessas camadas:



**FIG. 2.3** Esquema de uma célula solar de CdS/CdTe.

- **Substrato**

O papel desta camada é dar suporte à célula solar. Atualmente, existem no mercado dois tipos de substrato: o de vidro e o flexível (poliimida). As células solares de CdS/CdTe mais eficientes têm sido obtidas com substratos de vidro borossilicato (KAZMERSKI, 1997), material mais indicado para ser utilizado nas altas temperaturas empregadas na fabricação do CdTe e das demais camadas que compõem a célula. Além disso, este material é mais puro que os vidros comuns, o que reduz a contaminação por impurezas. Porém, devido ao seu alto custo, algumas vezes é substituído por sodalime, o que causa um declínio das eficiências obtidas. Isto se deve ao fato de que as propriedades ópticas e térmicas do vidro sodalime, tais como transmitância e coeficiente de expansão térmica, não são tão elevadas quanto às do borossilicato (ROSCHIER, 2002).

- **Contato Frontal**

O contato frontal é um óxido transparente condutivo (TCO) que funciona como contato elétrico da camada de janela da célula solar. Estes óxidos são, em geral, semicondutores do tipo n, com alta densidade de portadores de carga ( $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) e com energia de banda proibida superior a 3 eV. Além disto, possuem baixa resistência elétrica ( $< 10 \text{ } \Omega/\square$ ) e transparência óptica superior a 80% para comprimentos de onda entre 400 e 900 nm (KAZMERSKI, 1997).

Os materiais comumente utilizados nesta camada são  $\text{SnO}_2:\text{F}$  ou  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO). O  $\text{SnO}_2:\text{F}$  normalmente é crescido pela técnica de deposição química a vapor de organometálico (MOCVD) e o ITO por pulverização catódica. O ITO apresenta uma resistividade ( $2,0 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ ) um pouco menor que a do  $\text{SnO}_2$  ( $8,0 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ ), porém a dopagem do  $\text{SnO}_2$  com flúor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) tende a diminuir o valor de sua resistividade pela metade. Isto ocorre porque os átomos de flúor substituem os átomos de  $\text{O}^{2-}$  (ZHANG, 2011) da rede e agem como doadores de elétrons aumentando a condutividade tipo n do material (NGAMSINLAPASATHIAN *et al.*, 2006).

A utilização de bicamadas tem dado bons resultados (WU *et al.*, 2001). Nesta configuração de TCO, deposita-se sobre o substrato a primeira camada, que

consiste em um material de baixa resistividade (para aumentar a coleta de corrente) e, sobre esta camada, deposita-se uma camada mais fina, que consiste em um material de maior resistividade, para minimizar a corrente de fuga através das descontinuidades na camada de CdS (CHOPRA *et al.*, 2004). A célula recorde (WU *et al.*, 2001) utilizou uma bicamada de Cd<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> seguida de uma camada de Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, porém a utilização de outras bicamadas, por exemplo, SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>:F, também é possível.

- **Sulfeto de Cádmio (CdS)**

As propriedades desta camada são muito dependentes de seu processo de deposição, que pode ocorrer por diversas técnicas (pulverização catódica, CSS e, mais comumente, deposição por banho químico). Estes filmes podem ser encontrados nas estruturas cristalinas hexagonal (wurtzita) ou cúbica (blenda de zinco), ou as duas fases podem coexistir (MARTÍNEZ *et al.*, 1998). A formação da fase cúbica (FIG. 2.4a), com parâmetro de rede igual a 5,83 Å, ocorre em baixas temperaturas e a fase hexagonal (FIG. 2.4b), com parâmetros de rede iguais a  $a = 6,71$  e  $c = 4,14$  Å, ocorre em temperaturas elevadas.

Devido às vacâncias de enxofre existentes no material, o CdS é um semicondutor do tipo n, formando assim, com o CdTe, o par n-p da junção.

Em virtude do seu elevado valor de banda proibida (2,42 eV), é transparente aos comprimentos de onda maiores que 515 nm, o que lhe confere a denominação de “camada de janela da célula”. A espessura ideal para a utilização em células solares de alta eficiência deve se situar entre 200-500 Å para minimizar as perdas por absorção de energia na região da banda (KAZMERSKI,1997). No entanto, a dificuldade associada à deposição uniforme desta camada livre de descontinuidades com esta espessura tão pequena faz com que ela seja depositada com espessuras superiores à considerada ideal.

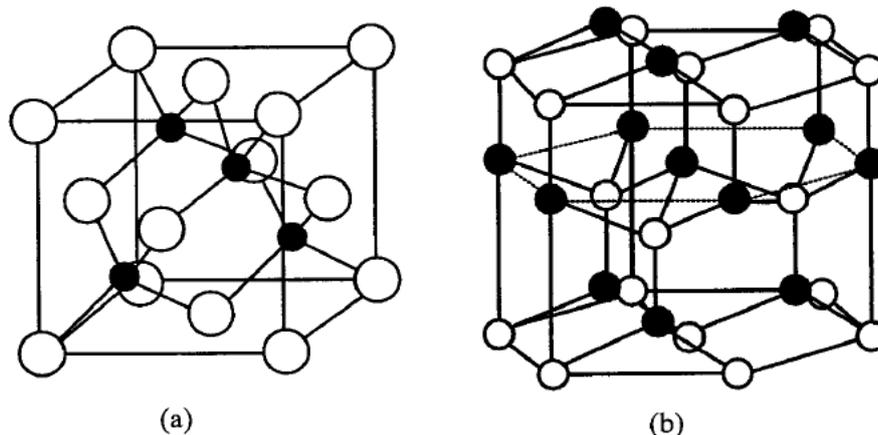


FIG. 2.4 Rede (a) blenda de zinco e (b) wurtzita (ODA, 2007).

- **Telureto de Cádmio (CdTe)**

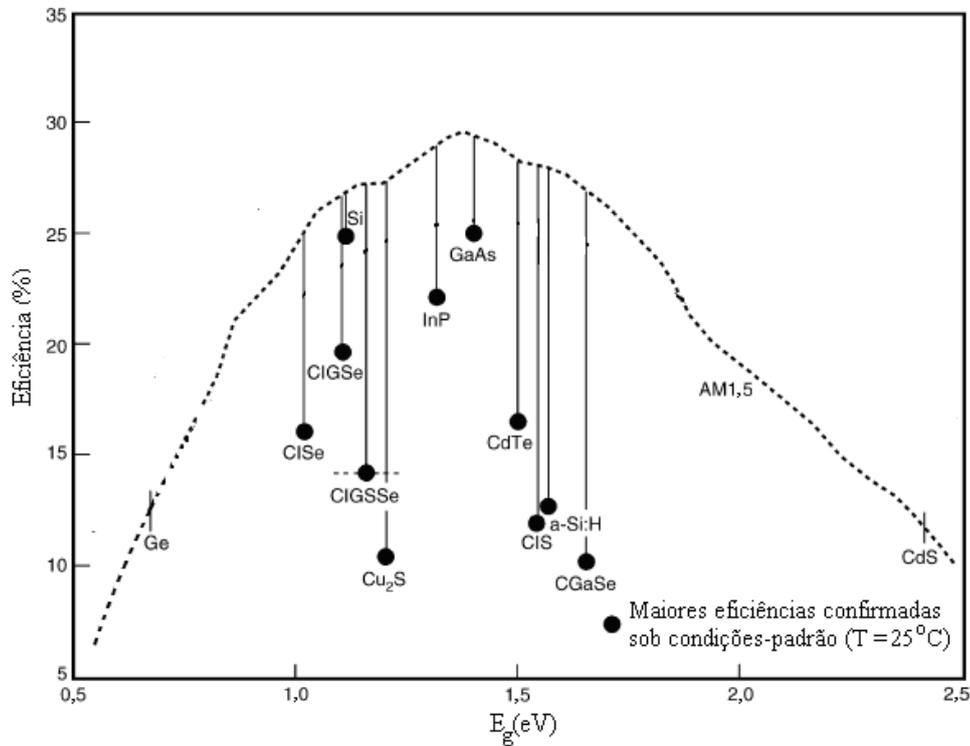
Diversas técnicas de deposição podem ser empregadas para a formação desta camada, como eletrodeposição, pirólise por spray, deposição química a vapor à pressão atmosférica (APCVD), MOCVD, evaporação resistiva a vácuo, pulverização catódica, CSS, entre outras (BOSIO *et al*, 2006; BIRKMIRE E ESER, 1997). Abaixo, serão descritas as principais propriedades da camada de CdTe:

- PROPRIEDADES ÓPTICAS

De acordo com LOFERSKI (1956) e BUBE E FAHRENBRUCH (1983), o valor de  $E_g$  da camada absorvedora que resultaria em uma máxima eficiência para uma célula solar está na faixa de 1,4-1,5 eV. Como pode ser observado na FIG. 2.5, diversos materiais semicondutores apresentam uma energia de banda proibida dentro da faixa onde a radiação do sol pode ser absorvida, tais como Si, arseneto de gálio (GaAs), fosfeto de índio (InP), CdTe,  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ , entre outros. No entanto, o CdTe, o GaAs e o InP apresentam energia de banda proibida na região de máxima eficiência teórica.

O CdTe é um material muito utilizado em células solares de filmes finos policristalinos, pois possui banda proibida de aproximadamente 1,5 eV. Além disso, 90% da luz que incide sobre esta camada é absorvida em 1  $\mu m$  do material. Isto

ocorre porque o CdTe possui alto coeficiente de absorção óptica ( $\sim 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , para  $\lambda < 800 \text{ nm}$ ) e banda direta, o que faz com que menos material seja requerido para a absorção dos fótons incidentes.



**FIG. 2.5** Diferença entre as eficiências das melhores células em laboratório e as eficiências máximas para diversas tecnologias de células solares (KAZMERSKI, 2006).

## - PROPRIEDADES ELÉTRICAS

O CdTe pode ser produzido com condutividade tanto do tipo p quanto do tipo n, porém em células de CdS/CdTe utiliza-se a camada como tipo p, 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 um aumento da corrente foto-gerada. A formação do CdTe tipo p ocorre a altas temperaturas do substrato (como as que envolvem a deposição de CdTe por CSS), devido a uma deficiência de cádmio no material (BONNET E MEYERS, 1998).

Os defeitos existentes em filmes de CdTe são os grandes responsáveis pelas suas propriedades elétricas. Por exemplo, os contornos de grão, que representam regiões de alta recombinação, reduzem o tempo de vida dos portadores minoritários, de modo que a conversão fotovoltaica é severamente atingida.

Os defeitos intrínsecos mais importantes encontrados no CdTe são aqueles decorrentes da evaporação ou deslocamento de cátions. Os dois tipos mais comuns são as vacâncias de cádmio ( $V_{Cd}$ ), como resultado da evaporação de cádmio (cátions) ou anti-sítios de Te ( $Te_{cd}$ ) (CARVALHO, 2011). Outros tipos de defeitos estão presentes em baixas concentrações no CdTe (YUJIE, 2003).

É reportado na literatura que um dos maiores responsáveis pela alta recombinação na camada de CdTe são as vacâncias de cádmio ( $V_{Cd}$ ) existentes no material, que levam ao aparecimento de níveis profundos no interior da banda do CdTe (ZHANG *et al.*, 2008). Estudos (MARFAING, 2001) mostram que o tratamento térmico com  $CdCl_2$  favorece a formação de complexos aceitadores entre as vacâncias de cádmio e o cloro alterando desta forma, os níveis de defeitos existentes. A incorporação do cloro na rede do CdTe transforma os defeitos profundos existentes no interior da banda em defeitos rasos localizados próximo à banda de valência. Estes novos complexos de defeitos, por introduzirem níveis rasos, reduzem a recombinação, aumentando desta forma o tempo de vida dos portadores de carga.

## - PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

É amplamente reportada na literatura (LEE *et al.*, 2011; MAHESHA, 2009) a forte orientação preferencial dos filmes de CdTe na direção  $\langle 111 \rangle$ . Este crescimento preferencial está associado à menor energia superficial do plano 111, quando comparada à de outros planos da rede cúbica.

Existem duas estruturas cristalinas associadas ao CdTe: uma das estruturas é denominada blenda de zinco e é formada de duas redes cúbicas de face centrada que se interpenetram, conforme visto na FIG. 2.6 a. Esta estrutura possui parâmetro de rede de 6,481 Å. Outra estrutura possível do CdTe é a wurtzita, que é uma estrutura do tipo hexagonal compacta com parâmetros de rede  $a = 4,57$  Å e  $c = 7,47$

À (VENDRELL, 2007), vista na FIG. 2.6b. A estrutura blenda de zinco é a mais estável e é encontrada normalmente em filmes policristalinos de CdTe depositados por diversos processos.

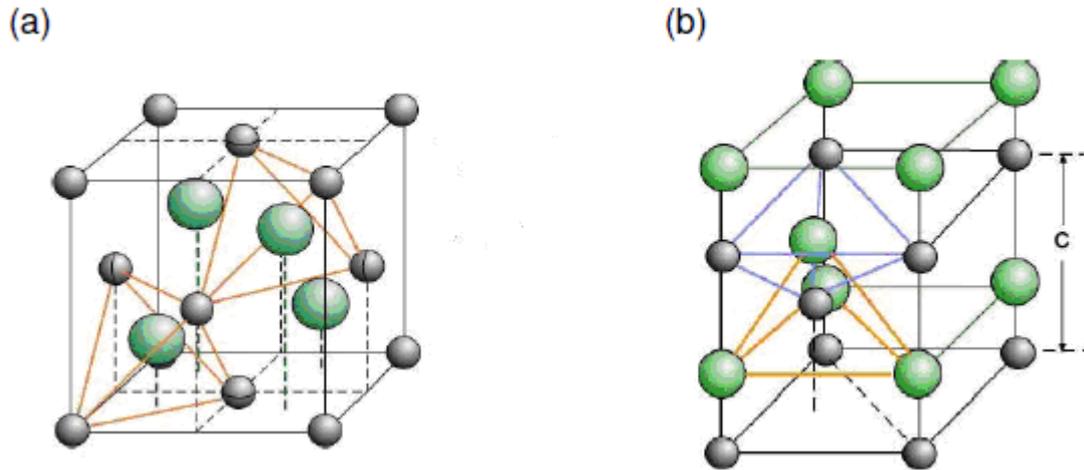


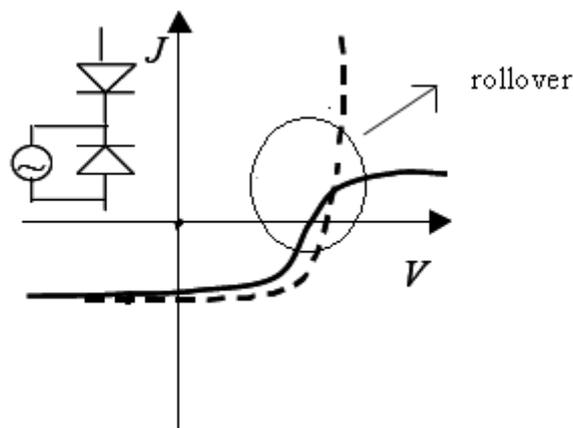
FIG. 2.6 Estrutura cristalina (a) blenda de zinco e (b) wurzita (VENDRELL, 2007).

- **Contato de fundo**

Os principais requisitos para essa camada são: possuir baixa resistência e formar uma junção ôhmica com a camada de CdTe. Como o CdTe tipo p apresenta alta função trabalho (BURGGELMAN *et al.*, 2005; TAKEBE *et al.*, 1978), a junção CdTe/contato geralmente apresenta características de retificação (barreira Schottky), que age como um diodo em direção oposta à junção principal (KARPOV *et al.*, 2005). O efeito desta barreira Schottky é representado na curva J-V da célula através do chamado “rollover”, que corresponde a uma saturação da corrente no quadrante correspondente à polarização direta (FIG. 2.7). Este efeito aumenta a resistência em série, reduzindo o FF e a eficiência da célula.

Para evitar este problema, é necessário que o metal utilizado tenha uma função trabalho maior que a do CdTe-p, o que é muito difícil de obter. Devido ao seu alto valor de função trabalho o Au costuma ser utilizado, gerando resultados satisfatórios de eficiência (ROUSSILLON *et al.*, 2004). Entretanto, a utilização deste material

aumenta muito o custo de fabricação da célula solar, fazendo com que outros materiais sejam pesquisados para serem utilizados como contato traseiro.



**FIG. 2.7 Curva J-V de uma célula com retificação no contato traseiro (ROUSSILLON, 2005).**

Uma das formas de minimizar este efeito, é criar uma região rica em telúrio ( $p^+$ ) entre a superfície do CdTe e o contato de fundo. Isto pode ser conseguido através da realização de um ataque nitro-fosfórico (NP) (KESTNER, 2003). Este ataque, além de tornar a superfície do filme livre de impurezas, gera uma região rica em telúrio ( $p^+$ ), o que tende a diminuir a largura da barreira entre o CdTe e o contato de fundo (ROSE *et al.*, 1999). Desta forma, outros contatos além do Au podem ser utilizados, tais como pasta de grafite dopada com Cu e ZnTe:Cu.

A utilização adequada de Cu é benéfica para a célula, pois aumenta a fotocorrente através da introdução de níveis rasos na banda proibida do CdTe (DEMTSU *et al.*, 2006). No entanto, a introdução do Cu pode provocar a deterioração das propriedades da célula solar em virtude do pequeno raio atômico deste elemento, o qual pode se difundir pelos contornos de grão e atuar 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 (CORWINE *et al.*, 2004; DEMTSU *et al.*, 2006).

## 2.4 PERDAS NA CONVERSÃO SOLAR

A eficiência teórica máxima da célula de CdS/CdTe é 29,7% (DE VOS *et al.*, 1994). Contudo, a máxima eficiência obtida em laboratório para estas células ainda está muito longe deste valor. A TAB. 2.1 compara os parâmetros fotovoltaicos da célula teórica com os obtidos para a célula recorde de eficiência.

**TAB. 2.1 Comparação dos parâmetros fotovoltaicos da célula teórica (segundo DE VOS *et al.*, 1994) e da célula recorde de CdS/CdTe (WU *et al.*, 2001)**

Célula/Parâmetro	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
Teórica	1173	28,2	89,6	29,7
Recorde	845	25,88	84,3	16,5

As diferenças entre os valores da célula teórica e da célula recorde se devem a diversos fatores, os quais não dependem somente da camada de CdTe. Estes fatores serão comentados abaixo.

As perdas em  $V_{oc}$  estão associadas à:

(i) 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 estão associadas:

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

(ii) ao aumento na resistência em série ( $R_s$ ) e queda na resistência em paralelo ( $R_p$ ).

A contribuição da resistência em série advém das resistências das camadas e interfaces que compõem a célula; desta forma, em uma célula ideal  $R_s \rightarrow 0$ , porém em células reais  $R_s > 0$ . A resistência em paralelo se deve aos caminhos alternativos da corrente no interior célula, tais como buracos ou contornos de grãos, o que pode

levar ao curto-circuito da célula. Em uma célula ideal  $R_p \rightarrow \infty$ , porém em células reais  $R_p \ll \infty$ .

As perdas em  $J_{sc}$  estão associadas à:

- (i) reflexão e absorção no vidro, absorção no TCO e absorção no CdS
- (ii) penetração profunda (longe da região de depleção).

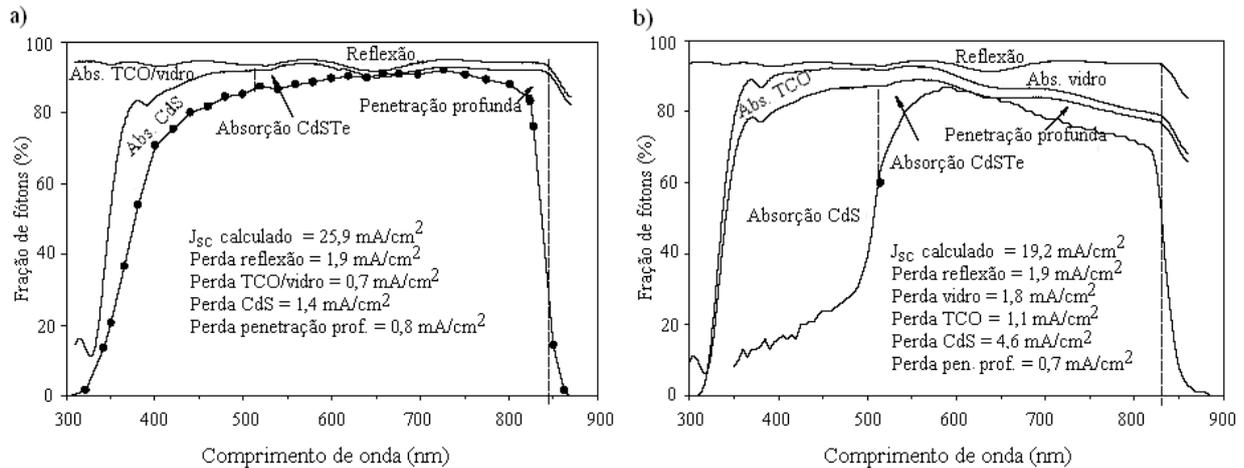
A FIG. 2.8 mostra uma comparação entre as frações de fótons que contribuem para a fotocorrente na célula de eficiência recorde (a) e em uma célula convencional de CdTe (b). Este gráfico representa a chamada eficiência quântica (QE) da célula. A QE de uma célula em um determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ) é a probabilidade de o fóton contribuir para a fotocorrente, ou seja, é a medida efetiva da quantidade de fótons incidentes em uma célula que é convertida em cargas elétricas (HUSSAIN, 2004):

$$QE(\lambda) = \frac{1}{q} \frac{hc}{\lambda} \frac{J_{sc}(\lambda)}{P(\lambda)} \quad (2.5)$$

onde:  $q$  é a unidade de carga,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz no ar,  $J_{sc}(\lambda)$  é a corrente de curto circuito e  $P(\lambda)$  é a potência da luz incidente.

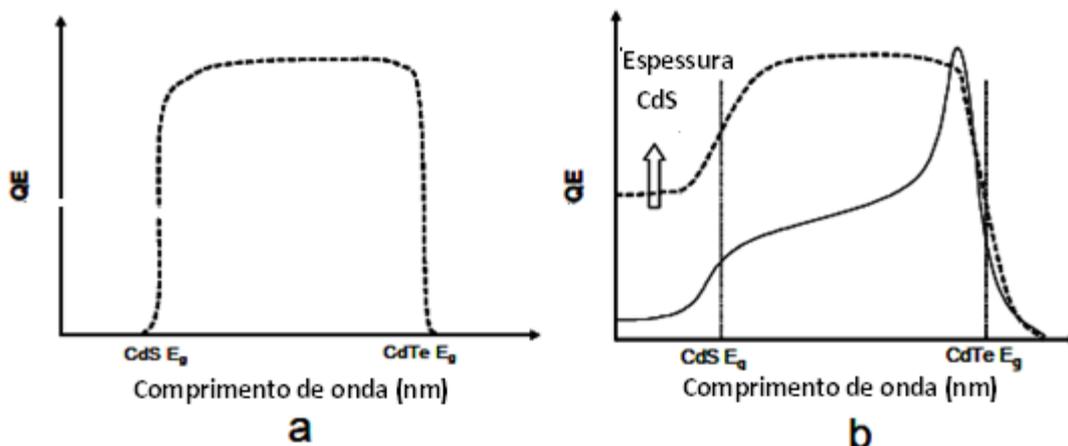
Na FIG. 2.8, a corrente de curto-circuito é calculada através da integração do produto da eficiência quântica (QE) com o espectro solar (no caso AM 1,5). As perdas são calculadas de forma similar. O gráfico QE vs.  $\lambda$  também possibilita a retirada de outras informações igualmente importantes para o bom entendimento de uma célula solar. Por exemplo, a FIG. 2.9 mostra a resposta QE ideal para uma célula de CdTe/CdS. A forma quadrada da curva (como mostrado na FIG. 2.9a) é obtida se tanto a camada de janela (CdS) quanto a camada absorvedora (CdTe) são espessas o suficiente para que os fótons sejam coletados e se a junção está localizada na posição correta, ou seja, na interface entre estes dois materiais. Caso a junção esteja situada no interior da camada de CdTe, longe da interface, ela é chamada de junção enterrada (buried). Como pode ser observado na FIG. 2.9b, a perda de corrente em junções enterradas ocorre na região de baixos comprimentos

de onda e é devido à geração dos portadores em regiões próximas à interface CdTe/CdS. Situado na região profunda do CdTe, o campo elétrico é incapaz de separar portadores gerados perto da interface CdTe/CdS (ALTURKESTANI, 2010).



**FIG. 2.8** Eficiência quântica para (a) célula recorde e (b) célula de linha de produção (DEMTSU e SITES, 2005).

Como pode ser observado na FIG. 2.9b, se o CdS é fino o suficiente, ele permite que fótons com energia superior à banda do CdS penetrem na camada de CdTe e sejam absorvidos, gerando corrente. Este comportamento vai aumentar a QE na região próxima ao corte da absorção do CdS, em baixos comprimentos de onda, como visto na FIG. 2.9b.



**FIG. 2.9** Diagrama esquemático de eficiência quântica para uma célula de CdS/CdTe (a) ideal e (b) com espessura da camada de CdS reduzida (linha tracejada) e com a junção enterrada (linha sólida).

Os valores da energia de banda proibida do CdTe e do CdS podem ser retirados da FIG. 2.9a adotando a proposta apresentada por KOSYACHENKO (2010), na qual os interceptos da região linear com o eixo x na região de alto e baixo comprimentos de onda foram aplicados na equação:

$$\lambda = hc/E_g \quad (2.6)$$

Desta forma, variações na energia de banda proibida das camadas de CdS e CdTe podem ser retiradas do gráfico QE da célula e correlacionadas com as alterações geradas pela formação da liga  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ , conforme mostra a FIG. 2.8.

### 3. INTERDIFUSÃO NO SISTEMA CdS/CdTe

#### 3.1 MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MASSA

Em materiais sólidos, o transporte de massa é realizado por difusão, o que pode ser definido como a migração de uma espécie atômica dentro de uma matriz sob a influência de um gradiente de potencial químico. A primeira lei de Fick estabelece a relação entre gradiente de concentração e o transporte de massa resultante de difusão, através da equação:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (3.1)$$

onde  $dc/dx$  é o gradiente de concentração,  $J$  é o fluxo de átomos e  $D$  é o coeficiente de difusão. A extensão dos efeitos da difusão depende de  $D$ , que, por sua vez, depende exponencialmente da temperatura através da EQ. 3.2:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.2)$$

onde  $D_0$  é uma constante que depende das espécies envolvidas,  $E$  é a energia de ativação para a difusão,  $R$  é a constante dos gases e  $T$  é a temperatura.

Na maioria dos casos, o fluxo de difusão não é constante no interior de um sólido e a concentração varia com o tempo. Nestes casos, deve-se utilizar a segunda lei de Fick, segundo a qual (CRANCK, 1979):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3.3)$$

Considerando o caso em que o coeficiente de difusão é independente da composição, a EQ. 3.3 se reduz a uma equação diferencial de 2ª ordem, (EQ. 3.4) com coeficiente constante.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = (D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}) \quad (3.4)$$

Do ponto de vista termodinâmico, a difusão elimina os gradientes de energia livre ( $\Delta G$ ). Já do ponto de vista atômico, a difusão é o efeito resultante de movimentos atômicos aleatórios. Os mecanismos segundo os quais os átomos se movem através de um reticulado dependem da estrutura cristalina, dos tamanhos dos átomos e da extensão dos defeitos nos cristais. Em filmes finos policristalinos, a alta densidade de contornos de grãos os torna os caminhos preferenciais para transporte de massa em tais materiais. Desta forma, em filmes finos de CdTe, é esperado que a difusão de S ocorra preferencialmente pelos contornos de grãos.

Teorias tradicionais de difusão não são convenientes para o tratamento quantitativo de fenômenos de difusão do tipo reativo, especialmente aqueles em que uma nova fase interfacial é formada. Para a descrição deste tipo de reações é necessário o conhecimento da relação entre o tempo e a espessura da nova fase formada.

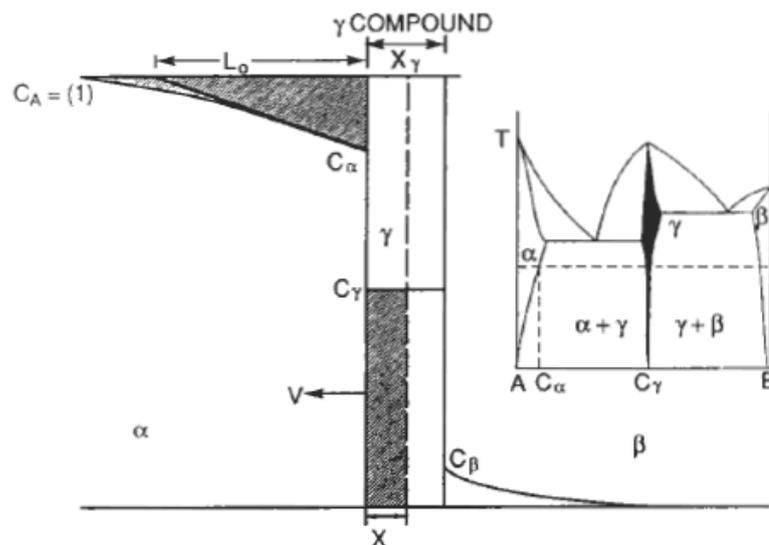
GÖSELE E TU (1982) analisaram um sistema binário no qual duas fases iniciais estão reagindo e formando camadas intermediárias. Neste sistema, a variação temporal da espessura da camada intermediária determinará a cinética e o mecanismo de crescimento da nova fase formada. A partir de uma determinada espessura o mecanismo de crescimento muda de “crescimento controlado pela interface” para “crescimento controlado por difusão”. Supondo o caso em que dois metais, A e B, que se misturam dão origem a uma camada C na interface dos dois materiais, o crescimento da nova fase C envolverá três etapas: a) criação de duas novas interfaces, A/C e C/B, em substituição à original; b) difusão de A (e/ou B) através de C; e c) reação química entre A e B nas interfaces A/C e B/C. A cinética de crescimento da fase C dependerá do mecanismo dominante. Em geral, nos estágios iniciais, quando a espessura da fase C é pequena, o crescimento da nova fase é limitado pela capacidade de as interfaces formarem o novo composto. Neste

caso, o crescimento é limitado pela interface e a espessura da nova fase cresce linearmente com o tempo. Já nos estágios posteriores, o crescimento dependerá da capacidade das fases originais fornecerem, por difusão, os átomos A e B para a região das interfaces. Assim, o crescimento é controlado por difusão e a espessura da fase C é proporcional à raiz quadrada do tempo.

Muitos dos compostos binários utilizados na tecnologia de filmes finos podem ser formados por reação no estado sólido dos elementos individuais. Após a interdifusão, em sistemas miscíveis, não ocorrem alterações cristalográficas, por isso, tal processo não implica em novas fases. Ao contrário, cada composição será acessada em algum ponto ou profundidade dentro do filme formando uma faixa contínua de soluções sólidas.

Quando as difusividades atômicas são iguais, ou seja,  $D_A=D_B$ , o perfil de difusão para o sistema é simétrico. Por outro lado, são comuns os casos em que  $D_A \neq D_B$ , e então os átomos A e B migram com velocidades desiguais, o que gera um perfil assimétrico.

Suponha o sistema binário composto por duas fases,  $\alpha$  e  $\beta$ . O perfil de concentração em tal sistema é esquematicamente indicado na FIG. 3.1.



**FIG. 3.1** Formação de uma camada intermediária a partir da difusão dos pares A-B (OHRING, 1982).

Neste esquema, cada uma das fases terminais está em equilíbrio com o composto intermediário  $\gamma$  formado, o qual é estável ao longo de uma pequena faixa de concentração. Com o tempo, a espessura do composto aumenta, uma vez que consome a fase  $\alpha$  em uma interface e a fase  $\beta$  na outra interface.

Com relação à interface, ela se movimenta com uma velocidade  $V$ . Considerando os seguintes fluxos de massa de A, temos (OHRING, 1982):

$$\text{fluxo na interface} = C_{\alpha}V - D_{\alpha} \left( \frac{dC_{\alpha}}{dx} \right) \quad (3.5a)$$

$$\text{fluxo fora da interface} = C_{\gamma}V \quad (3.5b)$$

Uma vez que estes fluxos permanecem equilibrados para qualquer tempo, temos:

$$V = \frac{dx}{dt} = \frac{D_{\alpha} \left( \frac{dC_{\alpha}}{dx} \right)}{C_{\alpha} - C_{\gamma}} \quad (3.6)$$

onde  $X$  é a espessura do composto formado. Para a construção geométrica mostrada,  $dC_{\alpha}/dx$  pode ser aproximado por  $(C_A - C_{\alpha})/L_0$ . Desta forma, à medida que o crescimento procede,  $L_0$  aumenta e  $V$  diminui. Se a área sombreada no interior da fase  $\alpha$  pode ser aproximada por  $(1/2) L_0(C_A - C_{\alpha})$ , e isto é igual a  $C_{\gamma}X$ , então  $L_0 = 2 C_{\gamma}X / (C_A - C_{\alpha})$ . Desta forma, a velocidade de crescimento é dada por:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D_{\alpha} (C_A - C_{\alpha})^2}{2X (C_{\alpha} - C_{\gamma}) C_{\gamma}} \quad (3.7)$$

E então, a espessura da porção  $\alpha$ - $\gamma$  da camada formada será dada por:

$$X = \frac{[D_{\alpha}(C_A - C_{\alpha})^2]^{1/2} t^{1/2}}{[(C_{\alpha} - C_{\gamma}) C_{\gamma}]^{1/2}} \quad (3.8)$$

Um resultado similar é encontrado para a porção  $\beta$ - $\gamma$ , e ambas as espessuras podem ser unidas para formar a espessura da camada  $X_\gamma$ , ou seja,

$$X_\gamma = \text{const } (t)^{1/2} \quad (3.9)$$

Esta importante característica mostra a dependência parabólica da espessura da camada do composto intermediário formado com o tempo.

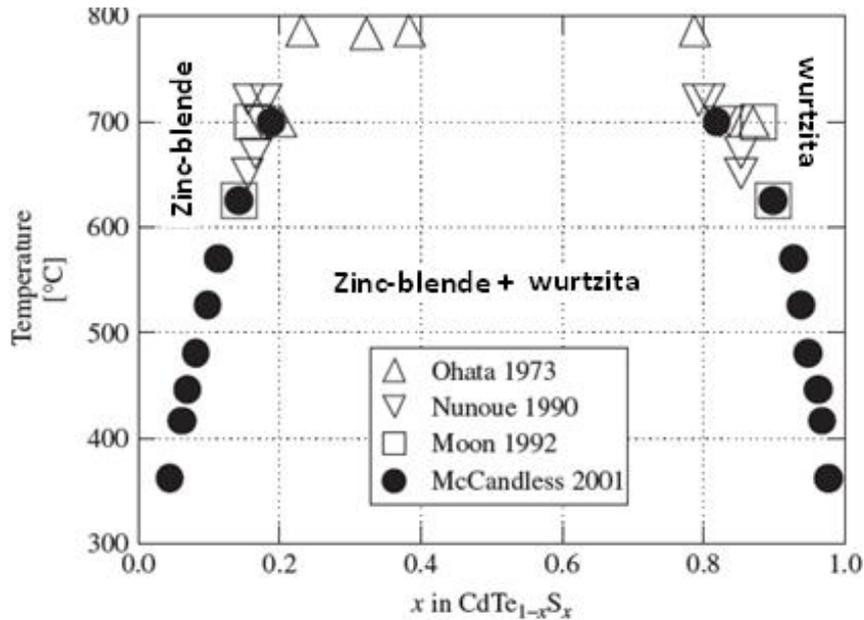
### 3.2 O SISTEMA PSEUDO-BINÁRIO CdS-CdTe

Devido às altas temperaturas utilizadas no processo de preparação das células solares de CdS/CdTe, um certo grau de interdifusão ocorre entre estas camadas (CLEMINCK *et al.*, 1991; SANTANA - ARANDA e MÉLENDEZ - LIRA, 2000).

A introdução do enxofre na rede do CdTe foi estudada por WANG *et al.* (2011), que relacionaram os defeitos existentes na camada de CdTe com o aparecimento de uma liga entre as camadas de CdS e CdTe. Os resultados encontrados sugerem que o enxofre se difunde para a camada de CdTe, preferencialmente via contornos de grãos, e substitui o Te na rede, ou se acumula em vazios no interior do CdTe.

A introdução de enxofre na rede do CdTe e de telúrio na rede do CdS levam, respectivamente, à formação das ligas  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  e  $\text{CdTe}_y\text{S}_{1-y}$  na interface entre os dois materiais (HUSSAIN, 2004), onde x e y são menores ou iguais ao limite de solubilidade do S no CdTe e do Te no CdS, respectivamente.

A formação destas ligas têm sido extensivamente reportada na literatura (BIRKMIRE *et al.*, 1997; CASTRO-RODRÍGUEZ *et al.*, 1998; COMPAAN *et al.*, 1998 GÓMEZ-BOROJAS *et al.*, 2003) e sua consequência tem sido avaliada. Contudo, os aspectos termodinâmicos que conduzem à formação das ligas raramente são abordados. Um passo importante neste estudo, consiste no conhecimento do diagrama pseudo-binário deste sistema. A FIG. 3.2 mostra o diagrama pseudo-binário do CdS-CdTe em temperaturas normalmente envolvidas no processo de fabricação das células de CdS/CdTe (abaixo de 800 °C).



**FIG. 3.2** Diagrama de fases pseudobinário CdTe-CdS para temperaturas inferiores a 800 °C (Adaptado de McCandless *et al.*, 2002).

Uma característica deste sistema é a diferença de estrutura entre o CdS (wurtzita) e CdTe (blenda de zinco), o que possivelmente é a causa para a existência de uma lacuna de miscibilidade no sistema CdS-CdTe. Por exemplo, a 700 °C, para composições da liga  $CdS_xTe_{1-x}$  em que  $x < 0,2$ , a liga tem estrutura cúbica; para composições nas quais  $0,2 < x < 0,8$ , as fases cúbica e hexagonal coexistem e para composições em que  $x > 0,8$ , a liga tem estrutura hexagonal.

O limite de solubilidade do enxofre no CdTe em baixas temperaturas pode ser estimado a partir da FIG. 3.2 (McCANDLESS *et al.*, 2000; McCANDLESS *et al.*, 2001), de onde se obtém:

$$x = -0,0149 + (1,207 \times 10^{-4})T + (3,940 \times 10^{-8})T^2 + (2,393 \times 10^{-10})T^3 \quad (3.10)$$

Para o Te no CdS o limite de solubilidade é dado por :

$$y = -0,1684 + (1,172 \times 10^{-3})T + (-2,639 \times 10^{-7})T^2 + (2,348 \times 10^{-10})T^3 \quad (3.11)$$

onde T é dado em graus Celsius.

A expressão mais simples para o cálculo da energia livre em excesso para a formação desta mistura binária é dada pela equação de Nargules (BIRKMIRE *et al.*, 2001):

$$\Delta G_{mix}^{EX} = \left( \frac{N_1 N_2}{(N_1 + N_2)^2} \right) \Omega \quad (3.12)$$

onde  $\Omega$  (parâmetro de interação) é um parâmetro binário ajustável, característico do par de substâncias, independente da composição, mas dependente da temperatura, e tem a forma:

$$\Omega = a - b T \quad (3.13)$$

Os parâmetros  $a$  e  $b$  correspondem aos valores de entalpia por mol e entropia por mol para a fase cúbica e para a fase hexagonal.  $N_1$  e  $N_2$  são os números de moles das espécies 1 e 2 envolvidas. Cada fase tem o seu próprio valor de  $a$  e  $b$ , o que gera uma dependência assimétrica da temperatura com a composição, a qual é aqui representada por T-x. Além disso, a EQ. 3.13 mostra que o aumento da temperatura favorece a mistura entre as camadas de CdS e CdTe, uma vez que o valor de  $\Omega$  diminui com o aumento da temperatura.

Resultados experimentais foram usados por BIRKMIRE *et al.* (2001) para calcular o valor de  $\Omega$  no excesso de energia livre da mistura (EQ. 3.13), em função da temperatura e da composição, para as fases wurtzita ( $\Omega^W$ ) e blenda de zinco ( $\Omega^{ZB}$ ), a partir da lacuna de miscibilidade existente para amostras de CdS/CdTe. Os valores encontrados foram:

$$a^W = 23325 \text{ J/mol}, a^{ZB} = 14750 \text{ J/mol}, b^W = 3,71 \text{ J/mol/K} \text{ e } b^{ZB} = 4,90 \text{ J/mol/K}$$

Conforme comentado no CAPÍTULO 1, estudos têm mostrado que a difusão do S no CdTe é sempre muito maior que a dos átomos de Te no CdS em junções CdS/CdTe (ENRÍQUEZ *et al.*, 2007). Desta forma, é comum que em estudos de interdifusão entre as camadas de CdS e CdTe a difusão do Te na camada de CdS

seja desprezada, uma vez que ela é bem menor que a difusão do S na camada de CdTe.

Para a descrever a penetração do S no CdTe, podemos utilizar a EQ. 3.14, supondo o CdTe um meio semi-infinito (CRANK, 1979):

$$C = C_0 \operatorname{erf}[X/2(Dt)^{1/2}] \quad (3.14)$$

onde  $C_0$  é a concentração de átomos se difundindo de uma fonte,  $C$  é a concentração de um elemento a uma distância  $X$  da interface e  $D$  é o coeficiente de difusão.

Nesta equação, observa-se que, como o argumento da função erf é constante, temos que:

$$X(T = \text{constante}) \sim t^{1/2} \quad (3.15)$$

e

$$X(t = \text{constante}) \sim \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.16)$$

onde  $E_a$  é a energia de ativação para difusão. A partir da EQ. 3.17 obtém-se o valor do coeficiente de difusão do enxofre no CdTe:

$$D = X^2(\operatorname{erf} C/C_0)^2 / 4t \quad (3.17)$$

Conhecendo  $D$  e  $E_a$ , é possível a obtenção da equação geral para a dependência do coeficiente de difusão com a temperatura, uma vez que a dependência de  $X^2 = f\left(\frac{1}{T}\right)$  pode ser determinada por Espectroscopia de Elétrons Auger (AES). Para isto, é possível o uso da EQ. 3.2. O valor de  $D_0$  foi determinado entre as temperaturas de 250-400 °C por CASTRO-RODRÍGUES *et al.* (1998), como sendo  $D_0 \sim 1.02 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

A determinação da energia de ativação deste sistema também foi obtida por CASTRO-RODRÍGUES *et al.* (1998) que verificaram que esta energia é igual ao valor da energia de migração das vacâncias de Cd no interior do CdTe ( $V_{\text{cd}} = 155$

meV). Isto sugere que a difusão do S no CdTe é limitada pela migração das vacâncias de Cd ( $V_{Cd}$ ) no interior da rede do CdTe.

No entanto, é necessário ressaltar que as equações acima se aplicam somente ao caso de dois meios semi-infinitos se interdifundindo. Contudo, a difusão dos átomos de enxofre no CdTe pode levar a um total desaparecimento da camada de CdS (McCLANDESS E DOBSON, 2004), o que nos mostra que a camada de CdS não pode ser considerada um meio infinito como no modelo proposto acima. Desta forma, para a descrição da interdifusão entre essas duas camadas as equações mais adequadas são aquelas em que a interdifusão ocorre entre um meio infinito e um meio finito.

Para o caso em que se considera o CdTe como um meio infinito e o CdS como um meio finito (fonte finita), composto por uma quantidade de  $\alpha$  de soluto, adotam-se as seguintes condições de contorno:

$$\begin{aligned} c(x, 0) &= \alpha\delta(x - x_0) \\ \int_{-\infty}^{\infty} c(x, t)dx &= \alpha, \text{ para qualquer } t \\ \lim_{x \rightarrow \infty} c(x, t) &= 0 \end{aligned} \tag{3.18}$$

A solução para este problema, segundo as condições de contorno especificadas, é dada por uma função gaussiana definida por:

$$c(x, t) = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right) \tag{3.19}$$

McCANDLESS *et al.* (2001) analisaram a difusão do CdS no interior do CdTe no interior e nos contornos de grãos, e avaliaram a extensão desta difusão utilizando as EQs. 3.20 e 3.21:

$$D_B = 2,7 \times 10^7 \left( e^{\frac{-2,8}{KT}} \right) \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \tag{3.20}$$

$$D_{GB} = 3,4 \times 10^6 \left( e^{-\frac{2}{KT}} \right) \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (3.21)$$

Nestas equações,  $D_B$  é o coeficiente de difusão através do volume do material e  $D_{GB}$  é o coeficiente de difusão através dos contornos de grão.

Utilizando as EQs. 3.20 e 3.21, McCANDLESS E DOBSON (2004) calcularam que, para uma atmosfera de  $\text{CdCl}_2$  a  $420^\circ\text{C}$ , as taxas de “consumo” de CdS no CdTe através da difusão volumétrica e da difusão ao longo dos contornos de grão são  $\sim 1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  e  $\sim 1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ , respectivamente, o que equivale a uma taxa de perda de espessura de CdS de  $\sim 0,05 \text{ nm/s}$  se considerarmos os dois mecanismos.

As energias de ativação observadas nas EQs. 3.20 e 3.21 nos levam a concluir que a formação da liga pode ser mais pronunciada nos filmes depositados a baixas temperaturas, pois estes possuem grãos pequenos quando comparados àqueles depositados em temperaturas mais elevadas.

### 3.3 CONTROLE DA INTERDIFUSÃO ENTRE AS CAMADAS

Em filmes finos policristalinos de CdTe, a reatividade química durante o tratamento com  $\text{CdCl}_2$  é melhorada pela presença dos contornos de grãos. Quando o tratamento térmico é realizado em uma atmosfera que contenha oxigênio, os contornos permitem o  $\text{CdCl}_2$  e  $\text{O}_2$  penetrarem no filme, reagindo ao longo das superfícies dos grãos e na interface CdS-CdTe. Desta forma, tanto o  $\text{CdCl}_2$  quanto o  $\text{O}_2$  modificam a cinética dos processos responsáveis pela difusão.

Assim, a difusão do S no interior do CdTe pode ser controlada pela redução do número de caminhos disponíveis para a difusão. Nas estruturas CdS/CdTe, os principais caminhos são os contornos de grãos e defeitos cristalográficos. A quantidade destes dois defeitos pode ser diminuída e conseqüentemente a difusão do CdS no interior do CdTe pode ser controlada, principalmente através da introdução de  $\text{O}_2$  durante a deposição das camadas e/ou durante o tratamento com  $\text{CdCl}_2$ . Diversos autores (BIRKMIRE *et al.*, 1998; McCandless *et al.* (2002) avaliaram o papel do Cl e do  $\text{O}_2$  na interdifusão entre as camadas de CdS e CdTe. Os

mecanismos através dos quais estes dois elementos influenciam neste processo interdifusivo serão discutidos abaixo:

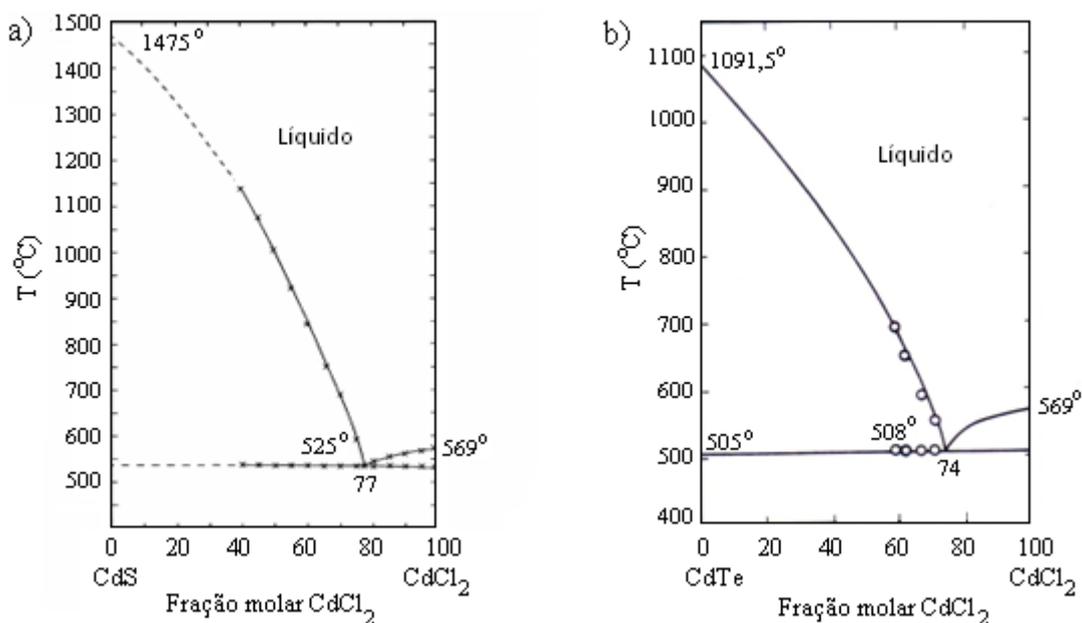
### 3.3.1 TRATAMENTO TÉRMICO COM $\text{CdCl}_2$

Em geral, um filme fino possui uma área de contorno de grão maior do que materiais espessos, pois o tamanho de grão médio é menor. Segundo CHU *et al.* (1995) os efeitos dos contornos de grão nos compostos dos materiais do grupo III-V são muito pronunciados e não existem técnicas de passivação que sejam efetivas em tais materiais. No entanto, em materiais semicondutores do grupo II-VI, através da introdução de tratamentos térmicos, pode-se obter a passivação destes contornos.

O tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$  tem se mostrado uma etapa essencial para o aumento da eficiência das células solares. Segundo LEE (2007) e WU (2004) os seus principais benefícios situam-se em:

- diminuição da densidade de defeitos no material;
- favorecimento do crescimento dos grãos nos filmes;
- promoção de uma recristalização no interior dos filmes;
- favorecimento da interdifusão entre as camadas de CdS e de CdTe.

A presença de  $\text{CdCl}_2$  diminui a temperatura em que os processos de recristalização e crescimento do grão ocorrem em até 200 °C quando comparados a amostras que foram apenas recozidas. Isto ocorre porque o ponto de fusão do CdS e do CdTe diminui quando o  $\text{CdCl}_2$  é adicionado, o que pode ser explicado pela presença de transições eutéticas nos diagramas pseudo-binários das ligas (FIG. 3.3), tanto do CdS- $\text{CdCl}_2$  (~ 525 °C) quanto do CdTe- $\text{CdCl}_2$  (~505 °C) (DUROSE *et al.*, 1999). Isto sugere um aumento da mobilidade das espécies presentes. Devido a isso, o  $\text{CdCl}_2$  é chamado de agente fluxante ou fundente.



**FIG. 3.3 Diagramas de fases pseudobinários (a) CdS-CdCl<sub>2</sub> (DUROSE *et al.*, 1999) e b) CdTe-CdCl<sub>2</sub> (SARAIE *et al.*, 1977).**

Uma conclusão que pode ser obtida do exposto acima é que o papel do cloro na interdifusão situa-se na sua importância como agente fluxante, ou seja, a existência do cloro aumenta o processo de interdifusão entre as camadas.

O tratamento com CdCl<sub>2</sub> pode ser realizado por via úmida, via vapor ou por depósito de um filme de CdCl<sub>2</sub> sobre os filmes de CdS e CdTe. As maiores vantagens do tratamento a vapor em relação aos outros processos são a simplicidade e a reprodutibilidade dos resultados. Este tipo de tratamento reduz o tempo de processamento porque combina a exposição da camada de CdS (ou CdTe) à atmosfera de CdCl<sub>2</sub> e o recozimento térmico da amostra em um mesmo ambiente e em uma só etapa (MAHATHONGDY, 1998). Outro ponto a favor é a supressão de uma etapa do tratamento, uma vez que as amostras não precisam ser lavadas após o tratamento térmico.

DOBSON *et al* (2000), utilizando espectroscopia de íons secundários “Secondary Ions Mass Spectrometry” (SIMS), perceberam um acúmulo de Cl próximo à junção do CdTe com o CdS. Baseado no comportamento da difusão volumétrica do Cl no CdTe ( $D = 7,5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$  a 400 °C) e da observação do rápido acúmulo de Cl próximo à interface com o CdS, foi sugerido que a difusão do cloro no CdTe deve ocorrer via contornos de grão.

Existem vantagens e desvantagens geradas por este acúmulo de cloro na região próxima ao CdS. Quanto às vantagens, podemos destacar o fato de que à medida que o cloro alcança a interface CdS/CdTe ele pode ser incorporado como doador na região de formação da liga  $CdS_xTe_{1-x}$ . Isso resultará em um maior valor de condutividade da liga (que é tipo n) levando a uma nítida transição np com menor corrente de saturação do diodo, uma vez que o Cl também melhora a dopagem tipo p do CdTe, através da criação de complexos aceitadores com as vacâncias de cádmio ( $V_{Cd}$ ). A principal desvantagem é o fato de que o grande acúmulo de cloro e outras espécies (Cu, por exemplo) perto da camada de CdS podem provocar a degradação da célula, através de um aumento da resistividade da camada (DOBSON *et al.*, 2000).

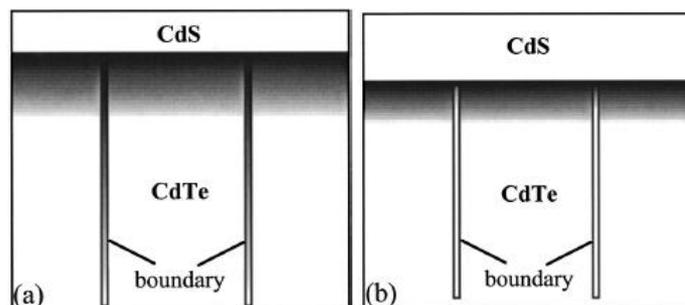
Além disto, como comentado no CAPÍTULO 2 a incorporação do cloro na rede do CdTe transforma os defeitos profundos existentes no interior da banda em defeitos rasos localizados próximo à banda de valência através da formação de complexos de defeitos aceitadores com as vacâncias de cádmio ( $V_{Cd}$ ) existentes no CdTe. Estes novos complexos de defeitos, reduzem a recombinação, aumentando desta forma o tempo de vida dos portadores de carga.

A existência de contornos de grão no CdTe cria níveis profundos no interior da banda proibida do material. A incorporação do cloro muda o estado destes defeitos de profundos para rasos. Esta mudança nos níveis de defeitos é a chamada passivação dos contornos de grãos (YAN *et al.*, 2007).

### 3.3.2 O PAPEL DO OXIGÊNIO NA INTERDIFUSÃO ENTRE AS CAMADAS

Uma redução dramática da difusão do S para o interior do CdTe e de Te para o interior do CdS, na região da junção, tem sido creditada à presença de  $O_2$  no interior dos filmes de CdS (HUSSAIN, 2004; YAN *et al.*, 2001). Isto ocorre porque o enxofre se difunde no CdTe e se posiciona preferencialmente em regiões altamente energéticas, tais como, contornos de grãos e nas ligações insatisfeitas. A introdução de  $O_2$  no CdS leva à formação do CdO, que é um composto isolante e age nos contornos de grãos do material como uma barreira para a difusão das espécies de S

e Te (McCANDLESS e BIRKMIRE, 2000). Assim, com a presença do oxigênio a interdifusão é menor. Com isso, é possível controlar a espessura final da camada de CdS que de fato irá compor a célula solar. A FIG. 3.4 mostra um esquema em que pode ser visto o papel do oxigênio na difusão do S nos contornos de grão do CdTe, qual seja, com a presença de oxigênio, a região formada entre o CdS e o CdTe é bem menor.

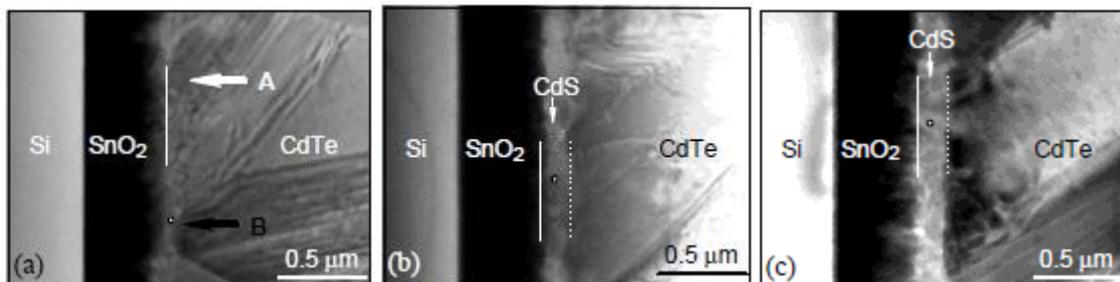


**FIG. 3.4 Esquema da difusão do S nos contornos de grãos do CdTe crescidos: (a) sem oxigênio; (b) na presença de oxigênio (YAN *et al.*, 2001).**

O mesmo pode ser observado na FIG. 3.5 que mostra imagens obtidas por microscopia de transmissão (MET) da seção transversal de células de CdS/CdTe (YAN *et al.*, 2001). Nestas imagens, o papel do oxigênio na deposição do CdTe, bem como no tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$ , fica evidenciado. Uma comparação entre (a) e (c) nos mostra que a presença de oxigênio no processo de deposição da camada de CdS por CBD faz com que uma menor camada de CdS seja consumida em relação aos filmes depositados por CSS (sem a presença de oxigênio). Além disso, a realização do tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$  em presença de oxigênio também diminui a espessura da camada de CdS que irá se difundir em direção à camada de CdTe (FIG. 3.5a,b). Isto evidencia a importância do oxigênio no ambiente de deposição.

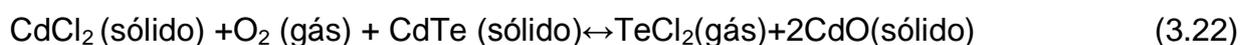
Estes dados corroboram os resultados do trabalho de MATTEW *et al.* (2011), no qual ficou evidenciado que a realização de um tratamento térmico na camada de CdS na presença de oxigênio é uma etapa fundamental para o aumento da eficiência dos dispositivos.

A influência do oxigênio na difusão do S nos contornos de grão também pode ser entendida do seguinte modo: a difusão de um elemento em um sólido pode ser realizada tanto através de difusão direta, ou seja, troca direta com um átomo adjacente, ou uma difusão indireta, ou seja, defeitos pontuais estão envolvidos. Em geral, a difusão indireta é mais fácil de ocorrer, especialmente quando vacâncias estão presentes no material. Contudo, quando o oxigênio está presente durante o crescimento do CdTe, contornos de grão podem ser facilmente oxidados. O oxigênio ocupará então os espaços abertos entre os núcleos das discordâncias e as vacâncias de Te nos contornos de grão, formando o CdO. Conseqüentemente os contornos de grão não podem assistir a difusão de S sem uma alta concentração de vacâncias. Somado a isto, o comprimento da ligação Cd-O é muito pequeno quando comparado ao comprimento da ligação Cd-Te. Dessa forma, a difusão do S ao longo dos contornos de grão deve ser ainda mais difícil que no interior do grão (YAN *et al.*, 2001).



**FIG. 3.5** Seção reta de filmes de SnO<sub>2</sub>/CdS/CdTe crescidos sobre Si, onde o CdS foi depositados por: (a) CSS e sem tratamento térmico, (b) CSS e tratado com CdCl<sub>2</sub> em presença de O<sub>2</sub> e (c) CBD e sem tratamento térmico (YAN *et al.*, 2001).

A difusão do cloro nos contornos de grão de filmes de CdTe acarreta na formação do gás TeCl<sub>2</sub> (TERHEGGEN *et al.*, 2003) de acordo com a EQ. 3.22. Este gás aumenta a mobilidade dos átomos de Cd e Te e leva à formação de CdO, uma vez que com a formação do gás TeCl<sub>2</sub> surge uma vacância de Te, que será ocupada por um átomo de oxigênio.



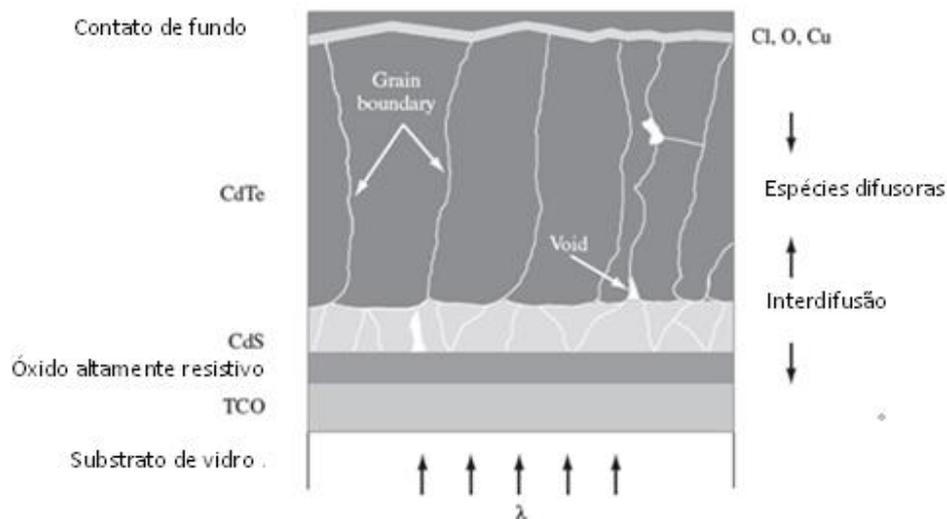
Para o caso do tratamento da camada de CdS com CdCl<sub>2</sub>, temos (McCANDLESS E BIRKMIRE, 2000):



O CdO formado é um óxido estável, que desta forma é capaz de passivar os contornos de grão e a superfície dos filmes de CdS e CdTe (McCANDLESS E BIRKIMIRE, 2000). Com isso, a introdução do oxigênio na deposição dos filmes é importante para o aumento da eficiência dos dispositivos.

Além disso, a presença de oxigênio no ambiente de recozimento favorece a conversão do tipo de superfície (de n para p) através da formação de um material com deficiência de cádmio. Isto melhora as características tipo p do CdTe, pois sem oxigênio parte da camada de CdTe é do tipo p e a outra parte é do tipo n. Isto é de fato reforçado pela observação das baixas energias livres de formação dos óxidos CdO ( $\Delta_f G^0 = -228 \text{ kJ/mol}$ ) e TeO<sub>2</sub> ( $\Delta_f G^0 = -64 \text{ kJ/mol}$ ). A oxidação do CdTe leva, portanto, ao desvio da estequiometria a partir de vacâncias de Cd geradas, que agem como aceitadoras.

A FIG.3.6 exemplifica as principais interações que ocorrem entre as camadas de CdS e CdTe.



**FIG. 3.6 Principais espécies que se difundem no sistema CdS-CdTe (McCANDLESS E SITES, 2003).**

## 4. CONSEQUÊNCIAS DA INTERDIFUSÃO ENTRE AS CAMADAS DE CdS E CdTe

As principais consequências da interdifusão e da formação da liga  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  são: diminuição do descasamento entre as redes do CdS e do CdTe, diminuição da recombinação na interface, alteração na localização da junção p-n, redução da camada de CdS e variação da resposta espectral. Cada uma destas consequências será tratada com mais detalhes abaixo.

### 4.1 DIMINUIÇÃO DO DESCASAMENTO ENTRE AS REDES DO CdS E DO CdTe

A inexistência de planos equivalentes e a diferença de parâmetros de rede entre as redes dos materiais em heterojunções produz uma matriz periódica de ligações insatisfeitas ou discordâncias. Tais ligações insatisfeitas podem ser eletricamente ativas ou atuar como sítios para segregação de impurezas. Desta forma, interfaces podem ser centros eficientes de recombinação porque introduzem níveis profundos na banda proibida, que agem como armadilhas para os portadores de carga. Elas também podem fornecer locais para processos de tunelamento quântico mecânico, o que se constitui em um importante mecanismo de perda de corrente através da junção (TETALI, 2005; METZGER *et al.*, 2006).

O grande descasamento entre as redes do CdS e do CdTe dá origem a defeitos estruturais, falhas de empilhamento e discordâncias, durante o crescimento do filme de CdTe, introduzindo, dessa forma, estados interfaciais na região da junção. Além disso, este descasamento na rede, somado às diferenças na cristalografia e no coeficiente de expansão térmica dos dois materiais, aumentam ainda mais as tensões interfaciais.

Com a interdifusão, é esperado que a liga formada entre as camadas de CdS/CdTe acomode este descasamento entre as redes dos materiais, reduzindo a densidade de defeitos e aliviando as tensões na rede. Desta forma, ocorre uma

redução dos estados interfaciais, proporcionando um melhor desempenho da célula (KRISHNA *et al.*, 2004).

A redução do descasamento entre as redes, com a formação da liga  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  tem sido extensivamente abordada na literatura (KRISHNA *et al.*, 2004; SANTANA-ARANDA, *et al.*, 2000). NAKAMURA *et al.* (2003), WANG *et al.* (2011) e VATAVU *et al.* (2006) sugerem que a formação desta liga ocorre com a substituição de átomos de S em sítios de Te. Já Gibson *et al.* (2002) concluíram das análises da alta quantidade de enxofre na camada de CdTe observada por Espectroscopia por Elétrons Auger, que o enxofre inicialmente ocupa interstícios e/ou sítios intergranulares no interior da estrutura do CdTe, mas à medida que a concentração de enxofre se torna muito alta, mudanças estruturais ocorrem e o átomo de enxofre substitui o átomo de telúrio na rede do CdTe.

A FIG. 4.1 mostra a variação dos parâmetros de rede,  $a$  e  $c$ , em função da composição para cristais volumétricos de  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  medida por WOOD *et al.* (1998) usando difração de raios x. A composição ( $x$ ) foi determinada usando a técnica de Emissão de Raios X Induzida por Prótons, "Particle Induced X-ray Emission" (PIXE). Pode ser observada uma mudança de estrutura cristalina de cúbica para hexagonal na composição  $\text{CdTe}_{0,8}\text{S}_{0,2}$ . Os triângulos sólidos representam o parâmetro efetivo da rede cúbica, conforme definido por ADACHI (2009):

$$a_{eff} = (\sqrt{3a^2c})^{1/3} \quad (4.1)$$

A FIG. 4.1 também mostra que tanto a fase blenda de zinco quanto a fase wurzita obedecem a lei de Vegard. A determinação do parâmetro de rede da liga  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  utilizando a lei de Vegard (DUENOW *et al.*, 2011) é obtida através da EQ. 4.2:

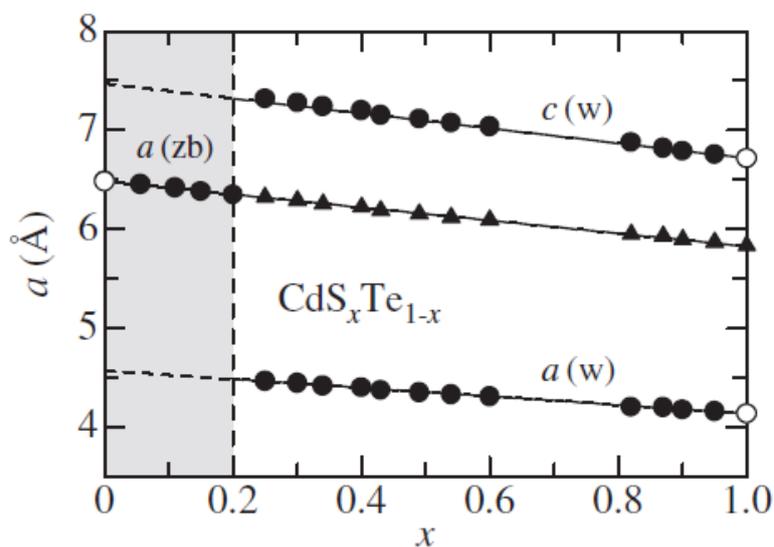
$$x = \frac{a_{\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}(\text{cubico})} - a_{\text{CdTe}}}{a_{\text{CdS}} - a_{\text{CdTe}}} \quad (4.2)$$

Substituindo os valores do parâmetro de rede do CdTe e do CdS (estrutura cúbica), temos:

$$a = 6,481 - 0,651x \quad (4.3)$$

A partir da EQ. 4.3, nota-se que a incorporação de S na camada de CdTe leva a uma diminuição no parâmetro de rede do CdTe. Este efeito tem sido extensivamente estudado utilizando difração de raios X (XRD) (WOOD *et al.*, 1998; GUPTA, 2001).

A técnica XRD também tem sido utilizada para determinar a extensão da difusão do S. Contudo, a técnica XRD apresenta a desvantagem de não possuir uma alta resolução espacial na interface (TERHEGGEN *et al.*, 2003). Devido a isto, alguns autores têm utilizado medidas de incidência rasante em seus trabalhos (ALBIN *et al.*, 2000).



**FIG. 4.1** Parâmetros de rede  $a$  e  $c$  em função da composição para a liga  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  nas fases zincblende (zb) e wurzita (w). Os triângulos sólidos representam o parâmetro de rede efetivo (ADACHI, 2009).

#### 4.2 ALTERAÇÃO NA LOCALIZAÇÃO DA JUNÇÃO

A interdifusão também resulta em uma junção elétrica situada fora da junção metalúrgica original do CdS-CdTe. Este tipo de junção, que não se encontra na interface original CdS/CdTe e que pode estar localizada no interior de uma das duas camadas, recebe o nome de junção enterrada. A mudança na posição da junção com a interdifusão das camadas de CdS e CdTe foi investigada por

ENRÍQUEZ *et al.* (2007), utilizando a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS).

A FIG. 4.2 mostra o que ocorre quando a liga  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  é formada. Como apontado no CAPÍTULO 3, vacâncias de cádmio são defeitos muito comuns em filmes de CdTe. Tais vacâncias dão origem a um filme de CdTe do tipo p. Ao se depositar a camada de CdTe sobre um filme de CdS, forma-se a junção p-n, conforme mostrado na FIG. 4.2a. Como o Cd apresenta uma maior pressão de vapor que o  $\text{Te}_2$ , é esperado que haja maior saída de Cd durante a deposição de CdTe (FIG. 4.2b). Devido à diferença de potencial químico que se forma, as espécies de Cd e S se difundem em direção ao filme de CdTe (FIG. 4.2c), o que resulta na formação de uma junção p-n profunda, isto é, com o CdTe do tipo p afastado da junção metalúrgica CdS/CdTe (FIG. 4.2d). Porém a presença de  $\text{O}_2$  minimiza o efeito da difusão destes átomos, através da formação do CdO, principalmente nos contornos de grãos (FIG. 4.2e). A FIG. 4.2d também mostra que a camada  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  formada é do tipo n, e apresenta pobre coleção de cargas, tal como a camada de CdS, e desta forma, ocorrerá uma redução da resposta espectral da célula proporcional a espessura da camada formada (GUPTA *et al.*, 2001). Em casos extremos, em que uma grande interdifusão ocorre, teremos a curva de QE similar a observada na FIG. 2.9b.

A formação do sistema  $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}/\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$  faz com que a região da junção deixe de ter uma mudança abrupta na composição e passe a ter uma mudança gradual, o que também produz uma diminuição da recombinação (KRISHNA *et al.*, 2004). Isto é conseguido através da grande quantidade de S que se acumula nos contornos de grão do CdTe, o que gera uma região rica em S (ou seja, do tipo-n). Isto melhora a coleta do elétron para o CdTe (CHU *et al.*, 1995) e também é responsável por uma diminuição dos estados interfaciais, o que por sua vez acarreta uma diminuição do fator do diodo, proporcionando um aumento da eficiência das células. Contudo, TYAN (1984) aponta um efeito negativo da junção enterrada para a coleta de portadores. Segundo o autor, o surgimento desta liga longe da junção faz com que os portadores tenham que viajar uma distância maior para serem coletados. O mesmo efeito foi abordado em trabalhos anteriores (MAJOR *et al.*, 2009).

A despeito disto, DHERE *et al.* (2008) reportam que células com  $V_{oc}$  superiores a 800 mV são obtidas quando se tem uma célula de CdTe em que a junção se localiza entre a camada de  $CdS_xTe_{1-x}$  e a camada de CdTe, e cita ainda que células com  $V_{oc}$  de 890 mV podem ser obtidas com junções enterradas. Isto prova que um pequeno processo interdifusivo gera dispositivos com boa eficiência.

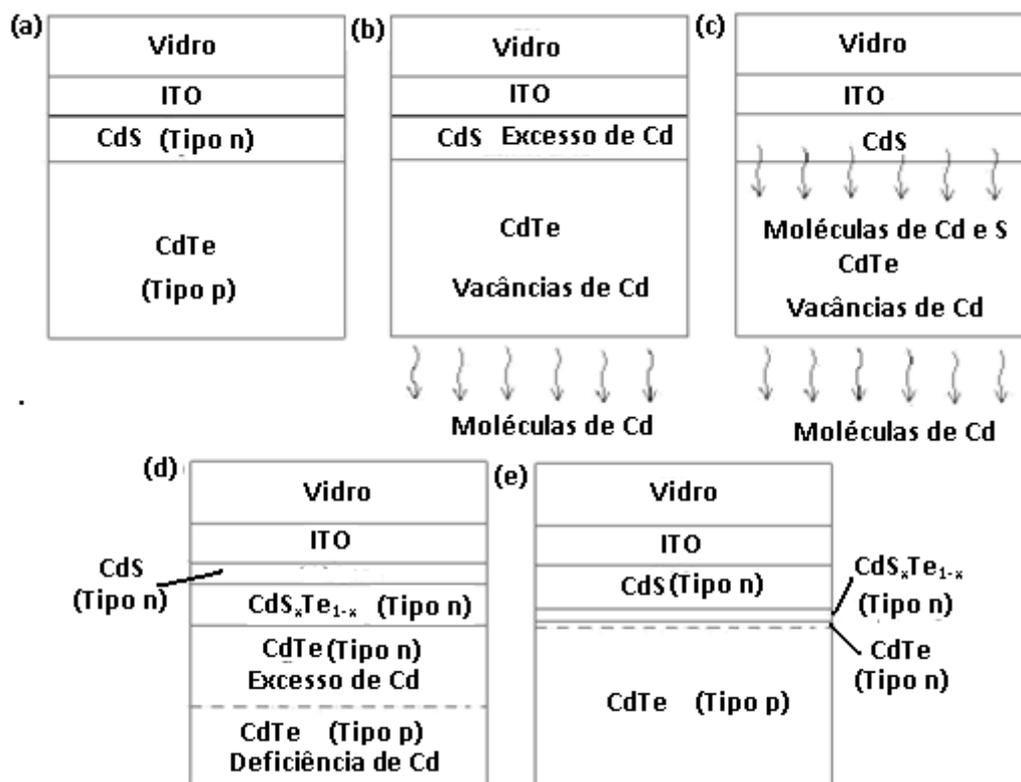


FIG. 4.2 (a) Junção abrupta; (b) Saída de Cd; (c) Difusão de Cd e S do CdS para o CdTe; (d) Junção p-n profunda (buried), que tem uma baixa eficiência; (e) Junção p-n gradual, com pouca difusão de Cd e S, devido à presença de  $O_2$  (PINHEIRO, 2004).

### 4.3 ALTO CONSUMO DA CAMADA DE CdS NO PROCESSO DE INTERDIFUSÃO

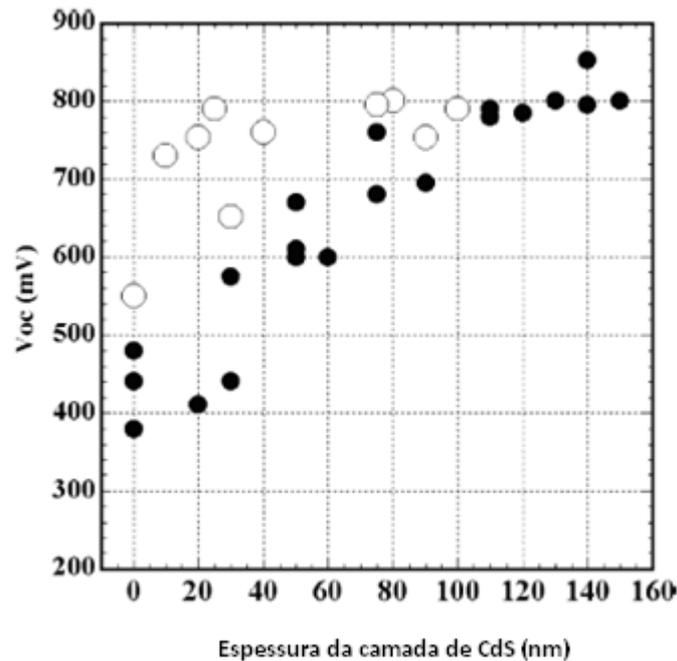
A espessura ideal da camada de CdS para a sua utilização em células solares de alta eficiência deve se situar entre 200 e 500 Å para minimizar as perdas por absorção de energia na região da banda (KAZMERSKI, 1997).

No entanto, a dificuldade associada à deposição de um filme tão fino e, ao mesmo tempo, livre de descontinuidades faz com que sejam utilizadas espessuras em torno de 1000 Å.

Na FIG. 4.3 pode ser observada a relação entre o valor do  $V_{oc}$  e a espessura da camada de CdS. Os pontos escuros correspondem a células de CdS/CdTe depositadas sobre um substrato de  $SnO_2$  e os pontos claros correspondem a células de CdS/CdTe que possuem uma camada “buffer” (TCO de alta resistividade) entre o  $SnO_2$  e o CdS. Para pequenas espessuras da camada de CdS, o valor do  $V_{oc}$  é baixo, provavelmente devido a perdas associadas a descontinuidades existentes na camada, porém, à medida que a espessura da camada de CdS aumenta, o valor de  $V_{oc}$  também aumenta. Isto mostra que principalmente nas células que não possuem camada “buffer” entre a camada de  $SnO_2$  e a camada de CdS (como as produzidas no IME) os efeitos da interdifusão são extremamente deletérios.

Assim, não é desejável uma alta interdifusão entre as camadas, pois, devido à pequena espessura do CdS, toda a camada de CdS poderia ser consumida. Com isso, é de fundamental importância que a espessura da camada de CdS possa ser conhecida e controlada, uma vez que ela atua diretamente no  $V_{oc}$  da célula.

Além disso, o consumo não uniforme da camada de CdS gera um aumento em  $J_0$ , o que diminui o valor do  $V_{oc}$  (McCANDLESS E DOBSON, 2004). Isto ocorre porque começam a aparecer descontinuidades na camada de CdS que darão origem a junções em paralelo entre as camadas de CdTe e TCO.



**FIG. 4.3** Variação do  $V_{oc}$  com a espessura da camada de CdS. Pontos brancos se referem às células que continham uma camada buffer entre o CdS e o TCO e os pretos se referem às células que não possuíam a camada buffer (McCANDLESS e DOBSON, 2004).

#### 4.4 VARIAÇÃO DA RESPOSTA ESPECTRAL

A resposta espectral da célula (SR) é obtida através do gráfico da eficiência quântica (QE) em função do comprimento de onda e, como citado no CAPÍTULO 2, avalia o número de fótons incidentes que são efetivamente convertidos em cargas elétricas coletadas.

A incorporação do CdS no CdTe estende a resposta espectral para maiores comprimentos de onda na região do vermelho, visto que a banda proibida da liga diminui. O mesmo ocorre com a interdifusão do CdTe no interior do CdS, a qual também acarreta um decréscimo da energia de banda proibida da liga para composições  $x < 0,2$ . Assim, o corte na resposta espectral na região do azul é deslocado para maiores comprimentos de onda, reduzindo, dessa forma, a janela de transmissão e, conseqüentemente, o número de fótons que poderão ser absorvidos na camada de CdTe.

A variação da energia de banda proibida com a estequiometria é dada pela EQ. 4.4 (DUROSE *et al.*, 1999, NAKAMURA *et al.*, 2003).

$$E_{g(alloy)} = kx^2 + (E_{g(CdS)} - E_{g(CdTe)} - k)x + E_{g(CdTe)} \quad (4.4)$$

em que  $x$  é a fração de CdS contida no CdTe e  $k$  é um parâmetro empírico, que depende das condições de deposição das camadas. Sabe-se, no entanto, que este parâmetro assume valores próximos a 1,8 (LANE, 2006). A equação acima dá origem a uma parábola ou “curva em arco” (bowing equation), como é chamada por diversos autores.

Do ponto de vista teórico, a redução da energia de banda proibida do material absorvedor resulta em uma diminuição do  $V_{oc}$  e um aumento do  $J_{sc}$  das células. Por outro lado, a redução dos estados interfaciais melhora o  $V_{oc}$  e diminui a corrente de saturação do diodo das células. Assim, o controle da interdifusão é fundamental para o aumento da eficiência, uma vez que está diretamente associado aos parâmetros fundamentais das células (JENSEN *et al.*, 1996).

Os primeiros estudos realizados sobre o sistema CdS-CdTe não conseguiram produzir cristais mistos para uma grande gama de composições, concluindo que existe uma grande lacuna na miscibilidade do sistema pseudobinário CdS-CdTe, que pode ser observada nas FIG. 3.2. Com isso, muitos autores (AL-SHAKARCHI, 2001) têm medido a energia de banda proibida da liga  $CdS_xTe_{1-x}$ , geralmente estudando um pequeno número de amostras com diferentes valores de composição. Comumente, isto é conseguido através da co-evaporação das fontes de CdS e CdTe (GORDILLO *et al.*, 2003), e não da deposição das camadas de CdS e CdTe, o que pode gerar resultados diferentes daqueles que seriam encontrados para o caso das células solares. Além disso, para uma completa avaliação desta variação, é necessária a utilização de temperaturas muito superiores àquelas utilizadas na fabricação das células de CdS/CdTe.

Um dos trabalhos mais importantes no estudo da interdifusão do sistema CdS-CdTe é o de OHATA *et al.* (1973), no qual uma ampla gama de composições da liga na forma volumétrica foi estudada. Neste trabalho, foi observada a mudança na estrutura cúbica da liga para a estrutura hexagonal para valores de fração molar de enxofre próximos a 0,2. Contudo, AL-ANI *et al.* (1993) mostraram que existe uma

grande discrepância entre os valores observados para o material volumétrico e para o caso de filmes finos. Além disso, diversos trabalhos têm mostrado que estes valores estão intimamente ligados às condições de processamento das amostras (MURALI *et al.*, 2009). Desta forma, o estudo da formação da liga  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  situa-se no levantamento de tais dados para os mais diferentes parâmetros e técnicas de deposição.

A determinação teórica da variação da energia de banda proibida desta liga pode ser feita utilizando as EQs. 4.5 (ADACHI, 2009), representadas na FIG. 4.4. De acordo com o diagrama de fases da FIG. 3.2, na faixa de temperatura normalmente utilizada para a fabricação de células solares, a liga  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  tem estrutura do tipo blenda de zinco para baixas concentrações de enxofre e wurzita para altas composições de enxofre. Estas regiões são separadas por uma lacuna na miscibilidade onde ambas as fases existem. Este comportamento se reflete na variação da energia de banda proibida do material com a introdução de enxofre.

Na região onde a liga  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  possui estrutura blenda de zinco, a energia de banda proibida da liga pode ser determinada pela EQ. 4.5a e na região onde a liga possui estrutura wurzita, a energia de banda proibida deve ser determinada pela EQ. 4.5b.

$$\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x} \quad 1,51 - 0,85x + 1,8 x^2 \quad \text{zb } (0 \leq x \leq 1). \quad (4.5a)$$

$$1,56 - 0,859x + 1,8 x^2 \quad \text{w } (0 \leq x \leq 1). \quad (4.5b)$$

A transição cúbica-hexagonal que o CdTe pode experimentar com a introdução de enxofre na rede é apontada como a causa para a existência de um ponto de mínimo no gráfico da variação da energia de banda proibida do CdTe com a introdução de enxofre, conforme mostra a FIG. 4.4.

A FIG. 4.5 (McCANDLESS, 2003) compara os valores de banda proibida da liga obtidos por diversos autores, além de mostrar as curvas em arco obtidas por McCANDLESS (2003) e OHATA (1973). Observa-se que em todos os casos uma função quadrática pode ser ajustada aos pontos experimentais, de onde pode-se concluir que, de fato, existe uma concentração para a qual ocorre uma mudança no comportamento da função. Os filmes de  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  mostrados na FIG. 4.5 foram crescidos por PVD a partir de uma fonte única de  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  ou uma mistura de CdTe

e CdS em pó, ou a partir de fontes separadas de CdTe e CdS. Em cada caso o  $E_g$  foi determinado por espectrofotometria óptica (LANE, 2006).

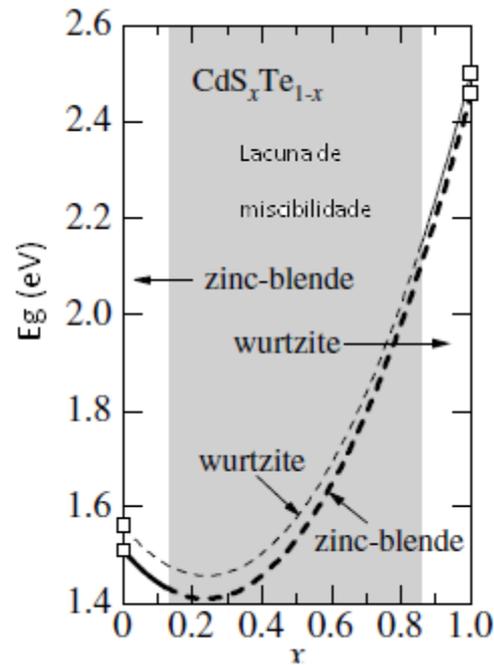


FIG. 4.4 Variação da energia de banda proibida com a composição para a liga  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  (ADACHI, 2009).

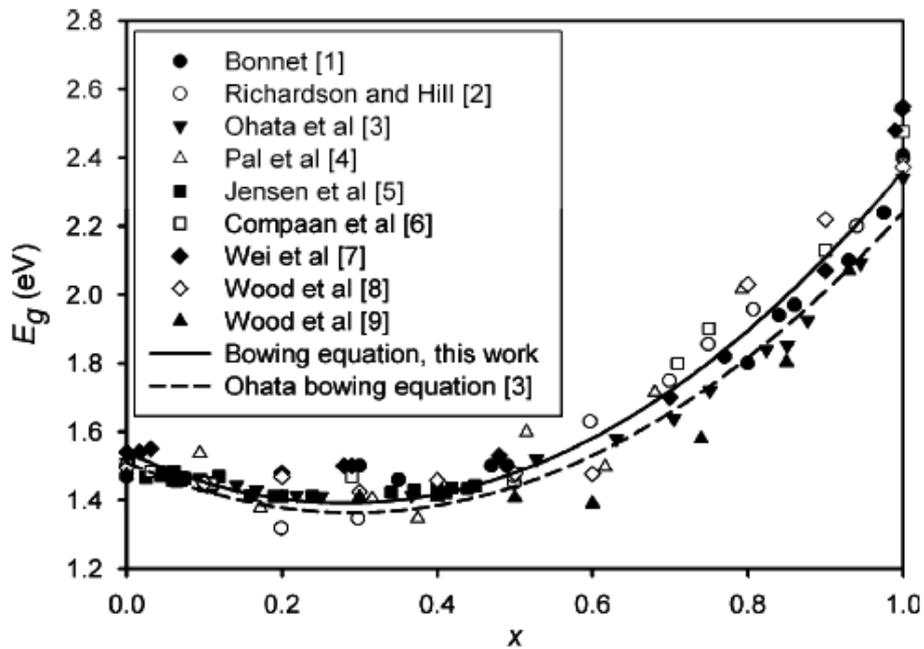


FIG. 4.5 Energia de banda proibida de filmes finos de  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  crescidos por PVD em função da composição encontrada por diversos autores (McCANDLESS *et al.*, 2003).

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

Atualmente, para a produção de células de CdS/CdTe no Laboratório de Filmes Finos do IME (LFF-IME), têm sido utilizados substratos de borossilicato recobertos com filmes de SnO<sub>2</sub>:F produzidos no National Renewable Energy Laboratory (NREL), ou recobertos com filmes de ITO depositados por pulverização catódica no próprio laboratório. A deposição das camadas de CdS e CdTe e o tratamento térmico da camada de CdTe em presença de vapor de CdCl<sub>2</sub> são realizados em um equipamento de sublimação em espaço reduzido (CSS). Após isto é realizado um ataque NP e deposita-se um contato traseiro que pode ser de ouro (Au), depositado por evaporação resistiva (CRUZ *et al.*, 2006) ou de pasta de grafite dopado com CuTe (PINHEIRO, 2010). Desta forma, a estrutura das células é vidro borossilicato/TCO/CdS/CdTe/contato traseiro. O detalhamento das camadas/etapas é feito a seguir.

### 5.1 DEPOSIÇÃO DAS FONTES DE SUBLIMAÇÃO

Antes da deposição das camadas que compõem a célula solar é necessária a obtenção das fontes de material. Estas fontes foram fabricadas na forma de pastilhas sinterizadas, a partir do CdS e do CdTe em pó. Foram separados aproximadamente 25 gramas de pó dos materiais, CdS ou CdTe, os quais foram submetidos a peneiramento. Posteriormente, foi feita uma solução constituída de 50 ml de água destilada e 0,5ml de um ligante chamado propilenoglicol. Esta solução foi gotejada sobre o pó peneirado, obtendo-se uma pasta. Em seguida, esta pasta foi levada à placa quente, onde permanecia durante 1 hora, com o intuito de evaporar o ligante. Depois de uma hora, este material era colocado sobre uma placa petri e levado à estufa para secar, durante um período de 24 horas. O material resultante, na forma de pó, foi colocado numa matriz quadrada, com dimensões internas de 5 x 5 cm<sup>2</sup>, na quantidade suficiente para produzir uma pastilha de 3 mm

de espessura. Após a prensagem, a pastilha de CdS ou CdTe foi colocada num forno numa temperatura de 250 °C durante 60 minutos. Por fim, a placa de CdS ou CdTe foi posicionada no sistema CSS para a sinterização em uma atmosfera de Ar, durante 30 minutos a 750 °C para o CdS e 650°C para o CdTe.

## 5.2 PROCEDIMENTO DE LIMPEZA DOS SUBSTRATOS DE VIDRO/TCO

Antes do início das deposições, os substratos borossilicato/TCO passaram por um procedimento de limpeza que consistiu em:

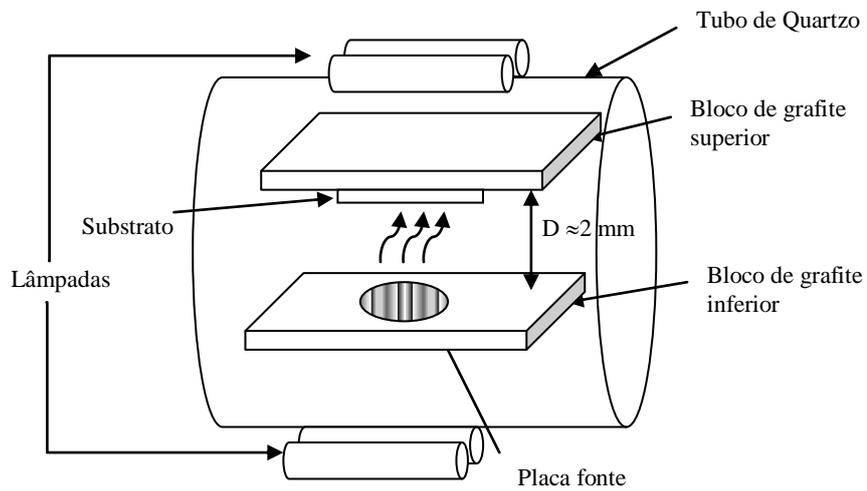
- a) colocá-los em solução de cerca de 2% de detergente neutro;
- b) aquecê-los até à fervura da solução;
- c) submetê-los à agitação ultrasônica na própria solução por 10 min;
- d) lavá-los três vezes por imersão em água destilada;
- e) colocá-los em água destilada fervente por 5 min;
- f) secá-los em estufa sob luz infravermelha.

## 5.3 DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE CdS E CdTe E TRATAMENTO TÉRMICO COM CdCl<sub>2</sub>

A deposição dos filmes e o tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub> foram realizados no interior de um sistema CSS (FIG. 5.1), que utiliza dois blocos de grafite, separados por uma distância de 2 mm por um espaçador de quartzo. Nestas deposições, a fonte, cuja preparação foi descrita na seção 5.1, e o substrato são colocados sobre cada bloco de grafite, tal como esquematizado na FIG. 5.2. O aquecimento é feito por lâmpadas halógenas e a temperatura é monitorada por termopares inseridos no interior dos blocos. A seguir, são citados os parâmetros de controle das etapas de deposição/tratamento, com valores baseados em trabalhos anteriores realizados no laboratório (FERNANDES, 2009).



**FIG. 5.1 Sistema CSS utilizado nas deposições e nos tratamentos térmicos das amostras.**



**FIG. 5.2 Esquema do interior do reator no equipamento CSS.**

Foram depositadas três séries de amostras. Foram chamadas de amostras da série 1, as amostras fabricadas no IME com espessura reduzida da camada de CdTe. As amostras da série 2 e da série 3, foram fabricadas no IME e no NREL, respectivamente, e possuíam espessuras adequadas para a fabricação de células solares.

### 5.3.1 DEPOSIÇÃO DE AMOSTRAS COM ESPESSURA REDUZIDA DA CAMADA DE CdTe (SÉRIE 1)

As amostras da série 1 foram produzidas com o objetivo de realizar análises que exigiam uma espessura reduzida da camada de CdTe, tais como espectroscopia óptica, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS) e difração de raios x (DRX), utilizando a técnica de incidência rasante.

Nesta parte do trabalho, foram utilizados substratos de vidro borossilicato recobertos com ITO. Os filmes de ITO foram depositados por pulverização catódica, com espessura de aproximadamente 300 nm e resistência de folha de 39,7  $\Omega/\square$  de acordo com o procedimento descrito em VIEIRA *et al.* (2011). Desta forma, as amostras da série 1 possuíram a configuração vidro/ITO/CdS/CdTe.

#### i) Deposição da camada de CdS

A deposição da camada de CdS era iniciada com as temperaturas de ambos os blocos sendo elevadas com uma taxa de 60 °C/min até a temperatura de 300 °C. O conjunto foi mantido nesta temperatura durante 5 min. Durante este tempo, era realizada a purificação do sistema por 1 min com 10 Torr de argônio (Ar). Com a pressão mantida em 10 Torr, as temperaturas da fonte ( $T_f$ ) e do substrato ( $T_s$ ) eram elevadas até 700 °C e 540 °C, respectivamente, com taxas de 27 °C/min e 16 °C/min, respectivamente. Ao alcançar estas temperaturas a deposição era considerada iniciada, através da redução da pressão para 1 Torr, permanecendo assim durante os 90 s de deposição. Os parâmetros desta deposição encontram-se sumarizados na TAB. 5.1.

ii) Deposição da camada de CdTe

A deposição da camada de CdTe foi iniciada com a temperatura de ambos os blocos sendo elevadas a uma taxa de 60 °C/min até a temperatura de 300 °C. O conjunto foi mantido durante 5 min nesta temperatura. Neste intervalo, foi realizada uma purificação do sistema por 1 min com 10 Torr de argônio. Com a pressão em 10 Torr, as temperaturas  $T_f$  e  $T_s$  foram elevadas até 610 e 580 °C, respectivamente (TAB. 5.1), com taxas de 21 °C/min e 19 °C/min, respectivamente. A pressão (P) foi então ajustada no valor desejado (12 Torr), permanecendo assim até o término da deposição. O tempo total de deposição foi 90 s. A espessura da camada de CdTe depositada com estes parâmetros foi de aproximadamente 600 nm.

**TAB. 5.1 Parâmetros de deposição das camadas de CdS e CdTe (série 1)**

Deposição	$T_f$ (°C)	$T_s$ (°C)	t (s)	P (Torr)
CdS	700	540	90	1
CdTe	610	580	90	12

iii) Tratamento da camada de CdTe

O tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub> nas amostras vidro/ITO/CdS/CdTe foi realizado no sistema CSS. A fonte de CdCl<sub>2</sub> utilizada foi CdCl<sub>2</sub> anidro, na forma de grãos (10 mesh), da empresa Sigma-Aldrich, com pureza 99,999%. Nestes tratamentos térmicos, o substrato vidro/ITO/CdS/CdTe e a fonte tiveram suas temperaturas elevadas de forma gradual durante 10 min, até a temperatura desejada conforme o exposto na TAB. 5.2. A atmosfera utilizada em todos os tratamentos foi 50 Torr de Ar. Os parâmetros de tratamento foram escolhidos com base em trabalhos anteriores realizados no LFF-IME (PANETTO, 2009; FERNANDES, 2009). Como pode ser observado na TAB. 5.2, a temperatura da fonte foi posta igual à temperatura do substrato, de modo a evitar a deposição de CdCl<sub>2</sub> sobre a superfície das amostras. Estes tratamentos térmicos foram realizados em temperaturas maiores que 400 °C pois abaixo desta temperatura o tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub> na camada de CdTe não tem se mostrado efetivo. Chamaremos de NT a amostra que não sofreu tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub>. As demais amostras que foram

tratadas com  $\text{CdCl}_2$  foram designadas com a sigla TT (tratamento térmico) seguidas da temperatura de tratamento utilizada.

**TAB. 5.2 Parâmetros de tratamento térmico das amostras de vidro/ITO/CdS/CdTe (série 1)**

Amostra	$T_f$ (°C)	$T_s$ (°C)	t (min)	P (Torr)
NT	-	-	-	-
TT400	400	400	5	50
TT415	415	415	5	50

### 5.3.2 DEPOSIÇÃO DE AMOSTRAS COM ESPESSURA DA CAMADA DE CdTe IDEAL PARA A FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES (AMOSTRAS DAS SÉRIES 2 E 3)

Nesta parte do trabalho, foram fabricadas amostras no LFF-IME (série 2) e no NREL (série 3). Nestas séries, as espessuras da camada de CdTe foram maiores que a da série 1, com o objetivo de se produzir células solares. O procedimento de fabricação destas amostras será descrito a seguir.

#### 5.3.2.1. AMOSTRAS DA SÉRIE 2

Nesta parte do trabalho, foram utilizados substratos de vidro borossilicato recobertos com  $\text{SnO}_2\text{:F/SnO}_2$ , fornecidos pelo NREL. Desta forma, estas amostras possuíam a configuração vidro/ $\text{SnO}_2\text{:F/SnO}_2$ /CdS/CdTe. Ambas as camadas de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  e de  $\text{SnO}_2$  foram depositadas por deposição química a vapor sobre substratos de vidro borossilicato. A espessura das camadas foi de 450 e 150 nm, respectivamente. Durante a deposição, os substratos foram mantidos à temperatura

de 550 °C e foram utilizados como precursores tetra-methyl-tin e como gás de arraste o freon.

i) Deposição das camadas de CdS

Os procedimentos e os parâmetros adotados na fabricação desta camada foram os mesmos utilizados para as amostras da série 1.

ii) Deposição da camada de CdTe

Os procedimentos adotados na fabricação desta camada foram similares àqueles utilizados para as amostras da série 1. Contudo, com o objetivo de se obter uma espessura maior da camada de CdTe, o tempo de deposição foi aumentado para 120 s, a pressão residual de Ar durante a deposição foi reduzida para 5 Torr e a diferença de temperatura entre a fonte e o substrato foi aumentada, conforme mostra a TAB. 5.3. A espessura da camada de CdTe depositada com estes parâmetros foi 7µm.

**TAB. 5.3 Parâmetros de deposição das camadas de CdS e CdTe (série 2)**

Deposição	Tf (°C)	Ts (°C)	t (s)	P (Torr)
CdS	700	540	90	1
CdTe	640	580	120	5

iii) Tratamento da camada de CdTe

No tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub> das amostras de vidro/SnO<sub>2</sub>:F/SnO<sub>2</sub>/CdTe desta série foi utilizado o mesmo procedimento adotado para a série 1, no entanto, a faixa de temperatura utilizada nestes tratamentos foi maior que a da série 1, conforme pode ser observado na TAB. 5.4. Também é possível observar na TAB. 5.4, uma amostra de CdTe que passou por um recozimento de 5 minutos na temperatura de 415 °C, na ausência de CdCl<sub>2</sub>.

**TAB. 5.4 Parâmetros de tratamento térmico das amostras de vidro/SnO<sub>2</sub>:F/SnO<sub>2</sub>/CdS/CdTe (Série 2)**

Amostra	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>s</sub> (°C)	t (min)	P (Torr)
NT	-	-	-	-
Recozida	415	415	5	50
TT400	400	400	5	50
TT410	410	410	5	50
TT415	415	415	5	50
TT420	420	420	5	50
TT430	430	430	5	50

### 5.3.2.2 AMOSTRAS DA SÉRIE 3

Nesta parte do trabalho, foram utilizadas amostras fornecidas pelo NREL. Estas amostras possuíam a configuração vidro/SnO<sub>2</sub>:F/SnO<sub>2</sub>/CdS/CdTe. As camadas de SnO<sub>2</sub>:F e SnO<sub>2</sub> foram crescidas tal como descrito na seção 5.3.2.1. A camada de CdS foi depositada por pulverização catódica, em um ambiente de 15 mTorr, à temperatura ambiente, com potência de 50 W. A espessura desta camada foi de aproximadamente 300 nm. Após isto, realizou-se a deposição da camada de CdTe em um sistema CSS, em um ambiente que consistia de 16 Torr de He. Nesta deposição, a temperatura do substrato foi 550 °C e a da fonte foi 660 °C. O tempo total de deposição foi de 1 min, e resultou em filmes com espessura de 4,5 µm. Os filmes de CdTe foram então tratados em presença de vapor de CdCl<sub>2</sub> em um ambiente de 50 Torr de He a diferentes temperaturas, como mostra a TAB. 5.5. Uma amostra de CdTe que passou por um recozimento de 5 minutos, na ausência de CdCl<sub>2</sub>, na temperatura de 415 °C, também é mostrada na TAB. 5.5.

**TAB. 5.5 Parâmetros de tratamento térmico das amostras de vidro/SnO<sub>2</sub>:F/SnO<sub>2</sub>/CdS/CdTe (Série 3)**

Amostra	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>s</sub> (°C)	t (min)	P (Torr)
NT	-	-	-	-
Recozida	415	415	5	50
TT400	400	400	5	50
TT410	410	410	5	50
TT415	415	415	5	50
TT420	420	420	5	50
TT425	425	425	5	50

#### 5.4 FABRICAÇÃO DOS CONTATOS DAS CÉLULAS DE CdS/CdTe

##### 5.4.1 ATAQUE NP

Após o tratamento com CdCl<sub>2</sub>, as células de CdS/CdTe foram mergulhadas em água aquecida para remoção do resíduo de CdCl<sub>2</sub> e, em seguida, secas com ar comprimido. Após isto, foi realizado o ataque NP. Este ataque consiste na imersão das amostras em uma solução de água deionizada:ácido nítrico:ácido fosfórico (na razão em volume de 29:1:71), por cerca de aproximadamente 40 s, tempo necessário para o desprendimento de bolhas de NO e NO<sub>2</sub> das amostras. Após lavagem em água deionizada, as amostras foram secas com ar comprimido.

##### 5.4.2 DEPOSIÇÃO DO CONTATO TRASEIRO

Como até o presente trabalho ainda não se tinha uma investigação mais detalhada sobre qual seria o melhor contato traseiro para as células fabricadas no LFF-IME, dois tipos de contato foram utilizados: pasta de grafite e ouro.

- Contato à base de pasta de grafite dopada com CuTe (0,5% em massa)

Para este contato, utilizou-se como referência o procedimento adotado por Pinheiro (2010). Inicialmente, delimitavam-se com uma fita de poliimida (kapton) pequenas áreas da superfície das amostras. Feito isto, a pasta de grafite dopada com CuTe era espalhada com o auxílio de um pincel sobre a área delimitada. As amostras eram então levadas para uma placa-quente para um recozimento a 200 °C por 20 min. Depois do resfriamento, aplicava-se a cola-prata com pincel e, então, as amostras eram secas a 100 °C por 20 min.

- Contato de Au

Para este contato, foram feitas deposições de Au (200-300 nm) por evaporação resistiva. Este procedimento é mais caro e demorado que o anterior em virtude da técnica de deposição utilizada. No entanto, possui como vantagem a obtenção de uma camada uniforme do contato traseiro da célula.

## 5.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

### 5.5.1 MEDIDAS DE ESPESSURA

As espessuras dos filmes de CdS e CdTe foram obtidas no perfilômetro DEKTAK 150 da Veeco, pertencente ao LFF-IME. A importância destes dados reside no fato de que os parâmetros de uma célula solar são extremamente dependentes da espessura das camadas depositadas.

### 5.5.2 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

Fotoespectroscopia foi utilizada para avaliar alterações na energia de banda proibida dos filmes com o aumento da temperatura de tratamento térmico das

amostras com CdCl<sub>2</sub>. Estas análises foram realizadas em um espectrofotômetro, modelo Cary 5000, da Varian, pertencente ao LFF-IME.

A partir da constatação de que os percentuais de refletância dos filmes eram muito pequenos, pôde-se obter o coeficiente de absorção das amostras a partir do espectro de transmitância das mesmas, de acordo com a expressão (KHALLAF *et al.*, 2007):

$$\alpha = -\frac{1}{l} \ln T \quad (5.1)$$

onde T é a transmitância de um filme de espessura l. Para a obtenção do valor da energia de banda proibida do material (E<sub>g</sub>), utilizou-se a expressão (HIE *et al.*, 2006):

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (5.2)$$

onde C é uma constante. A partir da extrapolação da parte linear do gráfico (α)<sup>2</sup> vs. hν (energia do fóton incidente) ou (α)<sup>2</sup> vs. (αhν)<sup>2</sup> pode-se obter a energia de banda proibida dos filmes de CdTe.

O equipamento utilizado para a caracterização óptica desta camada foi um espectrofotômetro de feixe duplo, que utiliza a razão entre as intensidades de um feixe que passa pelo conjunto Vidro/TCO/CdS e de um outro feixe que atravessa o conjunto composto por Vidro/TCO (referência), possibilitando desta forma a extração das propriedades ópticas da camada de CdS. Contudo, pequenas diferenças existentes na espessura dos TCOs usados na amostra e na referência introduziram erros nas medidas. Optou-se então por caracterizar o conjunto Vidro/TCO/CdS, operando o equipamento em um modo de feixe simples, onde não é necessária a utilização de uma referência. O mesmo procedimento foi adotado para a caracterização óptica das amostras após a deposição da camada de CdTe e do tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub>, nos quais o equipamento foi operado em um modo de feixe simples, que atravessava o conjunto Vidro/TCO/CdS/CdTe.

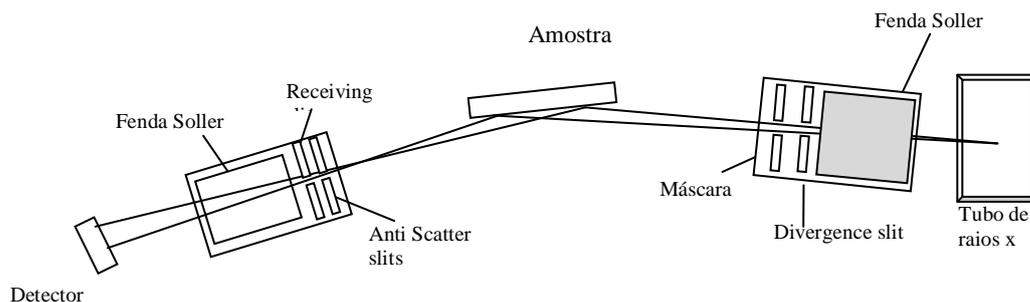
### 5.5.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Análises de difração de raios x (DRX) foram realizadas no laboratório de difração de raios x do IME, com o intuito de verificar mudanças microestruturais na camada de CdTe em virtude do tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub>, estudar a presença de deformação no interior dos filmes e identificar a ocorrência de interdifusão entre as camadas de CdS e CdTe.

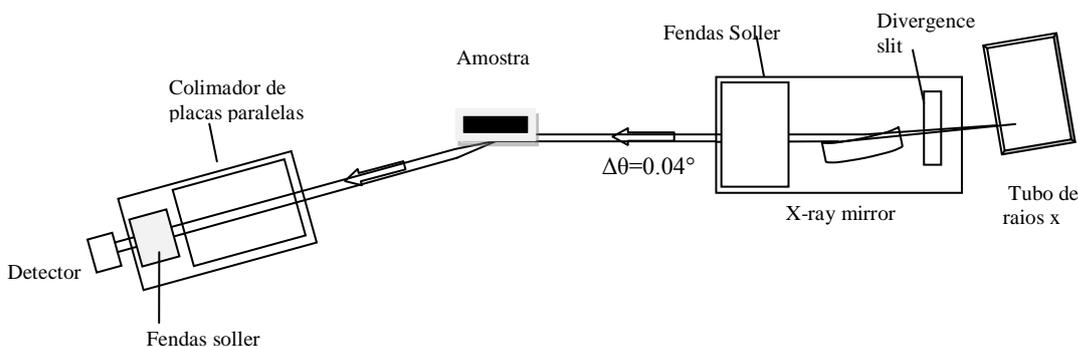
A difração de raios x dos filmes das séries 2 e 3 foi feita utilizando a radiação  $k_{\alpha}$  do Cu (1,5406 Å), em um equipamento da marca Phillips (FIG. 5.3), com tempo de permanência de 1 s em cada passo de 0,02°, na faixa de 20 a 120°. Nas amostras da série 1, devido à pequena espessura dos filmes de CdTe, utilizou-se a técnica de incidência rasante (GIXRD), que foi realizada em um equipamento da marca Panalytical (FIG. 5.4). Nestas análises, a radiação utilizada foi a do Co, com  $k_{\alpha} = 1,7890$  Å, sendo os ângulos de incidência utilizados nas análises iguais a 1°, 1,5° e 2°. O tempo de permanência dos raios x foi de 400 s em cada passo de 0,01°, na faixa de 26 a 29°, com o intuito de se avaliar mudanças de posição no pico (111) do CdTe. Escolheu-se apenas um plano para esta medida ao invés de se utilizar todo o difratograma pois, desta forma, é possível um tempo de permanência maior em cada passo, o que possibilita maior resolução das medidas. Para a utilização da técnica de incidência rasante, foi necessário o cálculo do ângulo crítico ( $\alpha_c$ ) do material, que corresponde ao ângulo abaixo do qual a reflexão interna ocorre. Isto foi obtido através da EQ. 5.3 (KRISHNA *et al*, 2004):

$$\alpha_c = \left(2,6 \times 10^{-6} \rho \lambda^2\right)^{1/2} \quad (5.3)$$

onde  $\rho$  é a densidade do CdTe em Kg/m<sup>3</sup> e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada em Angstroms. O valor do ângulo crítico obtido para esta análise, na qual foi utilizada como fonte de radiação o Co, foi 0,227°.



**FIG. 5.3** Esquema da geometria utilizada nas análises de DRX.



**FIG. 5.4** Esquema da geometria utilizada nas análises de GIXRD.

Para obtenção da profundidade de penetração dos raios x nestas amostras, utilizou-se a EQ. 5.4 (CULLITY, 1956):

$$e = \frac{3,45 \operatorname{sen}\theta}{\mu} \quad (5.4)$$

onde:  $e$  é a profundidade de penetração,  $\theta$  é o ângulo de incidência do feixe de raios x e  $\mu$  é o coeficiente de absorção linear do material para a radiação utilizada, no caso, cobalto ( $\mu = 2241 \text{ cm}^{-1}$ ). A EQ. 5.4 associa a profundidade da camada de

CdTe que está sendo analisada a partir da superfície para um determinado ângulo de incidência dos raios x.

Os resultados destas medidas foram analisados com a ajuda do software TOPAS (versão acadêmica), que utiliza o método de Rietveld no refinamento dos difratogramas das amostras. As principais equações utilizadas pelo programa TOPAS na interpretação dos resultados estão apresentadas no CAPÍTULO 10 deste trabalho.

O método de Rietveld tem como característica fundamental o ajuste a um difratograma de um padrão difratométrico, o que permite assim a obtenção de informações da estrutura cristalina dos materiais. O padrão difratométrico de um material cristalino pode ser entendido como um conjunto de picos individuais, cujas características, como altura, posição, largura, forma e área, são dependentes dos tipos de átomos e de suas posições no agrupamento atômico repetitivo que forma um cristal (OLIVEIRA, 2005). O modelo estrutural adaptado por Rietveld inclui vários destes parâmetros, tais como, parâmetros da estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais e parâmetros relacionados a intensidade. Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão difratométrico, o qual é comparado com o difratograma observado; a diferença entre ambos é então minimizada fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido, utilizando um processo de minimização baseado no método dos mínimos quadrados (refinamento estrutural).

Em um difratograma, a largura a meia altura de um pico é influenciada pelo tamanho dos cristalitos e pelas microdeformações presentes na amostra, além de uma contribuição instrumental, que advém das características do equipamento utilizado na medida (raio do goniômetro, perfil de emissão da fonte, largura das fendas etc). Assim, para a extração do tamanho de cristalito e das microdeformações, é necessária a extração desta contribuição instrumental. Isto é obtido através da coleta das informações do alinhamento do equipamento durante a medida de difração de raios x.

Neste alinhamento, o feixe de raios x que sai do tubo e o detector estão inicialmente em uma posição tal que toda radiação que sai do tubo incide diretamente no detector. Move-se a amostra até que esta intercepte o feixe (ajuste do eixo Z). Esta interceptação diminui a intensidade do sinal que chega no detector.

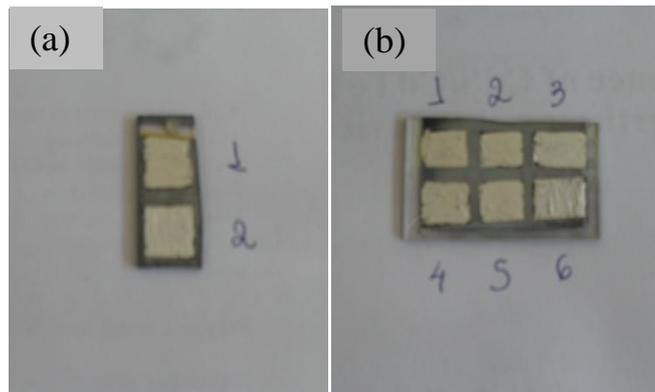
Porém, uma vez que as amostras são filmes finos, deve-se fazer com que o feixe incida dentro do filme e não somente na superfície do mesmo. Assim, localiza-se a posição em que a intensidade do feixe que chega ao detector seja igual à metade da intensidade que teríamos sem a amostra. Contudo, isto não garante que a amostra esteja paralela ao feixe, pois ela pode estar inclinada. Desta forma, procede-se ao alinhamento de  $\Omega$ . Neste alinhamento a amostra mantém a posição Z e se ajusta a inclinação da amostra até que se consiga o paralelismo junto ao feixe. Por último, realiza-se um novo ajuste de Z para refinar ainda mais a medida.

Após este alinhamento, para a aplicação adequada do método de Rietveld, foi utilizado como padrão o CdTe na forma de pó. A utilização deste padrão é adequada, pois o CdTe possui um elevado valor de tamanho de cristalito. Este pó passou por um recozimento de 30 min a uma temperatura igual à metade do valor da temperatura de fusão do CdTe (750 °C), com o objetivo de aliviar as tensões existentes no material em pó.

Após a realização da análise, foi fabricada uma ficha que continha os dados do equipamento, permitindo a extração da contribuição instrumental dos difratogramas das amostras.

#### 5.5.4 MICROSCOPIA ÓPTICA

Conforme mostrado na FIG. 5.5, as células produzidas no IME e no NREL foram subdivididas em pequenas regiões, cujas áreas foram medidas com o auxílio do microscópio ótico, marca ZEISS, modelo Stemi 2000-C, o qual, conectado a um computador, permitia o cálculo das áreas através do software Axio-Vision 4.4. Isto possibilitou a obtenção mais precisa da área em que o contato de fundo estava depositado, chamada de área ativa da célula, que é necessária para a obtenção correta dos parâmetros fotovoltaicos.



**FIG. 5.5** Células solares após a deposição do contato de fundo: (a) feitas no do IME (série 2); (b) feitas no NREL (série 3).

### 5.5.5 MEDIDAS DE EFICIÊNCIA QUÂNTICA

As medidas de eficiência quântica foram realizadas no LFF-IME em um sistema da marca PV Measurements, modelo QEx7. O sistema de medida utiliza uma lâmpada de xenônio para emissão de luz monocromática. Um refletor elipsoidal coleta o feixe de luz e o direciona na fenda de entrada do monocromador através de um “choper” mecânico, que modula a luz e fornece um sinal de referência para o processador de sinal digital. O monocromador seleciona comprimentos de onda de luz individuais de acordo com os comandos recebidos do computador. Para a calibração do sistema, um fotodiodo de referência é utilizado. O computador, rodando o software de medidas QE, controla o monocromador e um dispositivo que serve para aplicar um comprimento de onda específico no dispositivo sob teste. O sinal gerado pelo dispositivo é amplificado e, então, enviado ao processador de sinal digital que detecta o sinal que tem uma relação de fase específica com o sinal de referência do “choper”.

Esta medida fornece inúmeras informações sobre a coleção dos fótons nas células de CdS/CdTe, que já foram abordadas no CAPÍTULO 2. Além disso, permite a determinação do valor da banda proibida dos materiais. Para isto, foi utilizado neste trabalho a EQ. 2.6. O valor da energia de banda proibida das amostras foi obtido através da determinação do ponto onde o gráfico QE *versus*  $hc/\lambda$  encontra o eixo x.

### 5.5.6 MEDIDAS DE CONVERSÃO FOTOVOLTAICA

As curvas J-V foram obtidas utilizando-se uma fonte de corrente-tensão KEITHLEY modelo 2400, na qual, através da variação da tensão, obtém-se o valor da corrente para cada tensão aplicada. Ao fim de cada tensão varrida, o sistema envia as informações a um computador, que possui um software específico para tais medidas. Os parâmetros fotovoltaicos são então extraídos das curvas através deste software. Na calibração do equipamento para as condições AM1,5 foi utilizada uma célula padrão de GaAs.

### 5.5.7 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

Análises de XPS foram realizadas no NREL para investigar o processo de interdifusão entre as camadas de CdS e CdTe. Para isto, foram utilizadas as amostras da série 1, pois estas amostras possuíam espessura adequada para a realização destas análises ( $e \leq 1 \mu\text{m}$ ). Estas medidas foram realizadas em alto vácuo em um equipamento de fotoemissão PHI5600, que utilizava como radiação monocromática o Al  $K\alpha$ . A erosão das amostras para a obtenção de um perfil de concentração foi realizada utilizando um alvo de Ar.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 MEDIDAS DE ESPESSURA

As espessuras das camadas de CdS e CdTe são apresentadas na TAB. 6.1. As medidas foram realizadas em pelo menos quatro pontos em cada amostra de cada uma das séries. Observou-se nas amostras da série 2 e da série 3 uma uniformidade superior à das amostras da série 1. Isto se deve à dificuldade em se depositar uma camada de CdTe com espessura reduzida em virtude da alta taxa de deposição envolvida na técnica CSS. Os resultados apresentados para as medidas de espessura são na verdade um valor médio encontrado, pois observou-se variações de até 200 nm de espessura em algumas amostras.

**TAB. 6.1 Espessura das camadas depositadas**

Camada	Série 1 - IME	Série 2 - IME	Série 3 - NREL
CdS	450 nm	450 nm	300 nm
CdTe	600 nm	7 $\mu\text{m}$	4,5 $\mu\text{m}$

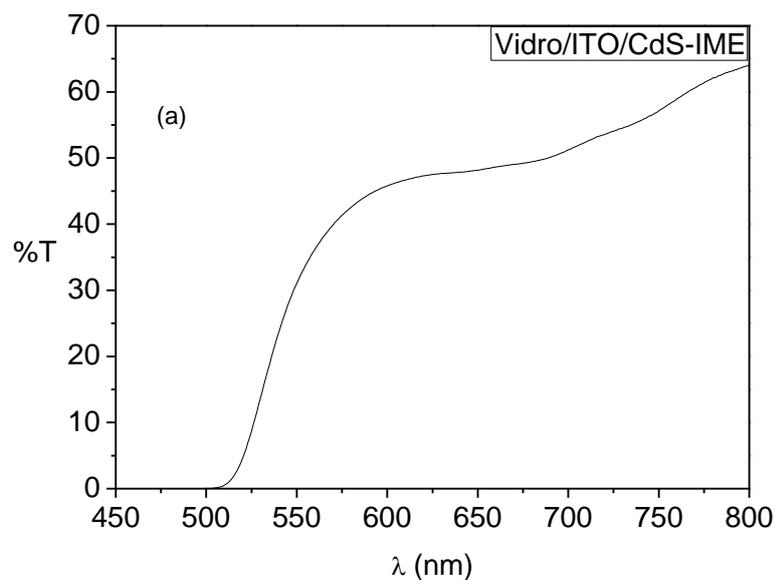
Como comentado no CAPÍTULO 2 a espessura ideal para a camada de CdS é 50 nm. Contudo, pode-se observar na TAB. 6.1 que em todas as séries a espessura da camada de CdS foi superior a este valor, com o objetivo de evitar o aparacimento de “buracos” na camada. Já a camada de CdTe da série 1 foi depositada com espessura inferior àquela considerada ideal para aplicações em células solares (aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ ), para permitir maior resolução da interface entre o CdS e o CdTe. Nas séries 2 e 3, que serão utilizadas na fabricação de células solares, a espessura da camada de CdTe foi superior à este valor com o objetivo de evitar buracos na camada de CdTe.

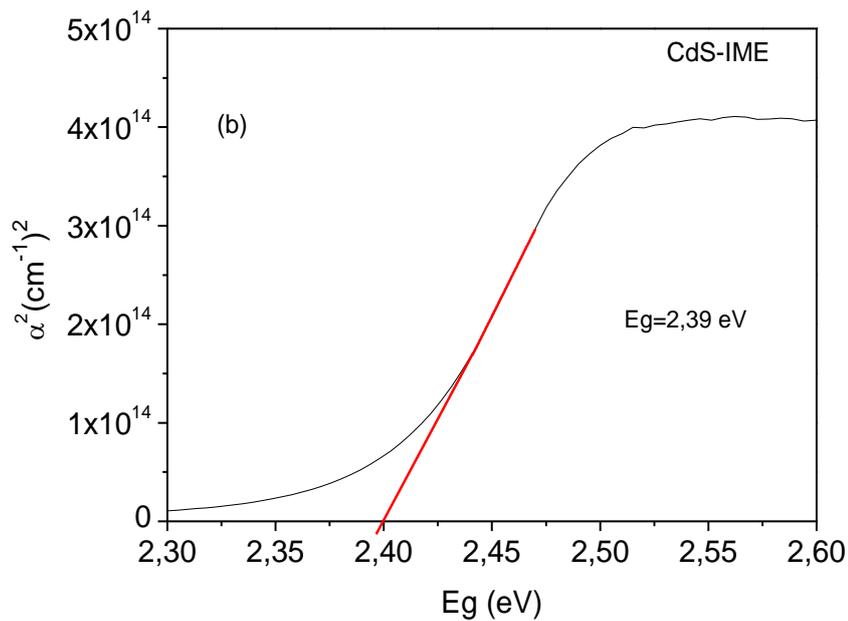
## 6.2 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

### 6.2.1 CAMADA DE CdS

A importância desta caracterização consiste no fato de que algumas propriedades das células de CdS/CdTe que serão avaliadas, tais como, resposta espectral e conversão fotovoltaica, dependem da qualidade da camada de janela destas células.

O gráfico da FIG. 6.1 mostra o espectro de transmitância do conjunto Vidro/ITO/CdS da série 1. Pode-se observar uma transmitância em torno de 50% para comprimentos de onda maiores que 520 nm. Este valor relativamente baixo deve-se à elevada espessura da camada de CdS depositada, da ordem de 450 nm. No entanto, cabe ressaltar que a camada de CdS foi depositada com esta espessura para evitar a ocorrência de buracos na camada, que é um dos fatores limitantes do  $V_{oc}$  das células solares de CdS/CdTe (FIG. 4.2). A partir do gráfico da FIG. 6.1a foi possível obter o valor da energia de banda proibida da camada de CdS, pelo método ilustrado na FIG. 6.1b. O valor encontrado foi  $(2,392 \pm 0,001)$  eV, próximo dos reportados na literatura (2,42 eV).

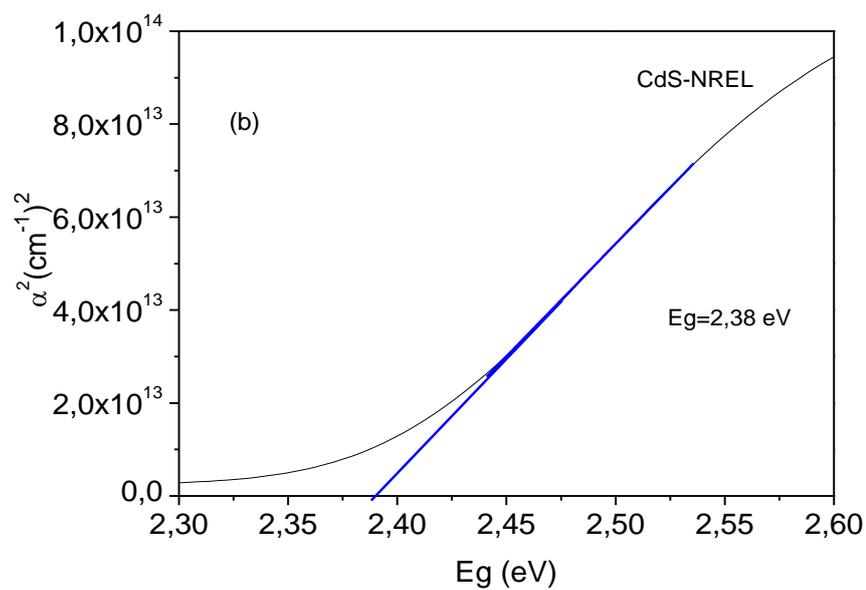
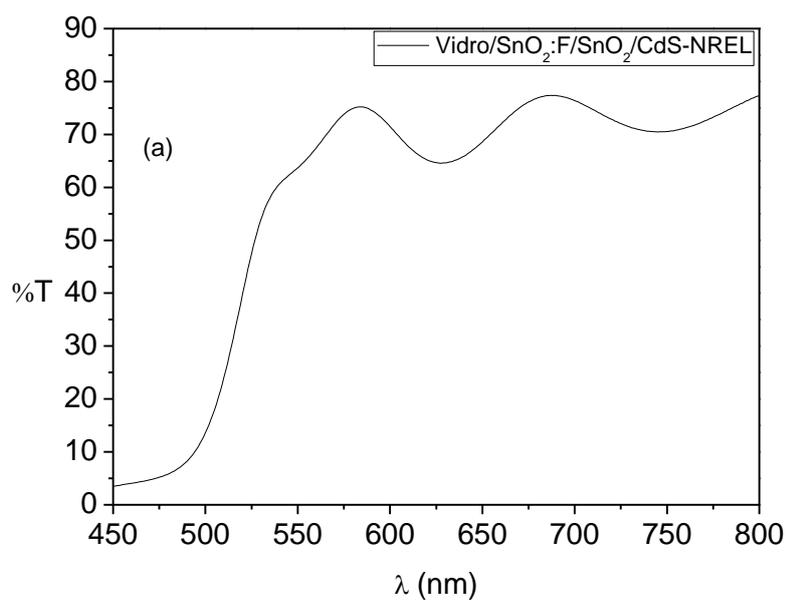




**FIG. 6.1 (a) Espectro de transmitância do conjunto Vidro/ITO/CdS e (b) determinação da energia de banda proibida do CdS (série 1).**

A FIG. 6.2a mostra o espectro de transmitância do conjunto Vidro/SnO<sub>2</sub>:F/SnO<sub>2</sub>/CdS da série 3, onde pode ser observada uma transmitância de aproximadamente 80% para comprimentos de onda superiores a 520 nm. Este valor superior de transmitância deve-se à espessura mais fina da camada de CdS da série 3 e/ou uma maior transmitância do substrato SnO<sub>2</sub>:F/SnO<sub>2</sub> quando comparada à do ITO. O gráfico onde se determinou o valor da energia de banda proibida destas amostras é mostrado na FIG. 6.2b. O valor encontrado foi (2,380±0,001) eV, um valor próximo ao valor da energia de banda proibida encontrado para a amostra de CdS da série 1, apesar de as técnicas de deposição das amostras de CdS da série 1 e da série 3 terem sido distintas, levando a filmes com diferentes microestruturas.

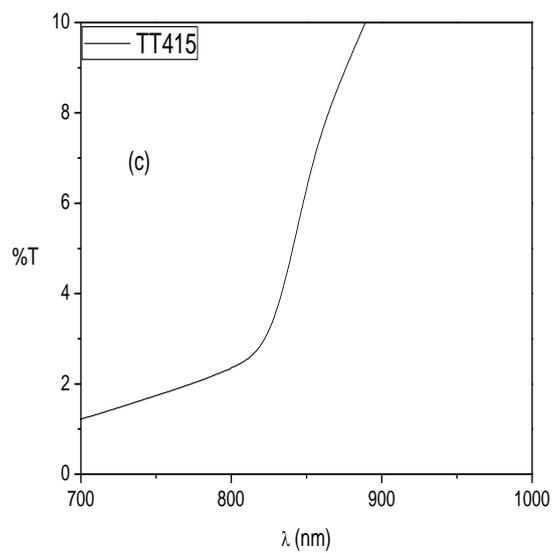
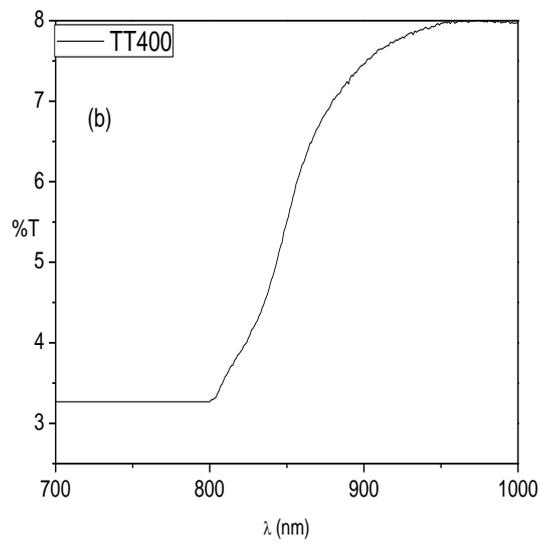
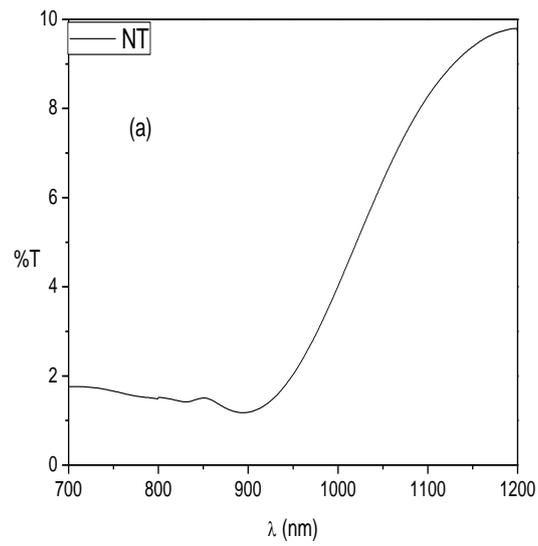
Estes resultados mostram que 40 a 60 % dos fótons que chegam na camada de CdS das células do IME (série 1) poderão contribuir para a fotocorrente em virtude do baixo valor de transmitância deste conjunto. Por outro lado, uma grande quantidade de fótons (aproximadamente 70 %) que chegam na camada de CdS das células do NREL (série 3) são capazes de atingir a camada de CdTe e contribuir para a fotocorrente.



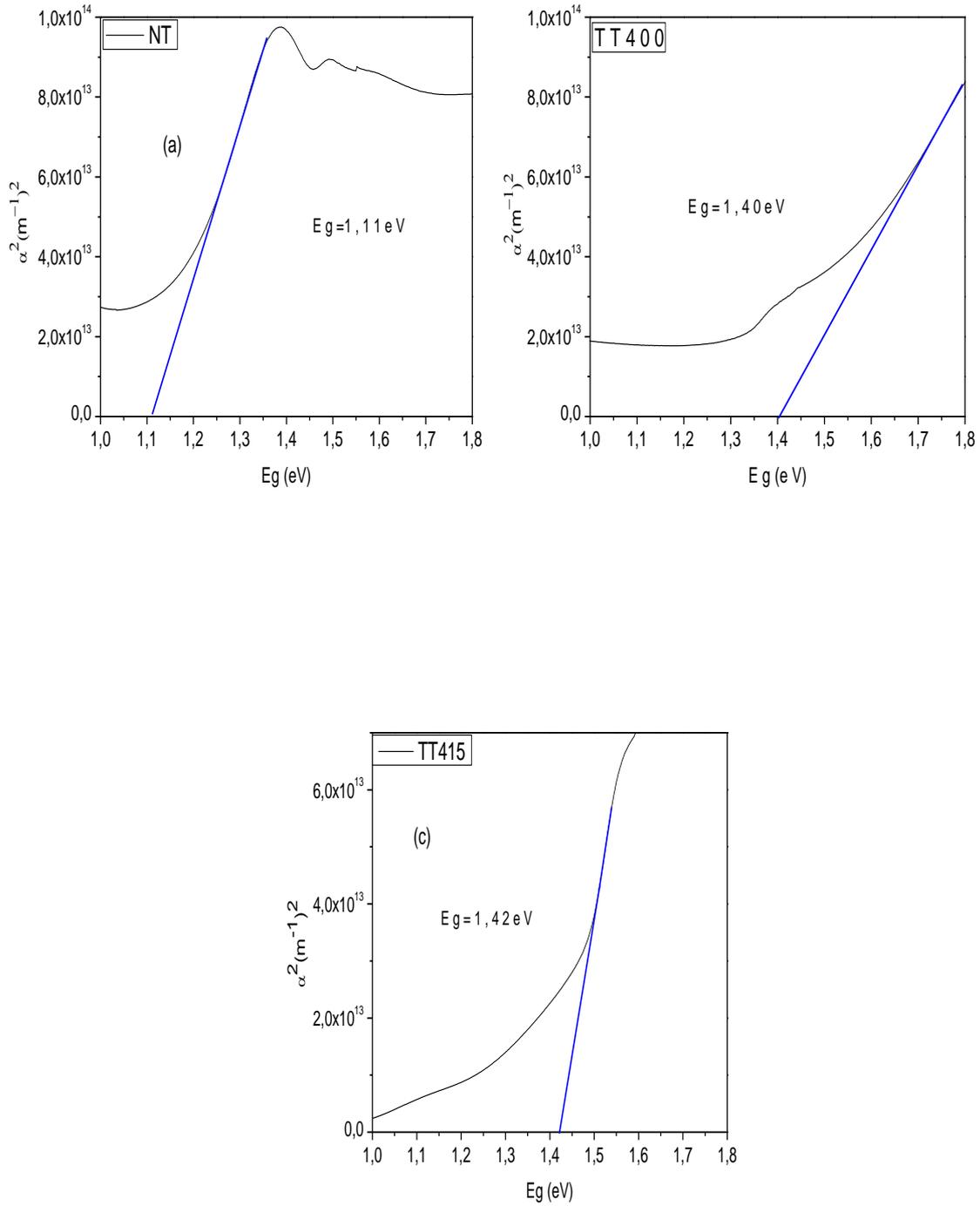
**FIG. 6.2 (a) Espectro de transmitância do conjunto Vidro/SnO<sub>2</sub>/CdS e (b) determinação da energia de banda proibida do CdS (série 3).**

## 6.2.2 CAMADA DE CdTe

Para estas análises, foram utilizadas as amostras de espessura reduzida (série 1). Os espectros de transmitância dos conjuntos vidro/ITO/CdS/CdTe, da amostra NT e das amostras tratadas termicamente com  $\text{CdCl}_2$  a 400 e 415 °C são apresentados na FIG. 6.3. A partir destes espectros de transmitância foi possível obter os gráficos da FIG. 6.4 que relacionam o coeficiente de absorção óptica com a energia  $h\nu$ . O valor da energia de banda proibida da amostra NT foi  $(1,113 \pm 0,003)$  eV. Este valor está muito distante do valor da banda proibida do material na forma volumétrica (1,5 eV), o que era esperado, visto que o CdTe como depositado é um material com uma alta densidade de defeitos (ROSE *et al.*, 1999). O tratamento térmico da amostra a 400 e 415 °C melhorou sensivelmente a qualidade das amostras, elevando o valor da banda proibida das amostras para  $(1,402 \pm 0,004)$  e  $(1,415 \pm 0,001)$  eV, respectivamente, um valor mais próximo ao da energia de banda proibida do CdTe na forma volumétrica. Este mesmo efeito foi anteriormente observado por MADHU *et al.* (2007) e VIGIL-GÁLAN *et al.* (2007), que atribuíram esta alteração ao fato do tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$  ser efetivo no crescimento de grão, no decréscimo da densidade de defeitos, e também na reestruturação destes defeitos, tornando-os menos ativos como centros de recombinação. Este efeito também pode ser observado na forma abrupta da inclinação da energia de banda proibida da amostra tratada a 415 °C, que também é um indicativo da redução de defeitos nos filmes.



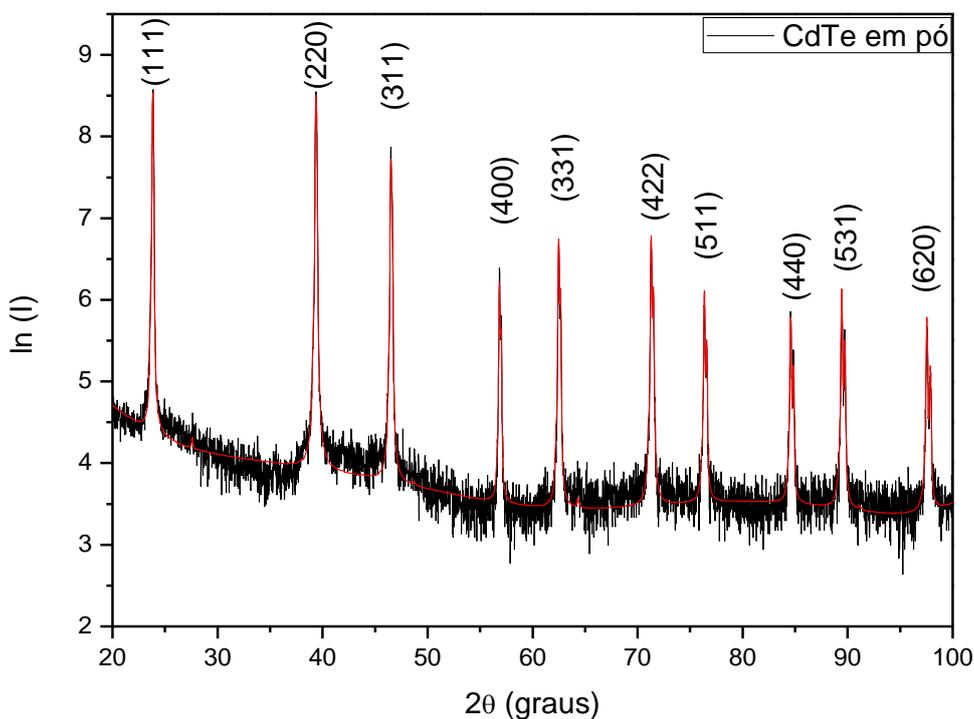
**FIG. 6.3** Transmitância dos filmes de CdTe da série 1: (a) NT, (b) TT400 e (c) TT415.



**FIG. 6.4** Determinação da energia de banda proibida dos filmes de CdTe (série 1): (a) NT, (b) TT400 e (c) TT415.

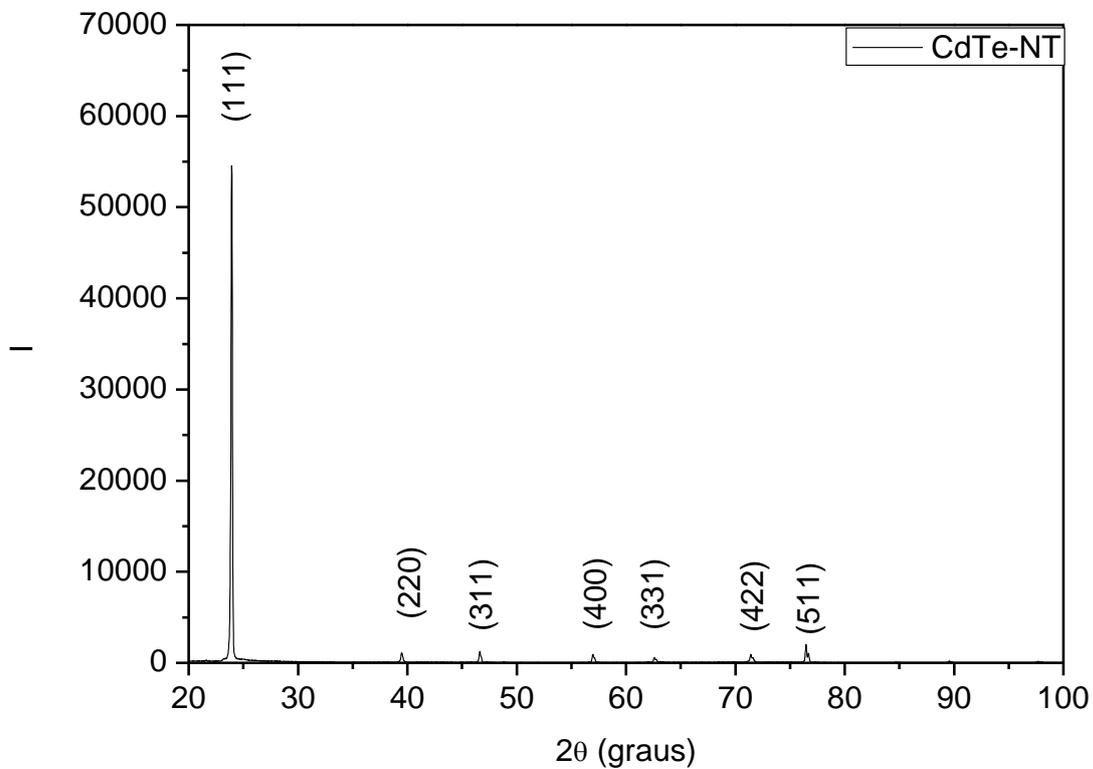
### 6.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

O difratograma do CdTe na forma de pó é apresentado na FIG. 6.5. Mesmo após o recozimento da amostra em pó, o difratograma apresentou uma relação de intensidades entre picos um pouco diferente da observada na respectiva ficha JCPDS 15-7770, referente a um padrão de pó sem qualquer orientação, pois observou-se uma intensidade para o plano (220) um pouco maior que a esperada. Isto não afeta os resultados dos refinamentos exceto a determinação do grau de orientação preferencial e a determinação da quantidade de fases. O parâmetro de rede medido para a amostra em pó foi 6,482 Å, valor bem próximo ao encontrado na ficha JCPDS (15-7770), 6,481 Å. O tamanho de cristalito medido foi 149 nm.



**FIG. 6.5 Padrão de DRX da amostra de CdTe em pó.**

Na FIG. 6.6 é apresentado um exemplo de um difratograma para a amostra NT da série 2, onde pode ser observada a existência de uma elevada orientação preferencial na direção (111). Desta forma, o difratograma do material em pó e dos filmes de CdTe são apresentados neste trabalho em uma escala na qual o eixo das ordenadas é o logaritmo neperiano das intensidades medidas. A razão disto é que com esta escala é mais fácil a visualização de picos de pequena intensidade, o que facilita o ajuste dos difratogramas.



**FIG. 6.6 Difratograma da amostra de CdTe NT da série 2, onde pode ser observada a grande orientação preferencial do plano (111).**

Nestes refinamentos, foi empregado o método de March Dollase para o ajuste das orientações preferenciais das amostras (EQ. 10.6), uma vez que o ajuste por harmônicos esféricos não apresentou resultados satisfatórios, além de ser de mais

difícil interpretação. A principal diferença entre os dois métodos é que o de March Dollase permite informar ao software duas direções, nas quais julgamos estar ocorrendo orientação preferencial, enquanto que no método de harmônicos esféricos o software tenta ajustar as intensidades de acordo com o grupo espacial do material (POPA, 1998).

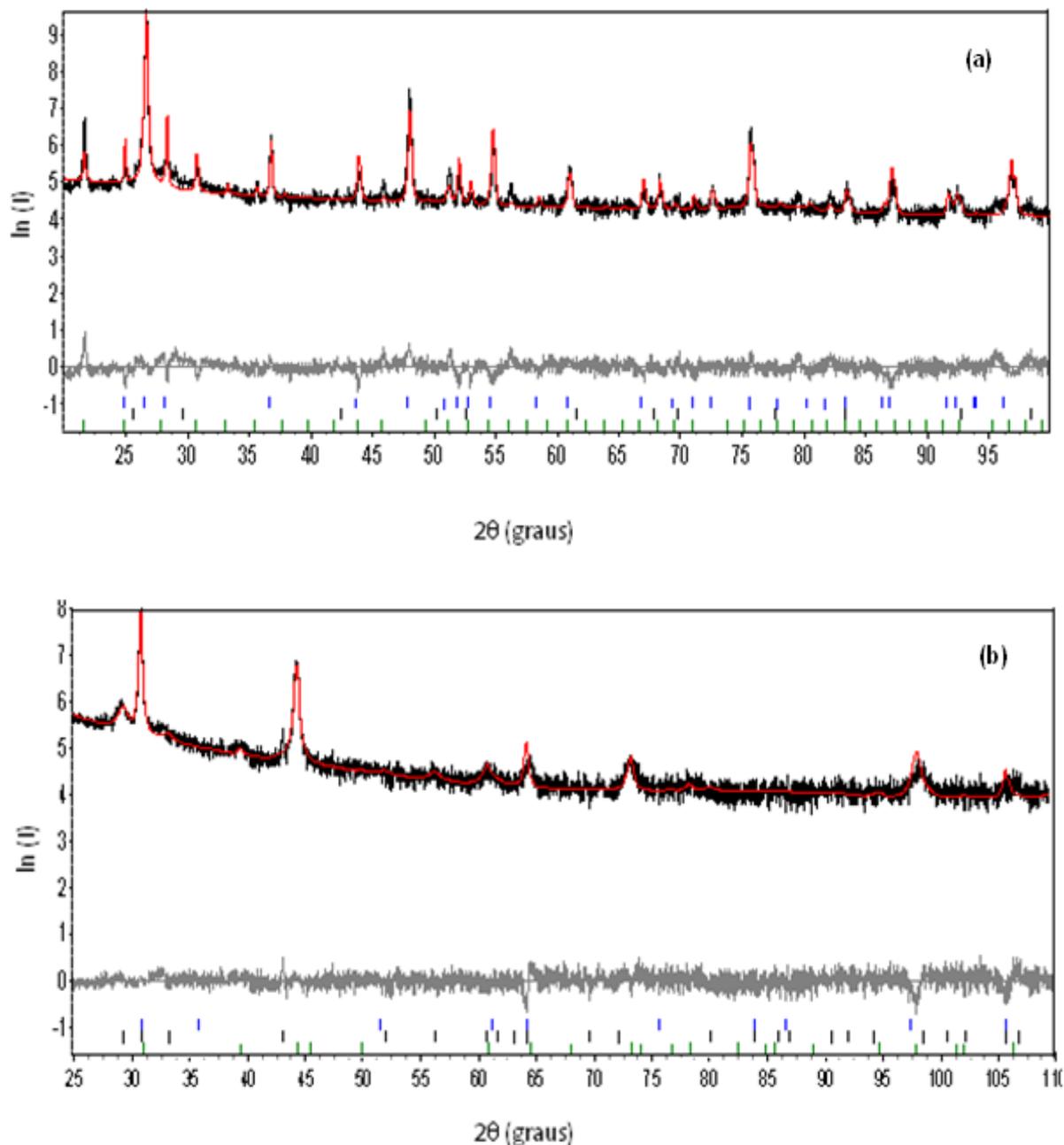
Para avaliar a qualidade dos ajustes, foram utilizados o índice ponderado de ajuste do padrão de difração (Rwp) e o índice de qualidade do ajuste (GOF) ou  $\chi^2$ . Maiores detalhes das equações e dos modelos empregados serão fornecidas no CAPÍTULO 10 deste trabalho.

Em todos os difratogramas que serão apresentados neste trabalho será possível observar os dados experimentais (linha preta) e aqueles que foram ajustados através do método de Rietveld pelo software TOPAS (linha vermelha).

### 6. 3.1 CAMADA DE CdS

Na FIG. 6.7 estão dispostos exemplos dos difratogramas dos filmes de CdS das séries 1 e 3. Os resultados destes refinamentos encontram-se sumarizados na TAB. 6.2, que mostra o percentual encontrado para cada fase, seus respectivos parâmetros de rede, tamanhos de cristalito e microdeformações. Foram identificadas, tanto nos filmes depositados no IME (série 1) quanto nos filmes depositados no NREL (série 3), a fase hexagonal (P63mc) e uma pequena porcentagem da fase cúbica (F-43m) retida nos filmes. A existência de duas fases é reportada na literatura (ROMEO *et al.*, 2000; MOON *et al.*, 2006) tanto para os filmes depositados por pulverização catódica (NREL), quanto para os filmes depositados por CSS (IME). Na FIG. 6.7a apresenta-se o difratograma da amostra vidro/ITO/CdS da série 1 utilizando fonte de DRX de Cu. As indicações que aparecem no gráfico são os picos da fase cúbica (preto) e da fase hexagonal (azul) do CdS e do ITO (verde). Estas indicações referem-se a todas as difrações possíveis para a simetria de grupo cristalino do CdTe, algumas destas reflexões, contudo, não são permitidas devido ao seu fator de estrutura. Na FIG. 6.7b é apresentado o difratograma da amostra vidro/SnO<sub>2</sub>:F/SnO<sub>2</sub>/CdS da série 3 utilizando fonte de DRX de Co. As

indicações que aparecem no gráfico são os picos da fase cúbica (azul) e da fase hexagonal (preto) do CdS e do SnO<sub>2</sub> (verde).



**FIG. 6.7 (a) Difratoograma da amostra vidro/ITO/CdS (série 1) utilizando fonte de DRX de Cu e (b): Difratoograma da amostra vidro/SnO<sub>2</sub>:F/SnO<sub>2</sub>/CdS (série 3) utilizando fonte de DRX de Co.**

A razão para terem sido utilizadas fontes de raios x diferentes nestas análises foi devido ao fato de que após a realização da análise da amostra de CdS da série 1 (fonte de cobre), o equipamento utilizado apresentou problemas e teve que ser substituído neste trabalho por um outro equipamento que utilizava fonte de cobalto, o qual, foi utilizado na análise da amostra de CdS da série 3.

O tamanho de cristalito e os parâmetros de rede das fases são diferentes para os dois filmes. Além disso, o tamanho de cristalito encontrado na fase hexagonal é maior que na fase cúbica, tanto nas amostras do IME quanto nas amostras do NREL. Como a fase hexagonal está presente em maior quantidade, isto pode ser benéfico para as células, uma vez que existem menos contornos de grãos, podendo resultar em uma diminuição da recombinação. Deve-se destacar que o tamanho de cristalito encontrado encontrado para a fase hexagonal para a amostra do IME era superior ao limite de resolução da técnica de raios x, que é de 150 nm, e por isso não aparece na TAB. 6.2

**TAB. 6.2 Resultados do refinamento para a amostra de CdS**

Série 1						
Estrutura	Quantidade da fase (%p)	Parâmetro de rede (Å)	Tamanho de Cristalito (nm)	Microdeformação	GOF	Rwp
Hexagonal	74,83	a=4,14 c=6,72	-	0,05	2,28	18,4
Cúbica	25,17	6,02	3,9	0,927		
Série 3						
Estrutura	Quantidade da fase (%p)	Parâmetro de rede (Å)	Tamanho de Cristalito (nm)	Microdeformação	GOF	Rwp
Hexagonal	90,9	a= 4,08 c=6,74	120	0,3	1,83	15
Cúbica	9,9	5,83	11,2	0,001		

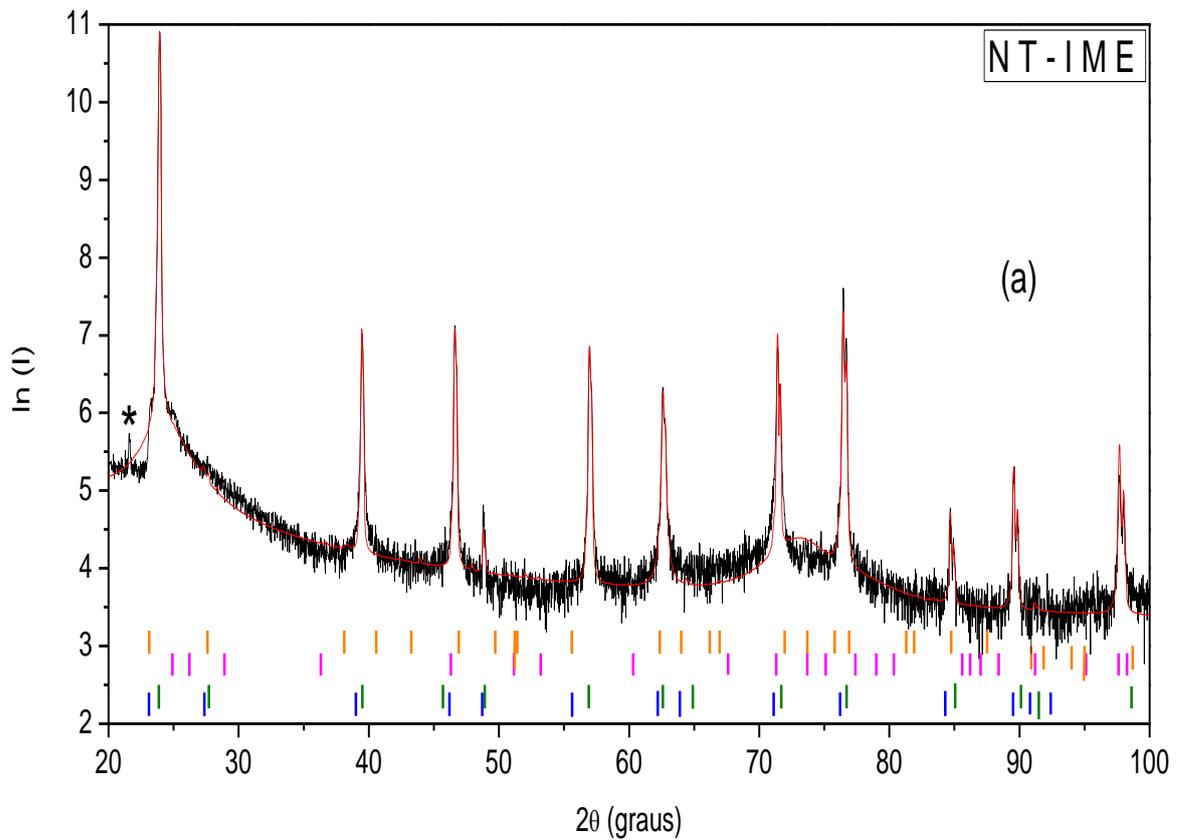
Os parâmetros de deposição nos filmes da série 3 conduziram a um elevado valor de microdeformação no interior da fase hexagonal, enquanto que no interior da fase cúbica, este valor é sensivelmente menor. Já os filmes da série 1 possuem menos deformação na fase hexagonal, o que certamente está relacionado com as maiores temperaturas envolvidas na deposição por CSS. O alto valor de microdeformação encontrado na fase cúbica indica que a mesma não está bem ajustada, o que pode ser a justificativa para o alto valor de GOF deste ajuste.

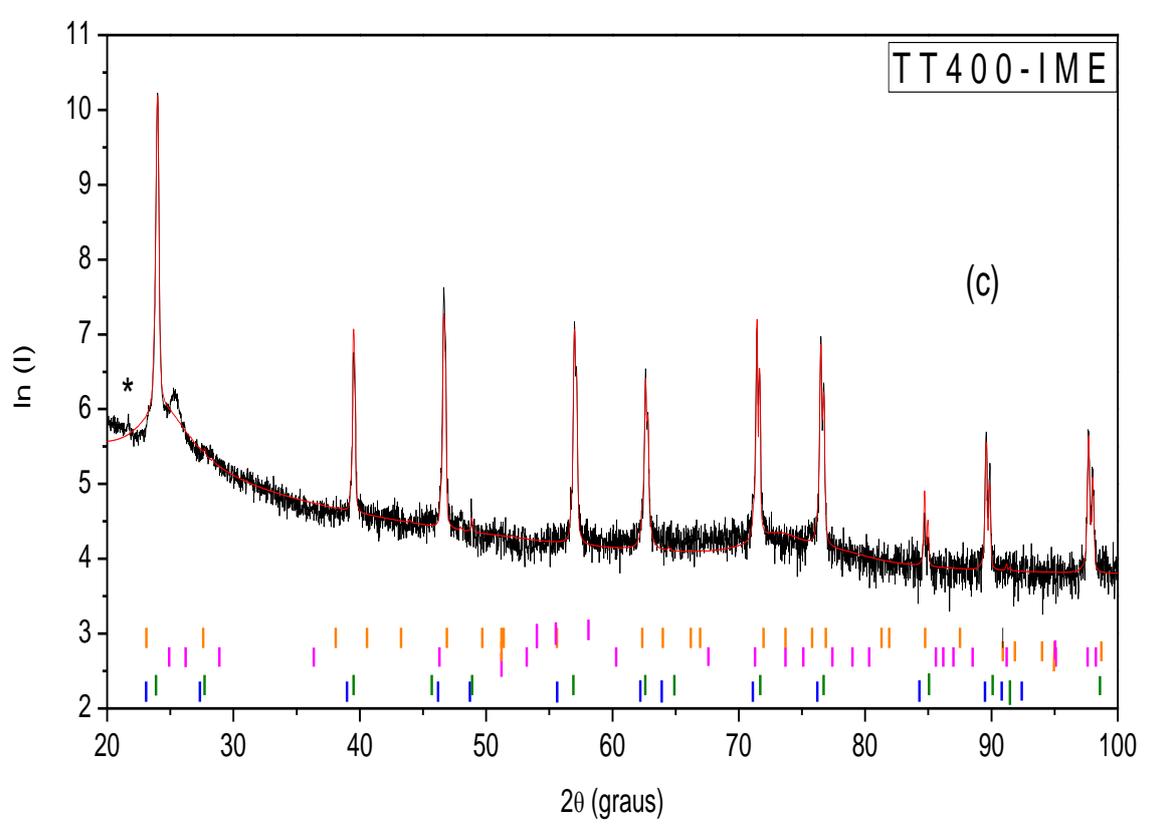
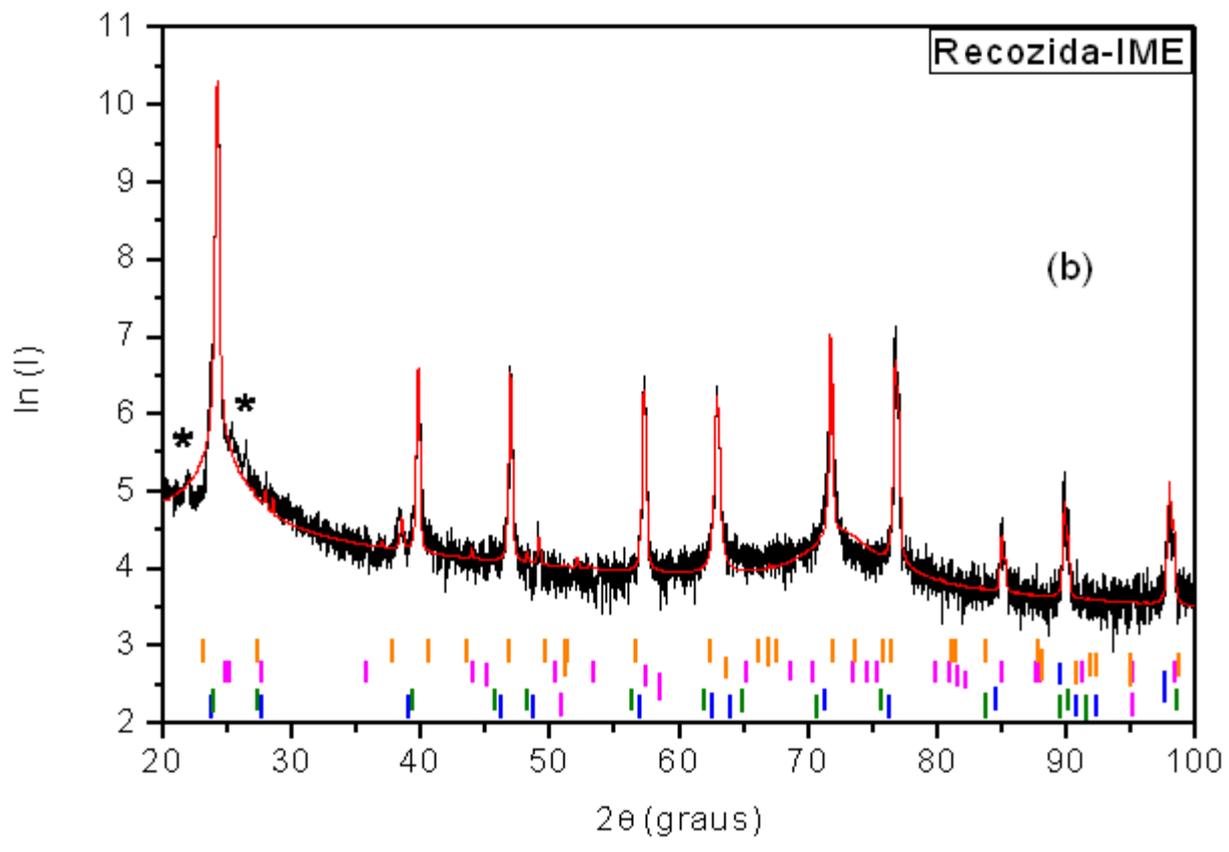
### 6.3.2 CAMADA DE CdTe (SÉRIE 2)

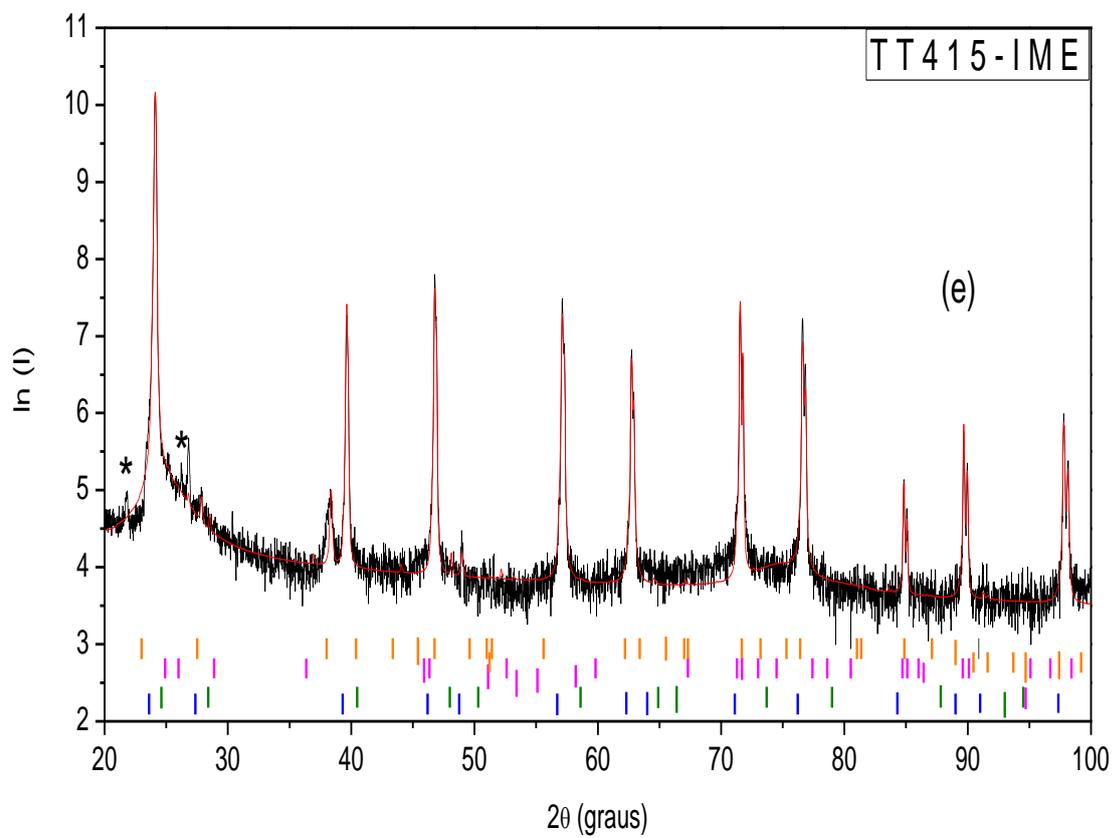
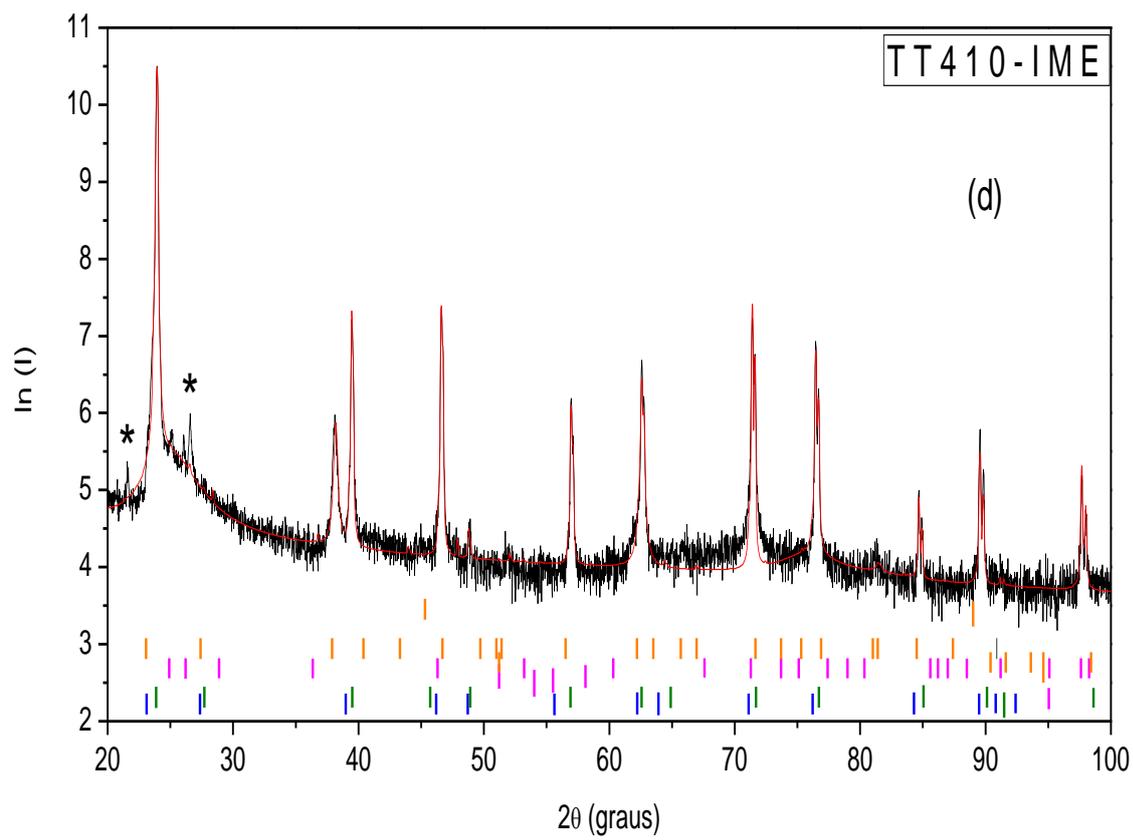
Os difratogramas da FIG. 6.8 mostram o efeito do tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$  nas amostras de CdTe da série 2. Pode-se observar, além dos picos referentes à fase cúbica do CdTe, a existência de outros picos referentes à fase hexagonal do CdS e a uma fase de telúrio (Te). A pequena quantidade das fases de CdS e Te não permitiu se retirar qualquer conclusão sobre a existência destas duas fases. Os resultados das quantidades de cada fase obtidas nos refinamentos das amostras são sumarizados na TAB. 6.3. Quanto aos picos de CdS observados, poderia ser também devido a uma falta de homogeneidade na espessura do CdTe, baseado no fato de que, para o ângulo do pico de CdS mais intenso observado, a profundidade de penetração dos raios x (obtida pela EQ. 5.4) é  $5,7 \mu\text{m}$ , e a camada de CdTe foi depositada com espessura de  $7 \mu\text{m}$ , o que não permitiria que os raios x atingissem a camada de CdS. Importante observar que com o tratamento térmico com o  $\text{CdCl}_2$  ocorre uma redução na quantidade da fase de CdS observada. No entanto, a pequena quantidade medida para esta fase não permite que tenhamos certeza quanto à ocorrência deste efeito.

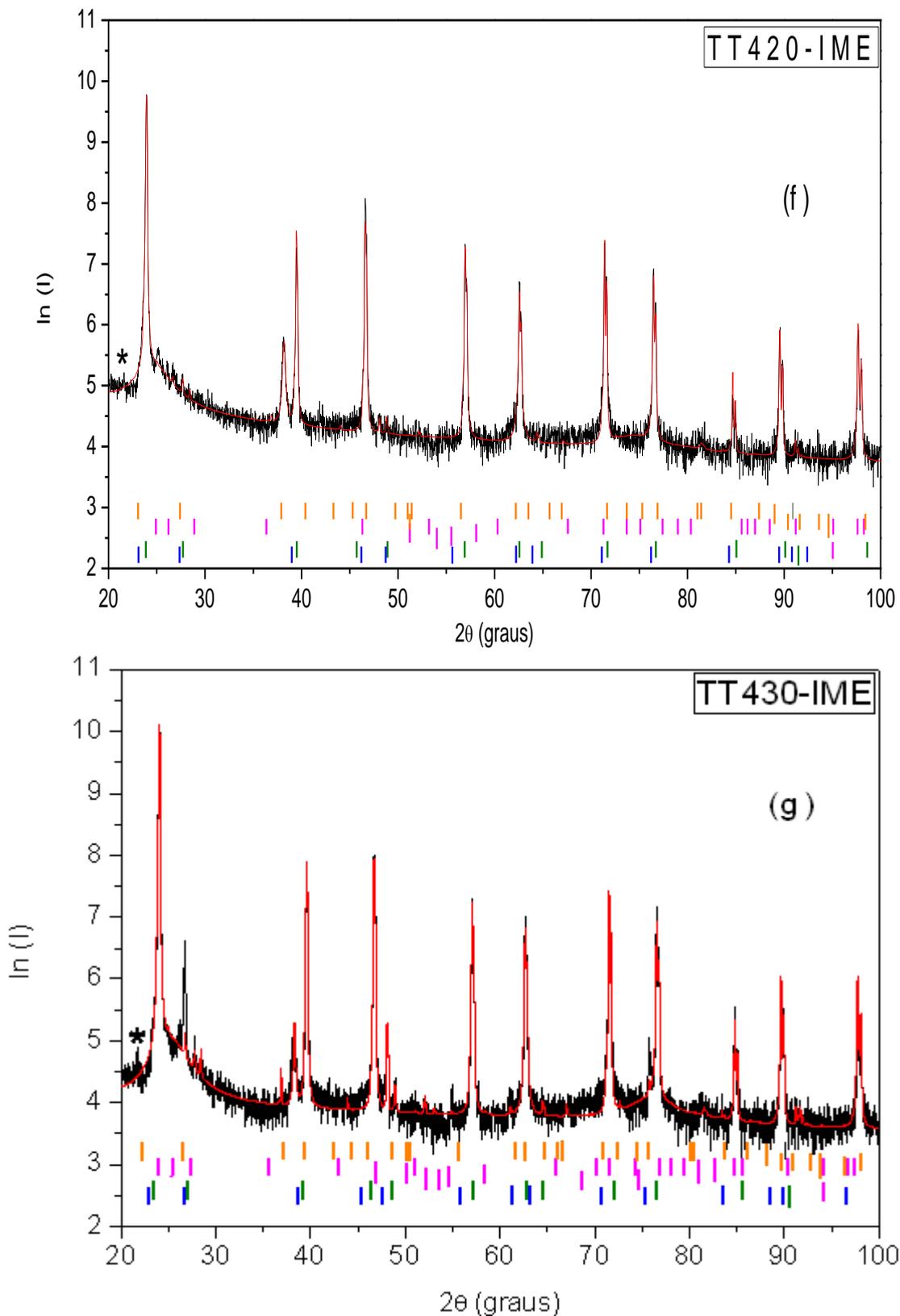
Durante os refinamentos das amostras, foi observado, sempre próximo aos picos de CdTe, uma quantidade de material nanocristalino, tal como o observado na FIG. 6.9. Desta forma, esta quantidade de material nanocristalino foi ajustada com a mesma simetria cristalina do CdTe. Na TAB 6.3, aparecem a quantidade da fase de CdTe, com parâmetro de rede próximo ao padrão do pó ( $6,481 \text{ \AA}$ ), a qual será denominada microestrutura 1, e a quantidade de material amorfo identificado, que

será chamado de microestrutura 2. Como pode ser observado na TAB. 6.3, a microestrutura 2 foi identificada em todas as amostras, contudo o comportamento da sua quantidade com o aumento da temperatura de tratamento térmico não permitiu a formulação de qualquer hipótese.

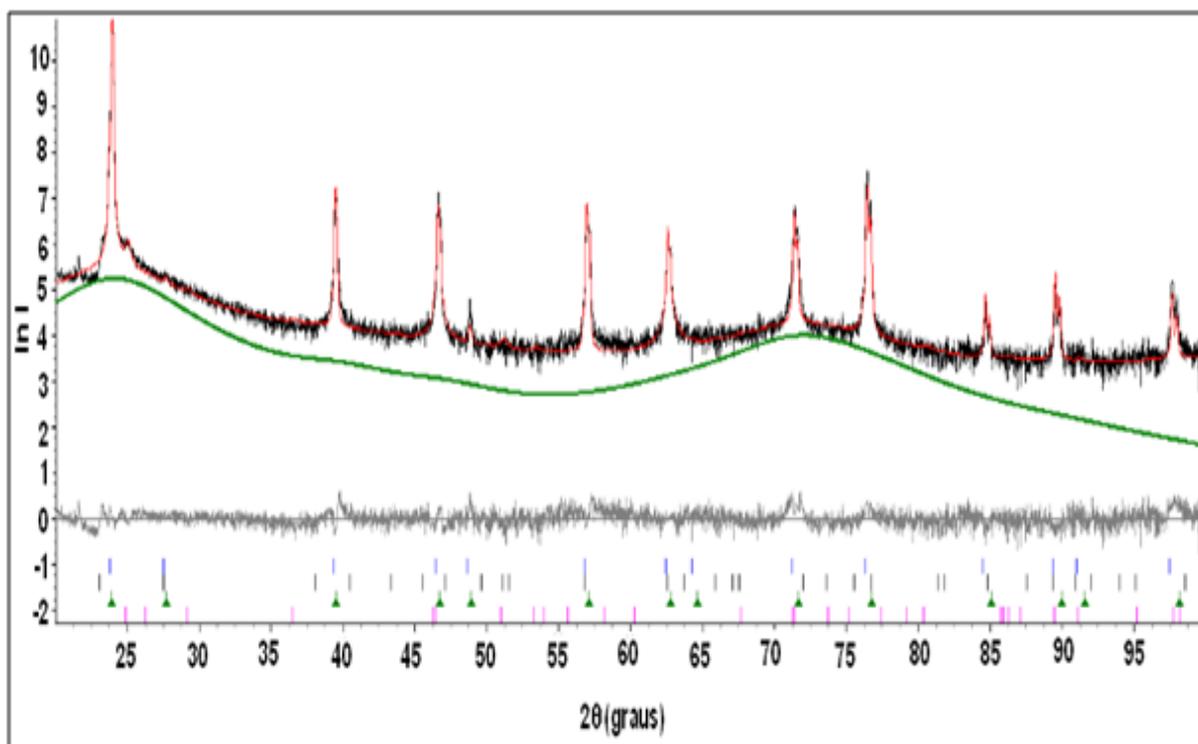








**FIG. 6.8: Difractogramas das amostras da série 2 utilizando fonte de DRX de Cu: (a) NT, (b) recozida, (c) tratada a 400 °C, (d) tratada a 410 °C, (e) tratada a 415 °C, (f) tratada a 420 °C e (g) tratada a 430 °C. As indicações que aparecem no gráfico são os picos referentes a microestrutura 1 (azul), microestrutura 2 (verde), CdS (rosa) e telúrio (laranja)**



**FIG. 6.9** Identificação de uma quantidade de material nanocristalino (microestrutura 2) em uma amostra de CdTe da série 2.

**TAB. 6.3** Resultados obtidos no refinamento dos difratogramas das amostras da série 2

Amostra	Quantidade da fase				GOF	Rwp (%)
	CdTe (%p) microestrutura 1	CdTe (%p) microestrutura 2	Te (%p)	CdS (%p)		
NT	67,04	31,17	0,67	1,11	1,85	12,83
Recozida	73,69	22,72	3,22	0,36	1,92	14,41
TT400	62,02	37,46	0,27	0,26	1,83	13,46
TT410	66,4	32,5	0,78	0,32	1,95	14,42
TT415	82,04	17,17	0,49	0,29	2,02	16,23
TT420	72,96	26,16	0,6	0,28	1,72	14,17
TT430	73,95	25,19	0,21	0,65	1,76	14,30

A TAB. 6.4 mostra os parâmetros microestruturais obtidos dos refinamentos para a microestrutura 1. Observa-se que o tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$  proporciona um aumento no tamanho dos cristalitos desta microestrutura. O tamanho de cristalito da amostra tratada a  $430\text{ }^\circ\text{C}$  com  $\text{CdCl}_2$  não é mostrado na TAB. 6.4 pois seu valor era superior ao limite da técnica de DRX. Observa-se também que as microdeformações contidas na microestrutura 1 desaparecem com o aumento da tratamento térmico.

Durante o refinamento das amostras tentou-se avaliar uma possível substituição de átomos de Te por S na rede do CdTe. Isto foi feito permitindo-se a possibilidade de um átomo de S ocupar um sítio de Te na rede do CdTe. No entanto, esta substituição não foi observada em nenhuma amostra, conforme pode ser observado na TAB. 6.4.

**TAB. 6.4 Resultados obtidos no refinamento dos difratogramas das amostras da série 2 para a microestrutura 1**

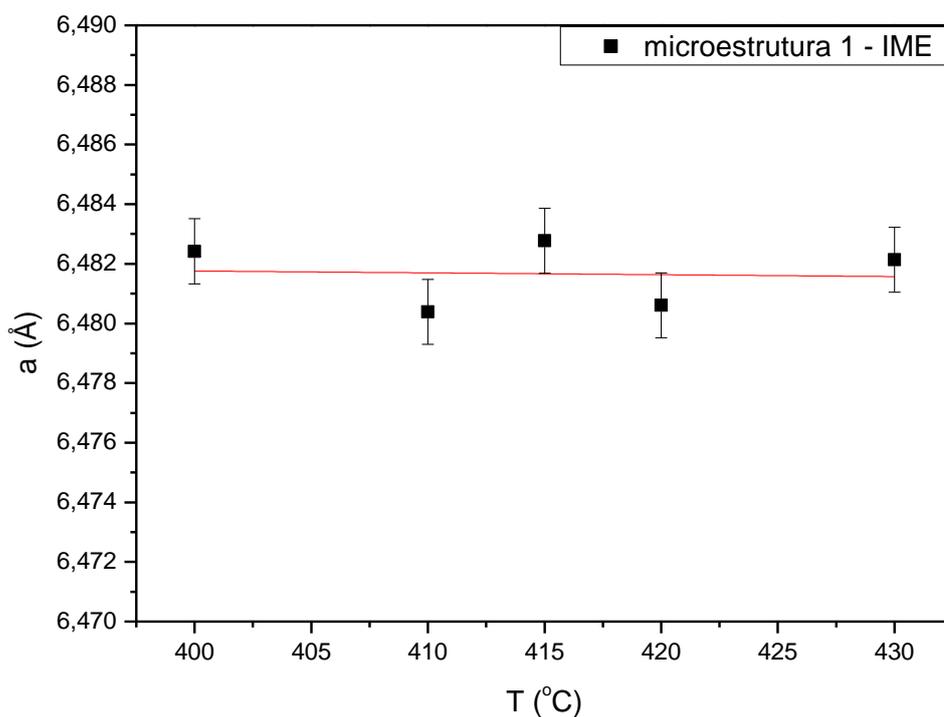
Amostra	Parâmetro de rede (Å)	Tamanho de cristalito (nm)	Fração molar de enxofre	microdeformação
NT	6,479	106	0	0,014
Recozida	6,482	58	0	0
TT400	6,482	106	0	0
TT410	6,480	110	0	0
TT415	6,483	87	0	0
TT420	6,481	142	0	0
TT430	6,482	-	0	0

A distinção de duas redes, com parâmetros de rede distintos, no interior dos filmes de CdTe submetidos ao tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$  foi anteriormente evidenciada por MOUTINHO *et al.* (1998). No entanto, sua análise não foi baseada em um refinamento microestrutural, que é uma técnica mais precisa para distinguir parâmetros de rede tão próximos. A hipótese formulada naquele caso foi que um dos parâmetros de rede, o mais próximo do material na forma de pó, estava

associado à rede recristalizada do CdTe, enquanto que o outro, o parâmetro mais diferente, estava associado à liga  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  formada com a realização do tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$  a 400 °C. Além disto, Moutinho *et al.* (1998) evidenciaram a formação da liga apenas em filmes de CdTe depositados por PVD, enquanto que, em filmes de CdTe depositados por CSS, a liga não foi detectada. A justificativa dos autores foi feita com base na diferença de granulometria existente entre filmes de CdTe depositados por PVD (que possuem grãos pequenos) e filmes de CdTe depositados por CSS (granulometria grosseira), o que permitiria aos filmes depositados por PVD ter uma difusão através dos contornos de grãos mais eficiente. Os autores também observaram duas microestruturas quando o CdTe foi tratado com  $\text{CdCl}_2$  abaixo de 400 °C. Uma correspondia ao CdTe sem deformação e a outra correspondia ao CdTe deformado. No entanto, ao contrário deste trabalho, a microestrutura deformada desapareceu quando a temperatura do tratamento térmico aumentou para 400 °C.

Com os resultados da TAB. 6.4 foi possível a obtenção do gráfico da FIG. 6.10, que relaciona o parâmetro de rede da microestrutura 1 com a temperatura do tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$ . Os resultados mostram que não houve variação apreciável neste valor com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Isto se deve ao fato de que os filmes de CdTe foram depositados em temperaturas mais elevadas que as rotineiras e, desta forma, é esperado que não tenham tensões.

Outro fato importante, e este freqüentemente reportado na literatura (ROMEO *et al.*, 2000), diz respeito à orientação preferencial que surge com a deposição de um filme fino a partir do material na forma de pó. Para o caso do CdTe sobre o CdS, o filme apresenta textura na direção (111). No entanto, observa-se que o tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$  produz alterações nas orientações preferenciais dos filmes (TAB. 6.5). Todos os planos demonstram um aumento do parâmetro  $r$ , o que significa que está ocorrendo uma diminuição da orientação preferencial nas amostras. Este parâmetro  $r$  é um dado que pode ser obtido diretamente do software TOPAS e, conforme o exposto no CAPÍTULO 10 deste trabalho, possui valor igual a unidade para um material sem orientação preferencial e quanto mais distante da unidade maior a orientação preferencial.



**FIG. 6.10** Parâmetros de rede da microestrutura 1 das amostras da série 2 em função da temperatura de tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$ .

**TAB. 6.5** Efeito da temperatura do tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$  na orientação preferencial das amostras de  $\text{CdTe}$  (série 2)

microestrutura 1		
Amostra	r (111)	r (001)
NT	0,28	0,1
recozida	0,28	0,1
TT400	0,30	0,1
TT410	0,32	0,38
TT415	0,31	0,38
TT420	0,35	0,34
TT430	0,36	0,42

Outro fato interessante é a identificação de picos satélites em todas as amostras (marcados com um asterisco) ao redor do pico central (111) do CdTe, e que são indicativos da ocorrência de substituição de átomos (GUINIER, 1963). Estes picos encontram-se a mesma distância do pico central (111) na rede recíproca. A distância dos picos satélites, por exemplo para amostra tratada a 400 °C, ao pico principal na rede recíproca pode ser calculada por:

$$Q=2\pi/d = 0,159 \text{ (nm)}^{-1}$$

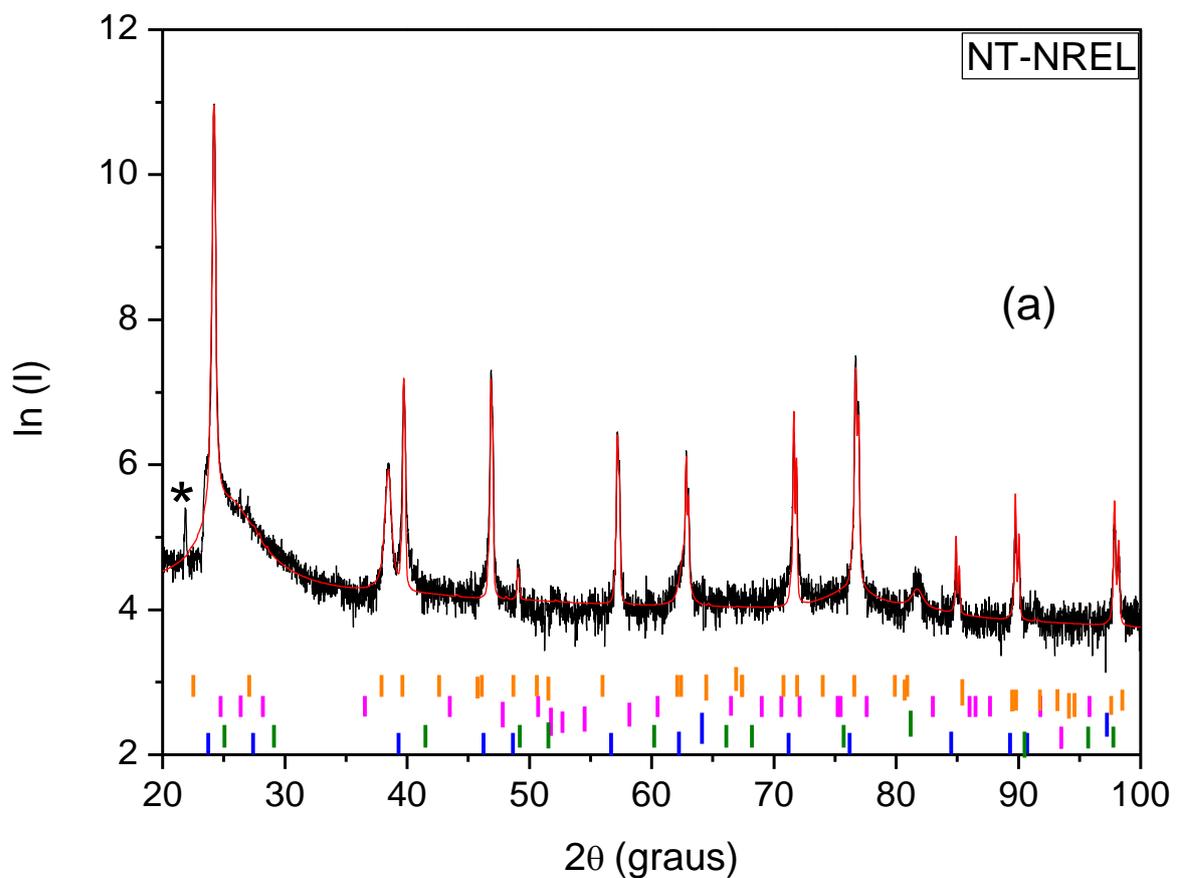
onde  $d$  é dado pela lei de Bragg. Os picos satélites, que indicam mudanças microestruturais nas amostras, são freqüentemente encontrados nas chamadas super-redes. Eles são picos originados de dois possíveis mecanismos dentro do CdTe: modulação da distância interplanar do plano (111) e modulação da composição no plano (111). A distância entre os satélites é uma função do período da modulação ( $\Lambda$ ) da distância interplanar, enquanto que a flutuação no parâmetro de rede determina a intensidade dos satélites. Desta forma, o período desta modulação pode ser calculado aplicando-se o valor de  $Q$ :

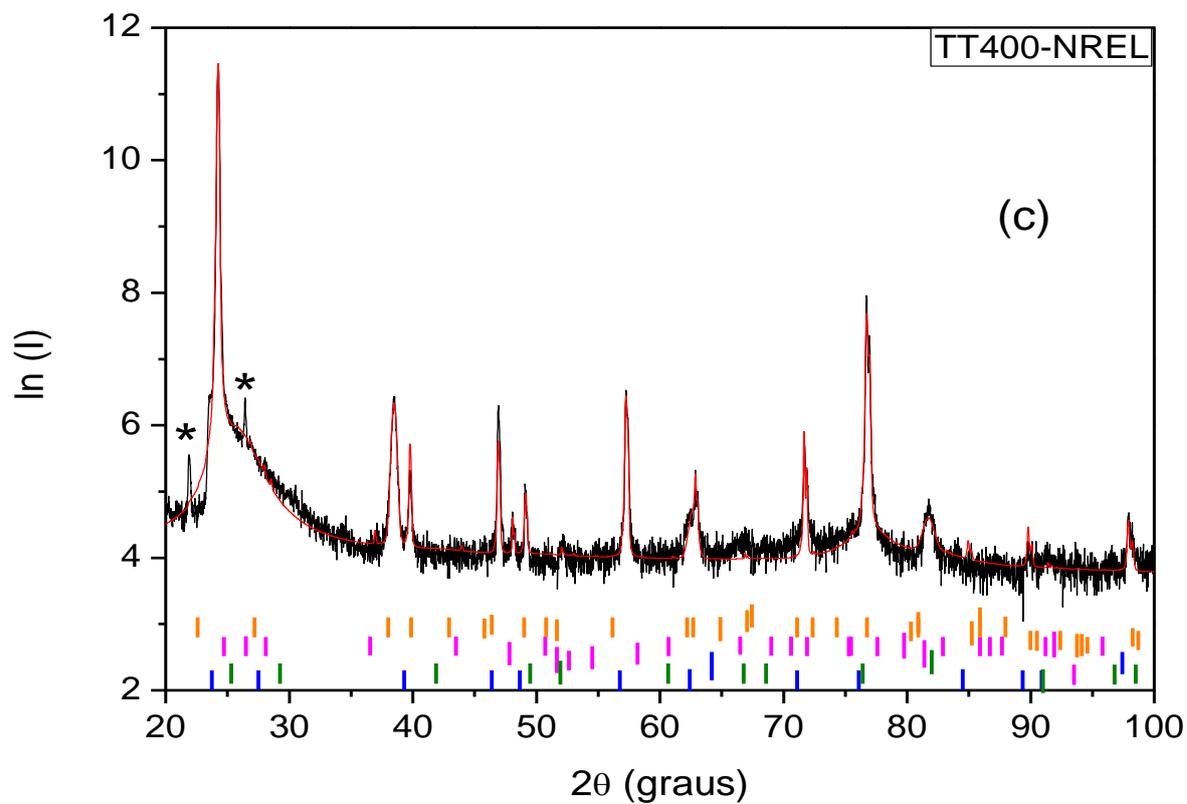
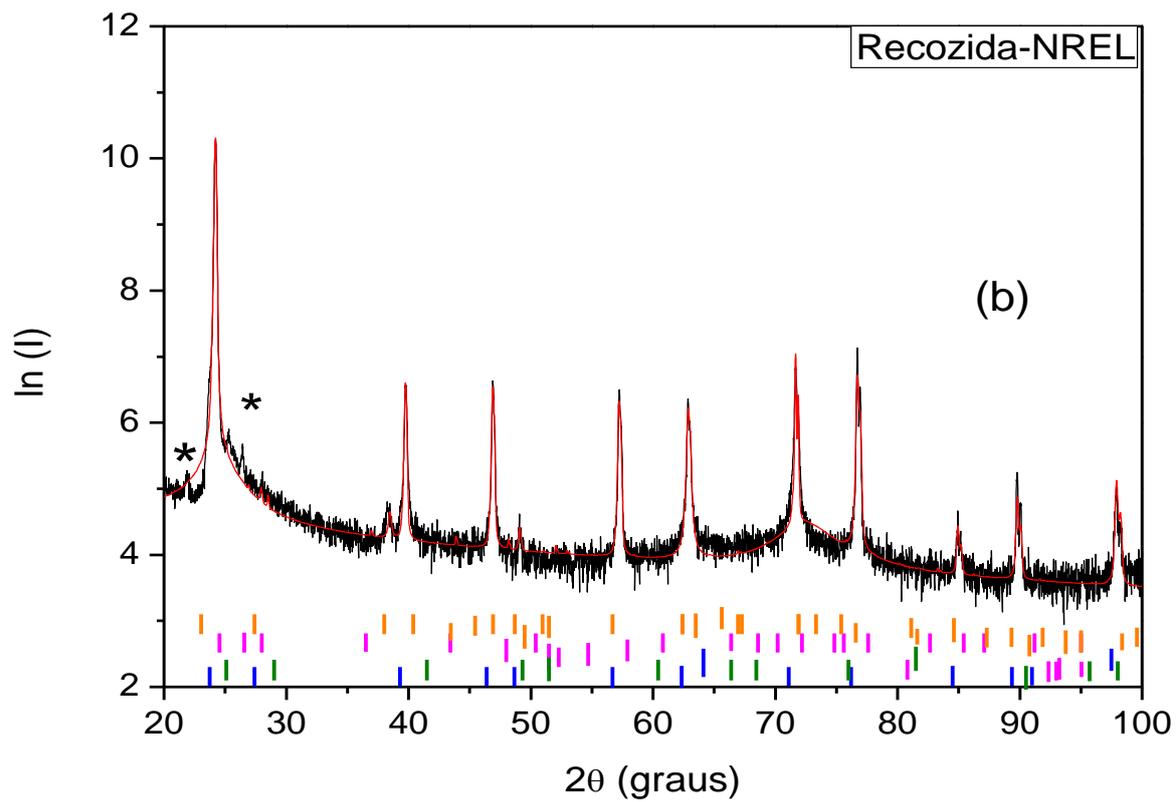
$$\Lambda = \frac{2\pi}{Q} = \frac{2\pi}{0,159} = 3,93 \text{ nm}$$

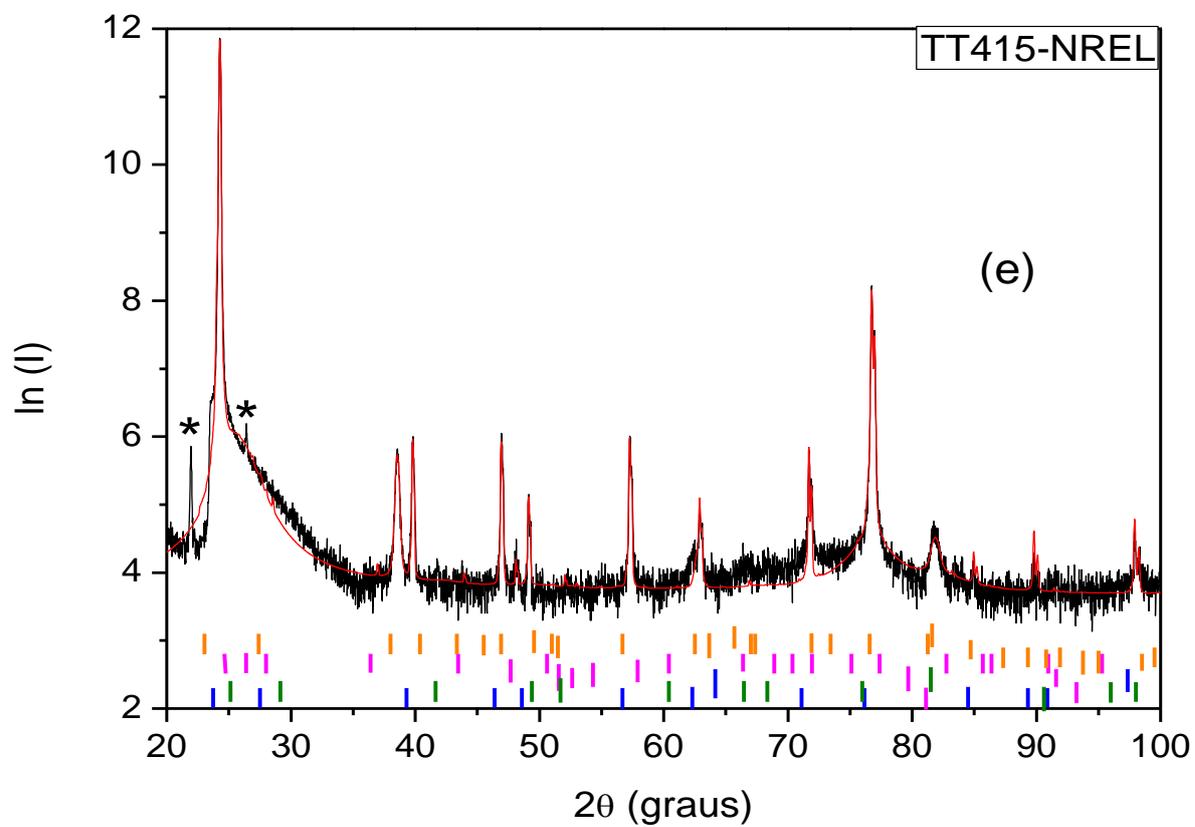
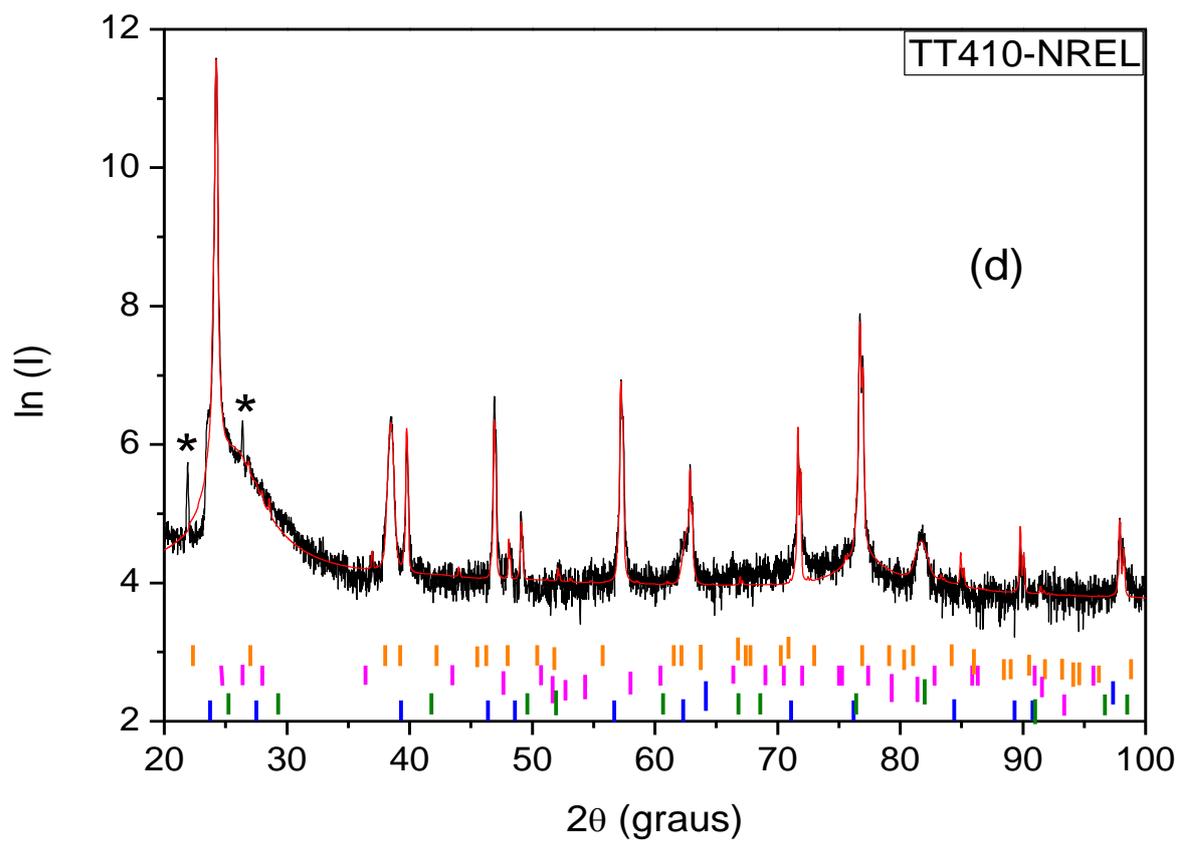
Esta observação corrobora a hipótese de existir difusão de S na rede do CdTe e, além disso, sugere que o enxofre está ocupando preferencialmente o plano (111). Outros picos satélites de ordem superior não foram identificados. Isto é atribuído ao fato de que a intensidade destes satélites decai muito rapidamente com a ordem de reflexão (GUINIER, 1963).

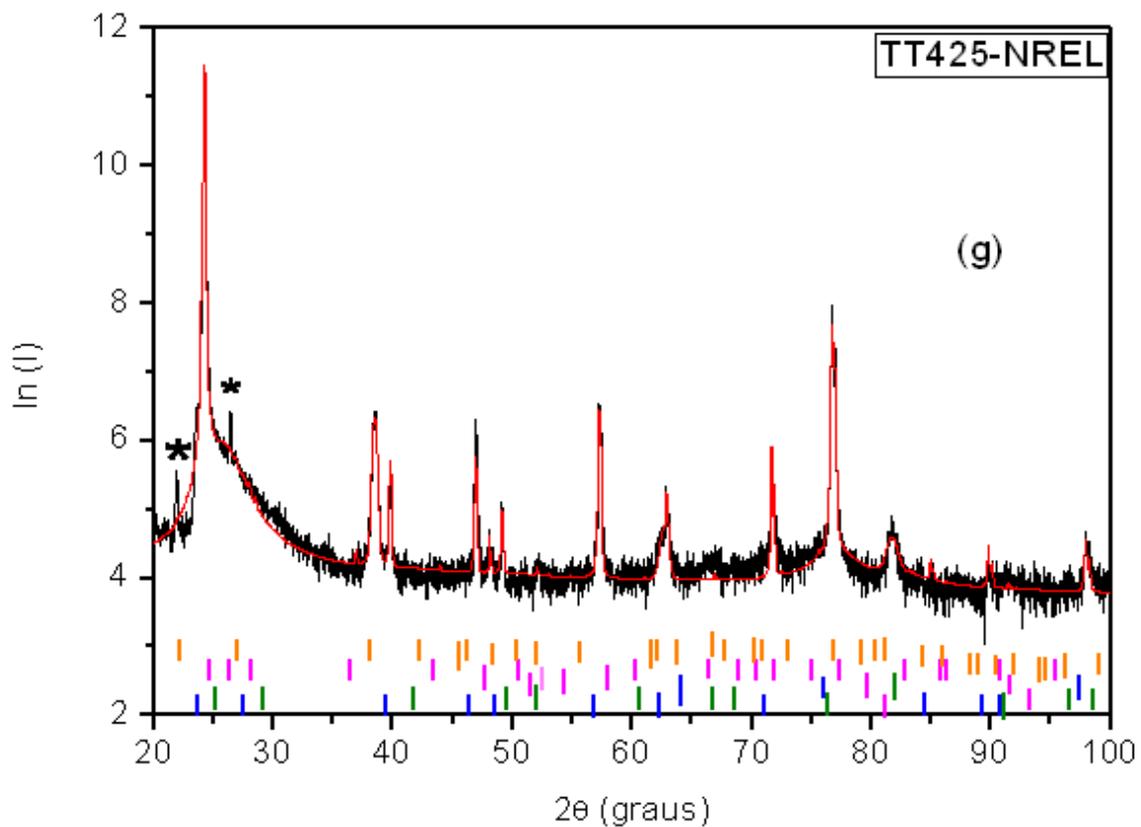
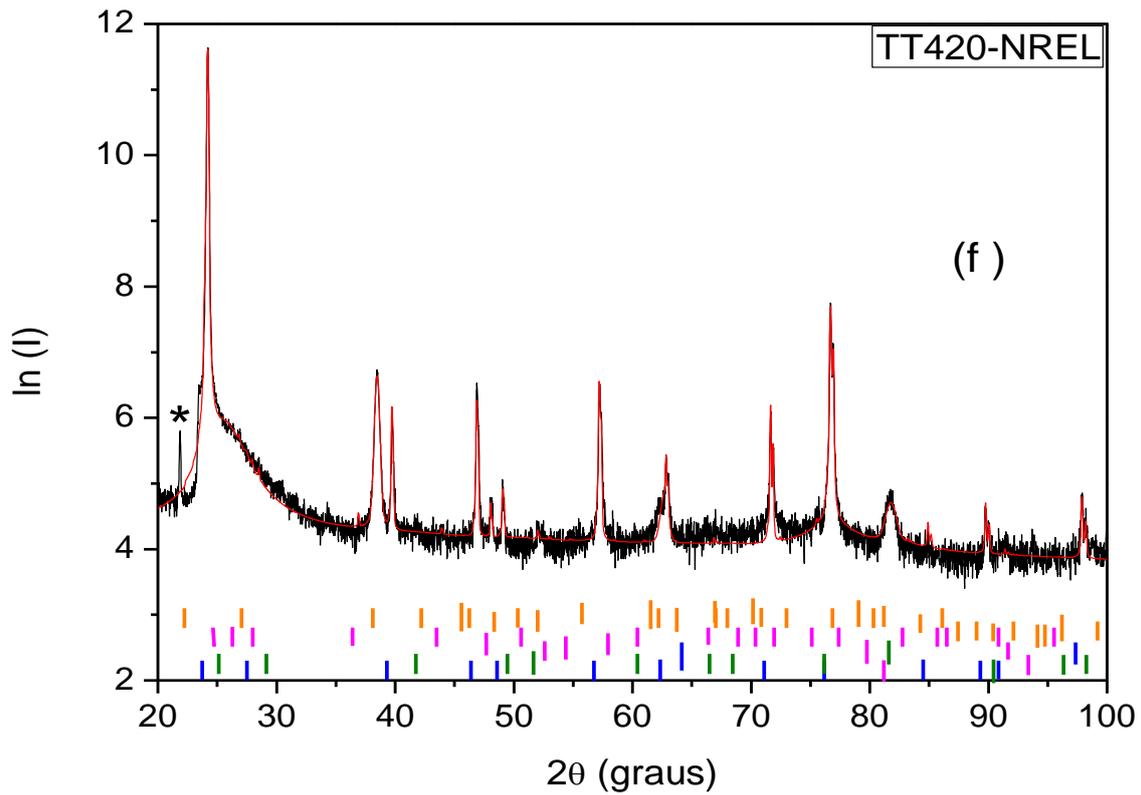
### 6.3.3 CAMADA DE CdTe – SÉRIE 3

Os difratogramas das amostras de CdTe da série 3 são mostrados na FIG. 6.11. Os resultados dos refinamentos das amostras (TAB. 6.6) mostraram além da fase de CdTe, uma fase de Te e uma fase de CdS, de maneira similar ao que foi verificado para o caso das amostras da série 2. Neste caso também foi identificada uma quantidade de material nanocrystalino nestas amostras e, que em virtude da localização estar sempre próxima aos picos do CdTe, foi ajustada com a mesma simetria cristalina do CdTe (FIG. 6.12). Desta forma, na TAB 6.6 aparecem expostas a quantidade da fase de CdTe, a qual será denominada microestrutura 1, e a quantidade de material nanocrystalino identificado, que será chamado de microestrutura 2.

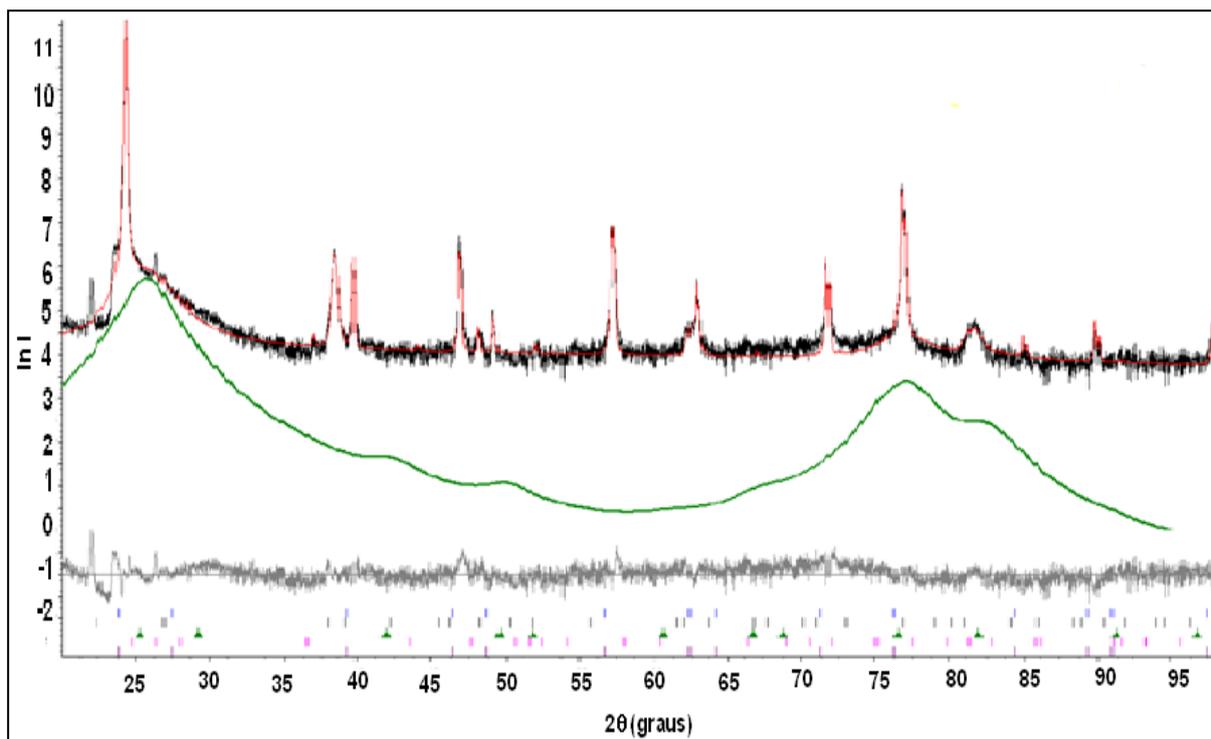








**FIG. 6.11** Difractogramas das amostras da série 3 utilizando fonte de DRX de Cu: (a) NT, (b) recozida, (c) tratada a 400 °C, (d) tratada a 410 °C, (e) tratada a 415 °C, (f) tratada a 420 °C e (g) tratada a 425 °C. As indicações que aparecem no gráfico são os picos referentes a microestrutura 1 (azul), microestrutura 2 (verde), CdS (rosa) e telúrio (laranja).



**FIG. 6.12** Identificação de uma quantidade de material nanocristalino (microestrutura 2) em uma amostra de CdTe da série 3.

Como pode ser observado na TAB. 6.6, a microestrutura 2 foi identificada em todas as amostras, porém, diferentemente das amostras da série 2, observou-se um aumento da quantidade da microestrutura 2 com o aumento da temperatura de tratamento térmico. O aumento da microestrutura 2 representa um aumento de material nanocristalino no interior de uma material cristalino (CdTe) em função do aumento da temperatura de tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$ . Tal comportamento já foi anteriormente observado na literatura (AVILLEZ *et al.*, 1988).

Quanto aos picos de CdS observados, verifica-se um aumento da quantidade desta fase com o aumento da temperatura de tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$ , um comportamento diferente daquele apresentado pelas amostras da série 2. Neste caso, a identificação de picos de CdS é justificável, pois as amostras da série 3 possuíam aproximadamente  $4,5 \mu\text{m}$  de espessura, o que permitiria a identificação de picos de CdS pelos raios x nos ângulos observados.

**TAB. 6.6 Resultados obtidos no refinamento dos difratogramas das amostras da série 3**

Amostra	Quantidade da fase				GOF	Rwp (%)
	CdTe (%p) Microestrutura1	CdTe (%p) microestrutura 2	Te (%p)	CdS (%p)		
NT	87,64	7,34	4,72	0,29	1,77	11,61
Recozida	89,38	6,8	3,5	0,24	1,74	11,62
TT400	86,09	6,99	5,46	1,44	1,87	11,19
TT410	81,19	8,9	7	2,88	2,24	11,97
TT415	73,36	10	14,6	2,09	2,63	13,24
TT420	78,48	14,4	8,1	2,64	2,07	11,04
TT425	74,89	14,89	7,62	2,59	2,43	14,43

Outro fato importante a ser destacado é o aumento da quantidade de Te em relação à amostra NT com a realização do tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$ . Isto é um indício de interdifusão com o aumento da temperatura de tratamento térmico. A máxima quantidade de Te foi observada na amostra tratada a 415 °C. Nas amostras tratadas a 420 e 425 °C, os resultados indicam que uma quantidade menor de Te foi deslocada de suas posições originais. Além disto, verifica-se que uma quantidade muito maior de Te foi identificada nas amostras da série 3 que nas amostras da série 2. A existência de uma fase de Te é um indício de que o CdTe se decompôs. Uma possibilidade seria um deslocamento de Te do composto CdTe, por exemplo, pelos átomos de S ou de Cl. Como até mesmo na amostra NT (que não foi tratada com  $\text{CdCl}_2$ ) esta fase foi identificada, supõe-se que tal fase pode ser devida a substituição de átomos de Te por S.

Na TAB. 6.7 podem ser observados os resultados obtidos dos refinamentos dos difratogramas da microestrutura 1. Todas as amostras possuíram um parâmetro de rede bem próximo ao da ficha padrão JCPDS (015-0770) do CdTe (6,481 Å). O valor mais próximo ao padrão do pó do CdTe foi o encontrado para a amostra tratada a 400 °C, o que mostra a existência de uma temperatura ótima de tratamento (400 °C). Observarmos também que o tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$  a 400 °C proporcionou um alívio nas microdeformações contidas no interior do filme. No entanto, com o

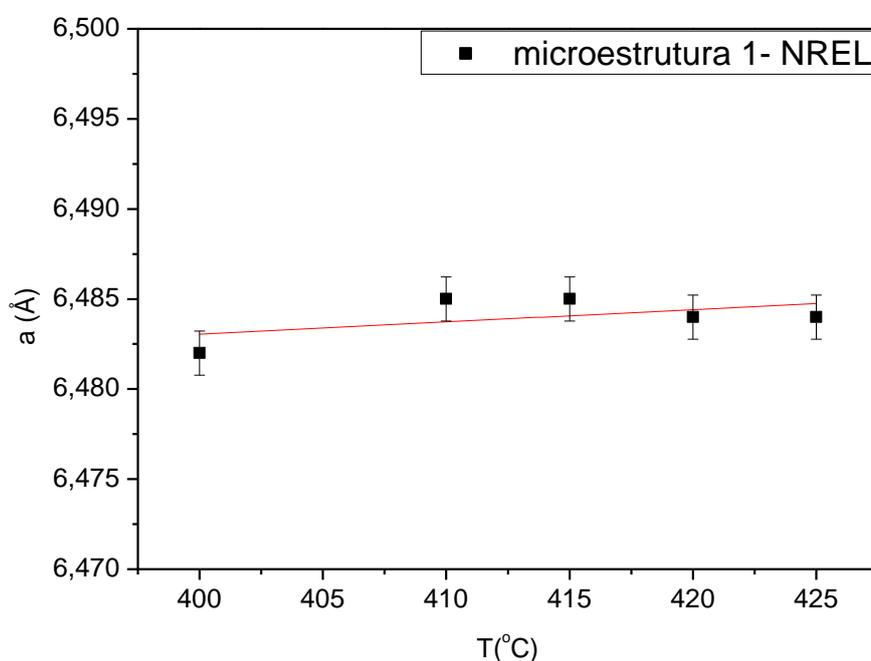
aumento da temperatura de tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$  deformações são novamente introduzidas no interior dos filmes. Este fato está relacionado com a observação de que os filmes a partir de  $415\text{ }^\circ\text{C}$  descolaram do substrato em diversas regiões, evidenciando o fato de que temperaturas de tratamento acima de  $410\text{ }^\circ\text{C}$  foram excessivas. A FIG. 6.13 mostra o parâmetro de rede como função do aumento da temperatura do tratamento térmico.

**TAB. 6.7 Resultados obtidos no refinamento dos difratogramas das amostras da série 3 para a microestrutura 1**

Amostra	Parâmetro de rede (Å)	Fração molar de enxofre	Tamanho de cristalito (nm)	microdeformação
NT	6,485	0,14	87	0,006
Recozida	6,482	0,16	70	0,005
TT400	6,482	0,14	73,8	0
TT410	6,485	0,24	88	0
TT415	6,485	0,24	104,6	0,001
TT420	6,484	0,29	105,2	0,009
TT425	6,484	0,27	64,2	0

Os resultados da TAB. 6.7 mostram que o tratamento térmico aumenta a interdifusão entre as camadas de CdS e CdTe, a qual foi avaliada permitindo-se a substituição de um átomo de Te por um átomo de S na rede do CdTe. Esta substituição de Te por S na rede do CdTe também explica a grande quantidade da fase de Te observada nas amostras da série 3 quando comparada à das amostras da série 2, na qual os ajustes sugerem não ter ocorrido substituição de átomos de Te por S. Isto pode ser devido à diferença de espessura da camada de CdTe para as duas séries de amostras. No entanto, os ajustes sugerem uma substituição de Te por S que parece estar superestimada, uma vez que os valores da quantidade de enxofre encontrados são muito superiores aos reportados na literatura (McCANDLESS, 2002). Uma análise comparativa entre os valores de composição

da liga  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  contidos no diagrama pseudo-binário (FIG. 3.2) e os valores obtidos para a fração molar de enxofre mostra que, para todas as temperaturas, os valores da TAB. 6.7 são superiores aos valores reportados por McCANDLESS (2002). No entanto, isto pode ser atribuído ao fato de que, em seu trabalho, McCANDLESS utilizou uma atmosfera de oxigênio durante a realização do tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$ , que, como comentado na seção 3.3, é um dos parâmetros de deposição que limitam a interdifusão entre as camadas de CdS e CdTe.



**FIG. 6.13** Parâmetros de rede da microestrutura 1 das amostras da série 3 em função da temperatura de tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$ .

Desta forma, podem ser feitas duas suposições para os resultados encontrados na TAB. 6.7: ou a elevada interdifusão ocorreu em virtude da ausência de oxigênio nas amostras ou o método de refinamento por Rietveld foi capaz de identificar, porém não foi capaz de mensurar de forma acurada a substituição de Te por S, possivelmente devido à forte orientação preferencial existente nos filmes. Esta forte orientação preferencial pode ser observada na TAB. 6.8, que mostra que o tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$  não diminuiu as orientações preferenciais das

amostras, o que pode ter contribuído para o alto valor da fração molar de enxofre encontrado nos refinamentos, uma vez que a orientação preferencial contribui para as intensidades observadas em um difratograma, que é de onde são extraídas as quantidades das espécies presentes em um refinamento (CAPÍTULO 10).

**TAB. 6.8 Efeito da temperatura do tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub> na orientação preferencial (parâmetro r) das amostras de CdTe (série 3)**

microestrutura 1		
orientação preferencial (r)		
Temperatura	direção (111)	direção (001)
NT	0,15	0,51
recozida	0,15	0,35
400	0,14	0,27
410	0,13	0,32
415	0,13	0,39
420	0,14	0,33
425	0,13	0,30

Existem dois picos ao redor do pico principal (111) do CdTe que podem ser claramente observados em algumas amostras da série 3 (marcados com asterisco), tal como na amostra tratada a 415 °C. Estes picos encontram-se a mesma distância do pico central (111) na rede recíproca e, conforme já comentado para as amostras da série 2, são chamados de picos satélites. A distância dos picos satélites ao pico principal e o período de modulação foram calculados para a amostra tratada a 420 °C e os valores encontrados foram os mesmos que aqueles obtidos nas amostras da série 2. Isto sugere que o mecanismo responsável pelo aparecimento destes picos seja o mesmo nas duas séries de amostras. Estes dois picos satélites estão presentes em todas as amostras, porém as suas intensidades relativas são diferentes em temperaturas de tratamento de até 415 °C. Como os picos são quase da mesma intensidade a 425 °C, a modulação nesta temperatura é essencialmente na distância interplanar. No entanto, a 420 °C existe modulação tanto na distância

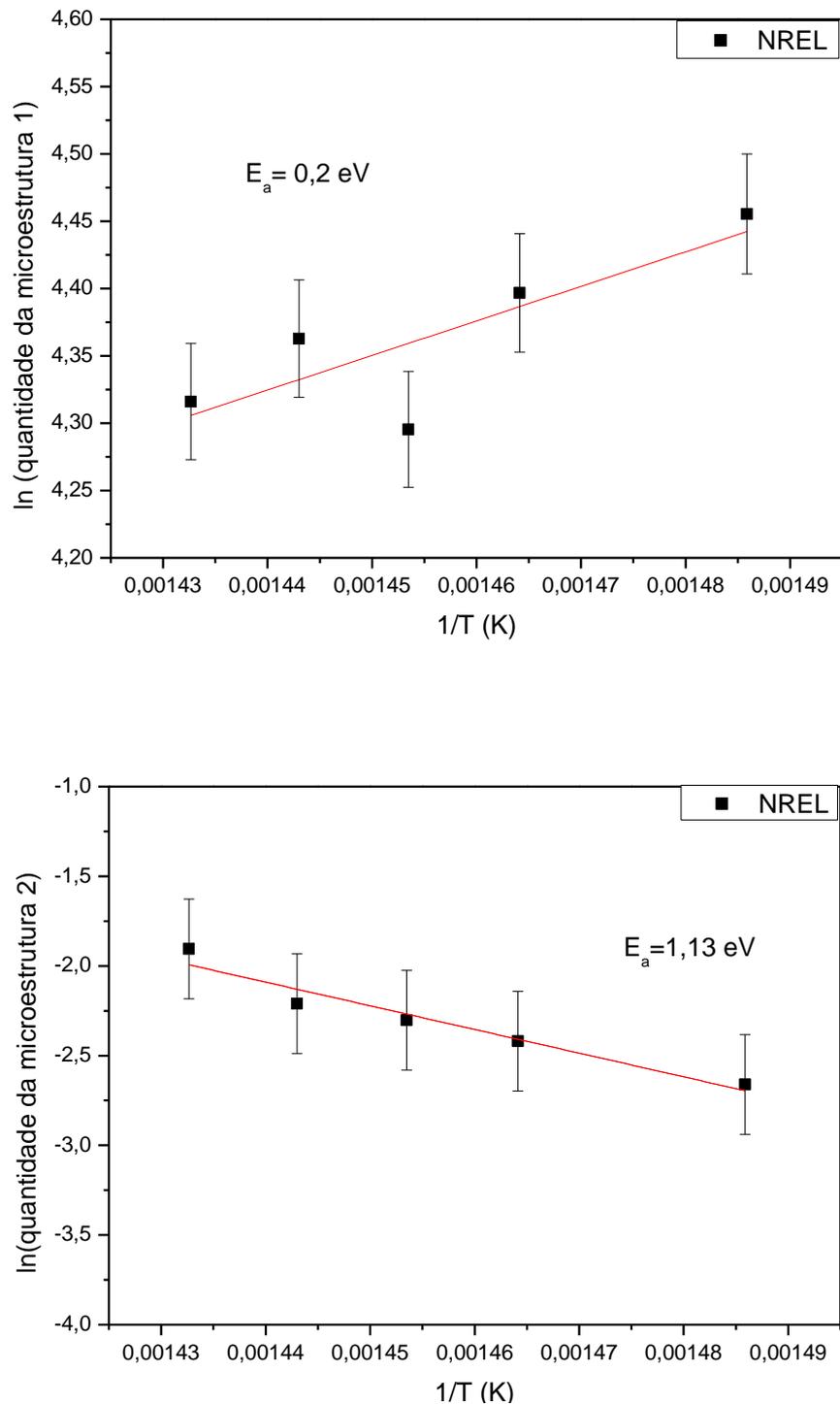
interplanar quanto na composição, devido ao desaparecimento de um dos satélites, conforme desenvolvimento mostrado em GUINIER (1963). Esta alteração está associada a uma alteração no fator de espalhamento do material. O fator de espalhamento é a razão entre a amplitude da radiação espalhada pela distribuição de cargas negativas em torno de um átomo e a amplitude da radiação que seria espalhada se estas cargas estivessem em um único ponto (KITTEL, 2008). Assim, o fator de espalhamento atômico está associado ao número atômico do material. Como os fatores de espalhamento para os átomos de Cd e Te são mais próximos que o dos átomos de Cd e S, a introdução do enxofre na rede causa uma alteração no fator de espalhamento do material, dando origem a novas reflexões. Esta observação fortalece o fato de existir difusão de S na rede do CdTe e, além disso, sugere que o enxofre está ocupando preferencialmente o plano (111). Outro fato importante, é que o satélite à direita do pico desaparece a 420 °C. Isto é uma informação sobre o principal tipo de átomo que está espalhando os raios x (GUINIER, 1963), pois a identificação deste pico significa que temos uma mudança na composição devido a um átomo menor que está sendo introduzido na rede, como o caso do S na rede do CdTe. Outros picos satélites de ordem superior não foram identificados. Isto é atribuído ao fato de que a intensidade destes satélites decai muito rapidamente com a ordem de reflexão.

Para entender qual era o significado da existência de uma quantidade de material nanocristalino nas amostras mesmo após a realização do tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub>, utilizou-se a equação de Arrhenius para avaliar a energia de ativação necessária para o crescimento da microestrutura 2 e para a redução da microestrutura 1 das amostras (FIG. 6.14). Das inclinações destas curvas, foram extraídas as energias de ativação para cada microestrutura. O valor obtido para a energia de ativação associada à microestrutura 1 foi 0,2 eV (FIG. 6.14a)<sup>2</sup>. Conforme abordado na seção 3, CASTRO-RODRÍGUES *et al.* (1998) reportam que a energia de ativação para a migração das vacâncias de cádmio no CdTe é de aproximadamente 0,16 eV. Isto sugere que para que ocorra a difusão do enxofre na rede do CdTe é necessária a existência de vacâncias de cádmio. Estas vacâncias poderiam então ser preenchidas por átomos de telúrio, formando os chamados anti-

---

<sup>2</sup> A inclinação da curva no gráfico da FIG. 6.14a implica em um valor negativo para a energia de ativação deste sistema, que está relacionado ao fato de que a quantidade desta microestrutura diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub>.

sítios de telúrio. Isto deixaria uma ligação instatisfeita na rede do CdTe, que seria ocupada por átomos de enxofre.



**FIG. 6.14** Variação das quantidades das microestruturas 1 e 2 com a temperatura de tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub> para as amostras da série 3.

O valor obtido para a energia de ativação da microestrutura 2 foi 1,13 eV (FIG. 6.14b). LANE *et al.* (1999) reporta que a difusão do S no CdTe para temperaturas abaixo de 490 °C é dominada por um mecanismo com energia de ativação igual a  $(1,06 \pm 0,04)$  eV. Este resultado é um indicativo de que o crescimento da microestrutura 2 pode estar relacionado à introdução de S na camada de CdTe.

Apesar da microestrutura 2 crescer às custas da redução da microestrutura 2, os valores de energia de ativação encontrados na FIG. 6. 14 não são iguais. Isto se deve ao fato que os fenômenos envolvidos no crescimento de uma microestrutura não são iguais aos fenômenos que podem conduzir ao desaparecimento de uma outra microestrutura em um material.

Estes resultados mostram que existem duas barreiras de ativação neste sistema. Uma delas (1,13 eV) está associada à difusão do enxofre no CdTe e a outra (0,2 eV) associada à migração das vacâncias de cádmio no CdTe.

A avaliação das microestruturas 1 e 2 nas amostras da série 2 também foi realizada, contudo, não se observou o mesmo comportamento das amostras da série 3. Supõe-se, neste caso, que o tratamento térmico não tenha sido reproduzível.

#### 6.3.4 CAMADA DE CdTe – SÉRIE 1

A geometria de difração comumente empregada em análises de difração de raios x é a geometria Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ). Nesta geometria, um grande volume do material é analisado. Devido a isto, caso o fenômeno de interdifusão tivesse de fato ocorrido nas amostras, talvez o mesmo não fosse detectado, uma vez que é esperado que ele esteja limitado à interface. Desta forma, mostrou-se necessária para a sua constatação medidas de incidência rasante em amostras de CdTe com espessura reduzida (amostras da série 1).

Para estimar a profundidade de penetração dos raios x em função do ângulo de incidência do feixe, utilizou-se a EQ. 5.4. Os resultados podem ser observados na TAB. 6.9. Lembrando que a espessura da camada de CdTe nestas amostras era

600 nm, escolheu-se a faixa de 1 a 2 graus para variar o ângulo de incidência e analisar a interface CdS/CdTe.

**TAB. 6.9 Relação entre profundidade de penetração no CdTe e o ângulo de incidência de raios x utilizando fonte de Co**

Ângulo (°)	e (nm)
1	269
1,5	404
2	539

As análises de incidência rasante para amostra NT e para duas amostras tratadas com CdCl<sub>2</sub>, a 400 e 415 °C, são apresentadas na FIG. 6.15. A comparação entre as curvas da amostra NT e da amostra tratada a 415 °C mostra que o tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub> promoveu deslocamentos de até 0,5 graus na posição do pico (111), o que implica em uma grande diminuição do parâmetro de rede das amostras.

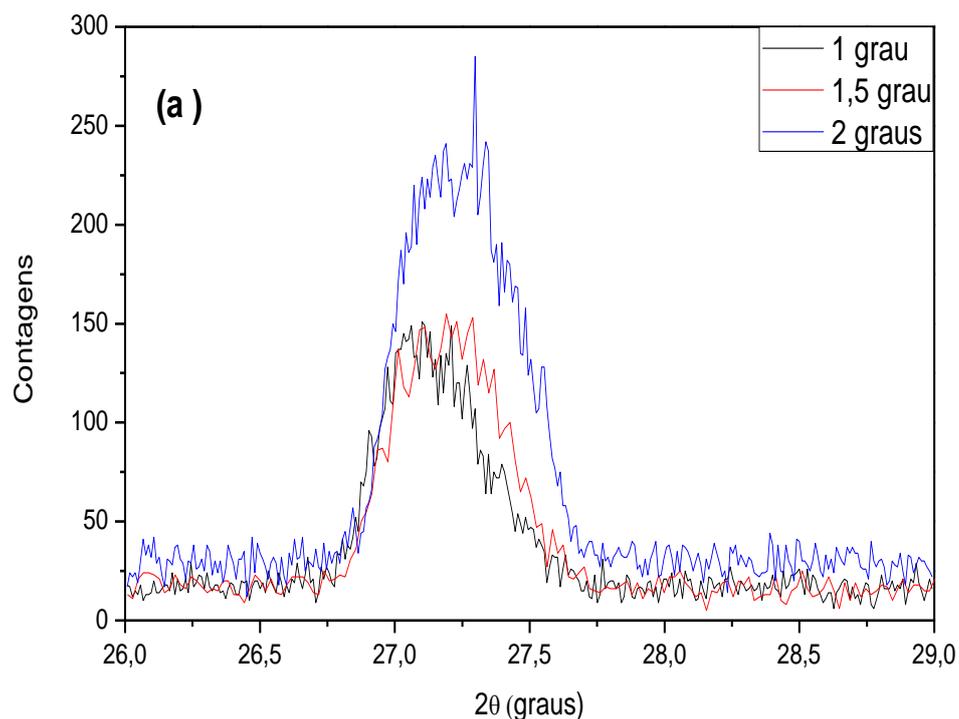
Os resultados do refinamento microestrutural das amostras são sumarizados na TAB. 6.10. Quanto aos valores de tamanho de cristalito, são mostrados na TAB. 6.10 apenas os valores medidos para a amostra NT. Para as demais amostras os valores não são mostrados pois apresentaram um tamanho de cristalito além do limite de resolução da técnica de raios x (150 nm). Desta forma, nota-se um aumento do tamanho de cristalito das amostras com o tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub>.

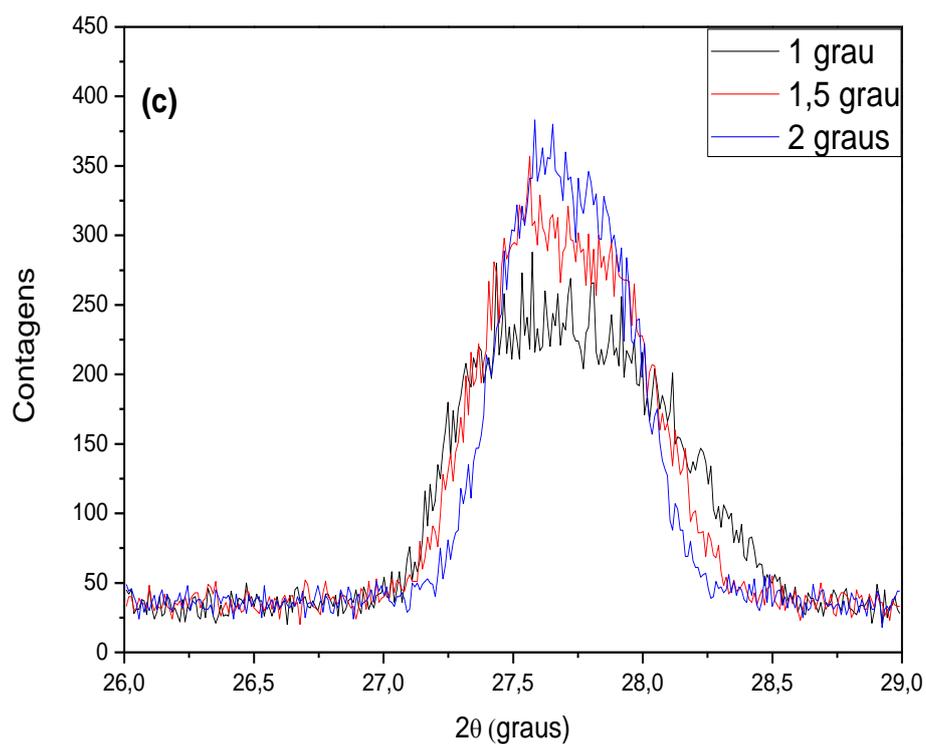
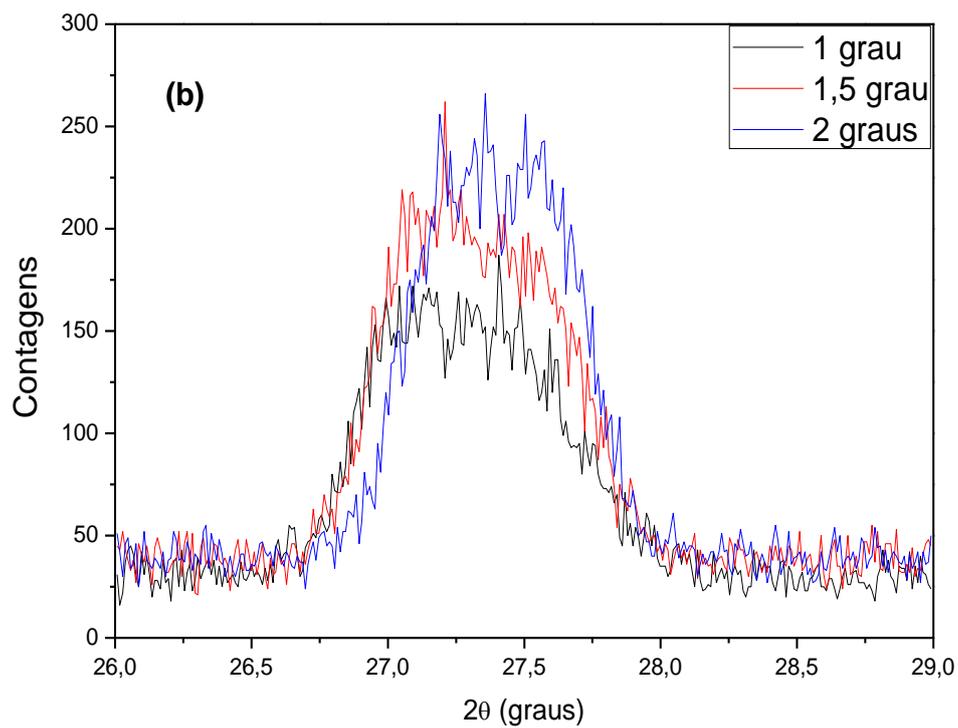
Pode-se observar que a amostra NT possui um parâmetro de rede maior do que o CdTe na forma de pó, o que se deve a uma grande quantidade de macrotensões neste filme. No entanto, com a realização do tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub> a 400 °C este valor diminui em direção ao valor do parâmetro de rede do CdTe na forma de pó, o que mostra um alívio destas macrotensões. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico para 415 °C, são observados para todos os ângulos de incidência parâmetros de rede inferiores ao do CdTe na forma de pó, que estão associados ao processo de interdifusão entre as camadas de CdS e CdTe. Esta redução do parâmetro de rede pode ser explicada com base na diferença entre o raio atômico

dos átomos de Te e S. Por ter um raio atômico menor, o S ao substituir o átomo de Te reduzirá o parâmetro de rede do CdTe em direção ao parâmetro de rede do CdS.

O percentual de microdeformação contido nas amostras, apesar de medido, não foi incluído na TAB. 6.10, pois com a medição de apenas um pico haveria grande incerteza associada a este valor.

A existência de alargamento assimétrico nos picos das amostras tratadas, principalmente próximo à superfície do CdTe, reforça a idéia de o tratamento com CdCl<sub>2</sub> ter sido o responsável por tal efeito. Este efeito poderia estar associado à ocorrência de maclas nos filmes de CdTe, que são defeitos planares muito comuns nestes filmes (AL-JASSIM *et al.*, 1998). Além disso, a redução do parâmetro de rede com o tratamento térmico é um indício de que o alto descasamento entre as redes dos dois materiais foi reduzido.





**FIG. 6.15** Difração do plano (111) no modo de incidência rasante para as amostras da série 1: (a) NT, (b) tratada a 400 °C e (c) tratada a 415 °C, com  $\text{CdCl}_2$ .

A partir do parâmetro de rede obtido no refinamento microestrutural da amostra TT415, foi possível a partir da utilização da lei de Vegard (EQ. 4.3) determinar a quantidade de enxofre que se difundiu para o interior deste filme. Estes valores aparecem listados na TAB. 6.10 e mostram que à medida que a distância da superfície do filme de CdTe aumenta, observa-se um aumento da quantidade de enxofre como era esperado. É importante lembrar que o parâmetro de rede medido é um parâmetro de rede médio encontrado para a profundidade avaliada.

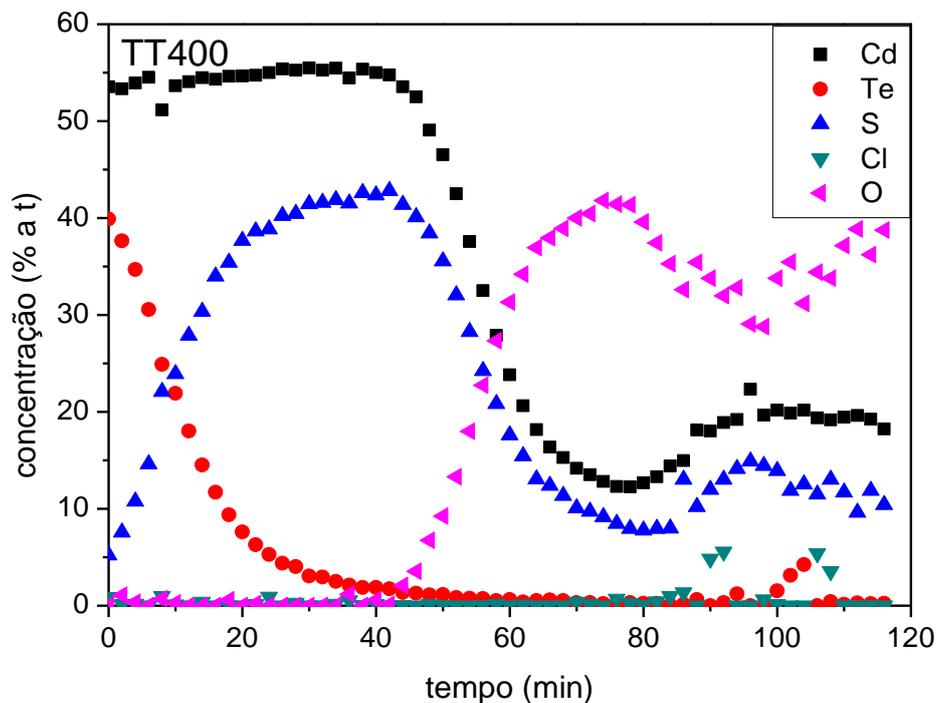
Os resultados de incidência rasante mostram valores de fração molar de enxofre condizentes com os reportados na literatura para as faixas de temperatura utilizadas (FIG. 3.2) e contrapõem-se aos resultados apresentados na TAB. 6.4, que sugerem não ter ocorrido interdifusão nas amostras da série 2 (também depositadas no IME).

**TAB. 6.10 Resultados obtidos no refinamento dos difratogramas das amostras da série 1**

Amostra	Ângulo (graus)	Parâmetro de rede (Å)	Fração molar de enxofre	Tamanho de cristalito (nm)	GOF	Rwp
NT	1	6,602		24,62	1,30	21,26
	1,5	6,587		23,88	1,27	21,14
	2	6,578		23,75	1,37	16,70
TT400	1	6,568		-	1,33	15,91
	1,5	6,556		-	1,46	15,74
	2	6,542		-	1,39	14,77
TT415	1	6,479	0,003	-	2,07	25,87
	1,5	6,473	0,012	-	1,40	13,30
	2	6,471	0,015	-	1,29	12,57

## 6.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

Análises de XPS foram realizadas nas amostras da série 1. Um exemplo de um dos perfis obtidos nestas análises é apresentado na FIG. 6.16. Pode ser observado que a erosão da amostra ocorreu nas camadas de CdTe, CdS e ITO. Foi adotado que a camada de ITO se iniciava no ponto onde a quantidade de oxigênio deixava de ser igual a zero.



**FIG. 6.16** Exemplo de um perfil de concentração obtido para as amostras.

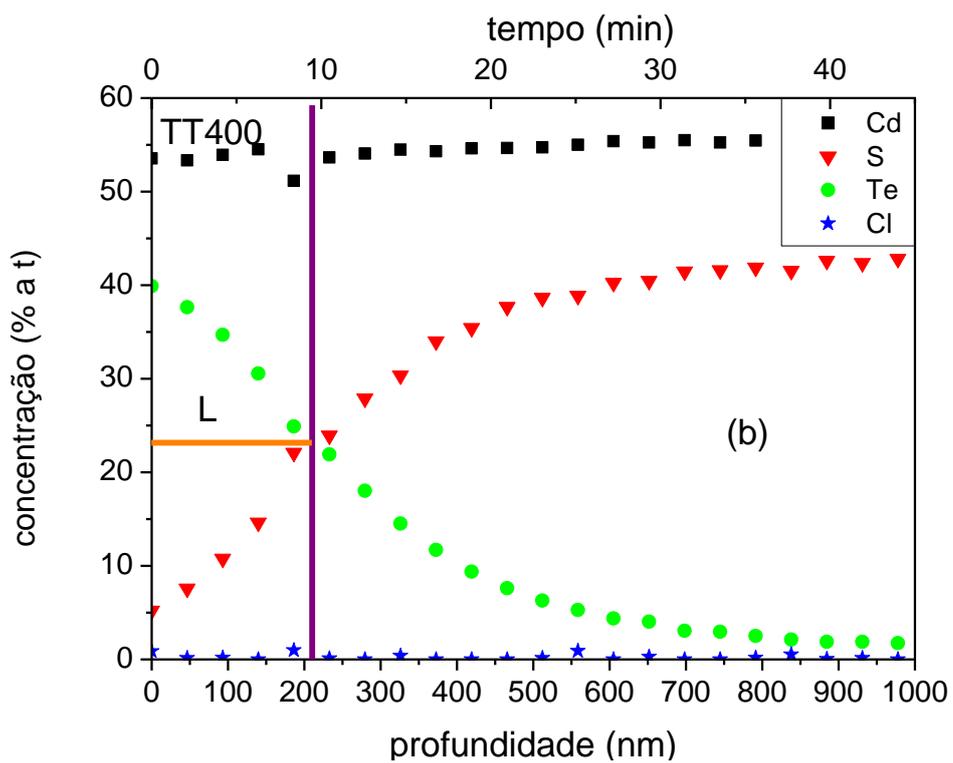
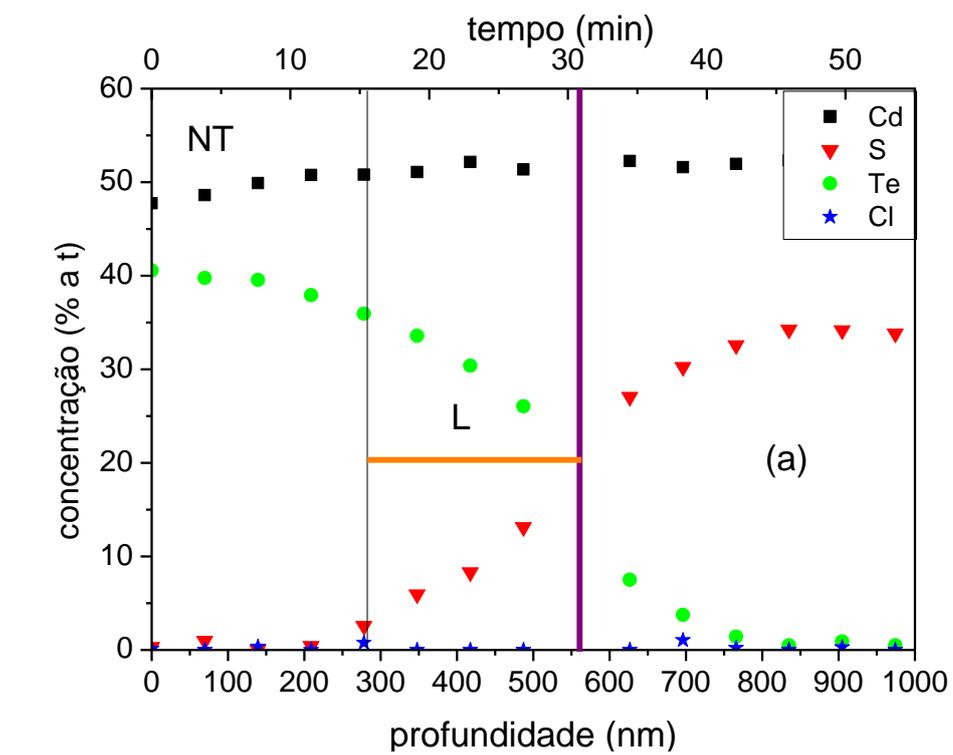
Como pode ser observado na FIG. 6.16 a camada de CdTe possui uma quantidade maior de Cd que de Te. Isto ocorre porque a espessura da camada de CdTe da série 1 representa uma região muito próxima à interface. Este comportamento é observado na literatura em perfis de concentração que utilizam

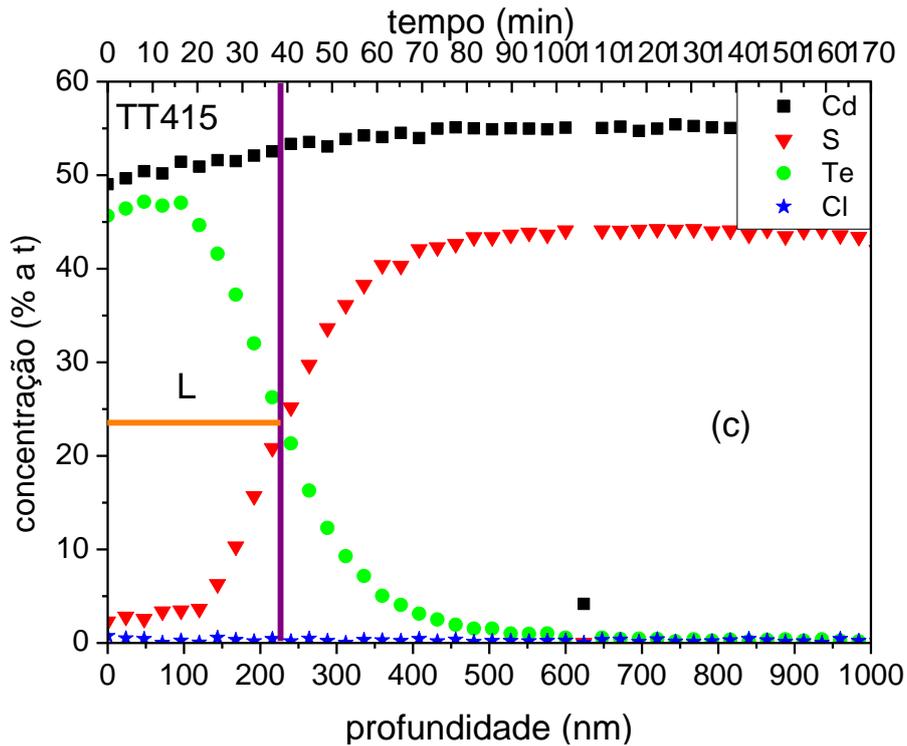
uma pequena espessura da camada de CdTe (GÓMEZ-BAROJAS *et al.*, 2006; ENRÍQUEZ *et al.*, 2007). Caso a espessura do CdTe fosse maior veríamos uma quantidade maior de Te que de Cd, como ocorre em um filme de CdTe do tipo p.

A FIG. 6.17 mostra os perfis de concentração obtidos pela técnica de XPS para as amostras da série 1. Tal análise não foi realizada nas amostras da série 2 e da série 3 devido a elevada espessura da camada de CdTe. Como a taxa de pulverização catódica variou de uma amostra para outra, utilizou-se a espessura das amostras (TAB. 6.1) para a conversão do tempo (em minutos) para profundidade de penetração em (nanômetros) no eixo das ordenadas. Além disso, assumiu-se que a taxa de erosão com Ar nas camadas de CdS e CdTe eram iguais. Nestes perfis, pode-se observar que em todas as amostras, inclusive na amostra NT, ocorreu interdifusão entre as camadas de CdS e CdTe. Isto se deve às altas temperaturas envolvidas no processo de deposição destas camadas.

A posição da junção entre as camadas de CdS e CdTe foi definida para cada amostra da FIG. 6.17 como sendo a região onde ocorre o encontro entre os perfis de concentração de Te e de S. Os resultados mostram que a realização do tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub> nas amostras modificou a posição da junção entre os dois materiais, fazendo com que a mesma fosse deslocada para o interior da camada de CdTe com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Isto ocorreu em virtude da maior difusividade do S no CdTe em relação à difusividade do Te no CdS. A posição da junção pode ser observada na FIG. 6.17 marcada com uma linha vertical na cor roxa.

Na FIG. 6.17 pode ser observada uma linha horizontal (cor abóbora) que marca a camada intermediária formada entre o CdS e o CdTe. Esta camada foi definida como sendo a distância entre a posição da junção e o ponto onde foi medida a última concentração de S na camada de CdTe diferente de zero. Pode-se observar que a espessura da liga CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> formada entre os dois materiais foi de aproximadamente 250 nm para a amostra NT. Já para as amostras tratadas com CdCl<sub>2</sub>, a espessura da liga seria superior a este valor, caso a espessura da camada de CdTe tivesse sido maior. Isto mostra que ocorreu um crescimento da camada interfacial com a realização do tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub>.





**FIG. 6.17 Perfis de concentração das amostras da série 1: (a) NT, (b) tratada a 400 °C e (c) tratada a 415 °C, com CdCl<sub>2</sub>.**

A partir dos resultados obtidos na FIG. 6.17 foi possível a construção da TAB. 6.11, que mostra o coeficiente de difusão do enxofre na camada de CdTe obtido para cada amostra. Para a obtenção destes valores foi empregado um ajuste que utilizava uma função gaussiana, tal como a EQ. 3.19. O valor de  $t$  foi adotado como sendo o tempo de deposição da camada de CdTe, em virtude de existir interdifusão na amostra NT. Os resultados mostram que o coeficiente de difusão das amostras aumentou com a temperatura do tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub>.

Na TAB. 6.11 também pode ser observado o valor médio da composição de cada amostra, dada da superfície até a região da junção. Os valores indicam que a maior parte da difusão do enxofre na rede do CdTe de fato ocorreu durante o tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub> nas amostras. Os valores encontrados concordam com os reportados por GIBSON *et al.* (2002) para amostras tratadas a 400 °C com CdCl<sub>2</sub> em tempos de tratamento que chegaram a 60 min.

Os resultados mostram também que os dados de composição obtidos no refinamento microestrutural das amostras da série 3 podem não estar

superestimados e que, o enxofre pode de fato estar substituindo o Te na rede do CdTe.

**TAB. 6.11 Resultados obtidos nas análises de XPS das amostras da série 1**

Amostra	Coeficiente de difusão (cm <sup>2</sup> /s)	Distância da interface à superfície (nm)	Fração molar de enxofre
NT	5,39 x10 <sup>-12</sup>	550	0,04
TT400	7,6x10 <sup>-12</sup>	210	0,14
TT415	9,6x10 <sup>-12</sup>	228	0,10

## 6.5 EFICIÊNCIA QUÂNTICA DAS CÉLULAS

As curvas de resposta espectral para as amostras das séries 2 e 3 podem ser observadas na FIG. 6.18. Nestas curvas, a resposta na região de altos comprimentos de onda é limitada pela absorção da camada de CdTe, que ocorre entre 850-870 nm, enquanto que na região de baixos comprimentos de onda, a eficiência quântica diminui devido à absorção na camada de CdS, em comprimentos de onda entre 500 a 520 nm. Observando a FIG. 6.18, pode-se constatar que, na região entre 540-820 nm, o tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub> nas células de CdS/CdTe favoreceu a coleta mais eficiente dos portadores foto gerados quando as amostras da série 2 foram tratadas a 415 °C e quando as amostras da série 3 foram tratadas a 400 °C. Para as demais temperaturas, nota-se um decréscimo da resposta espectral. O decréscimo da resposta espectral na região entre 540-820 nm é devido às propriedades da camada de CdTe. Isto significa que existe uma temperatura ótima de tratamento térmico (415 °C para as amostras da série 2 e 400 °C para as amostras da série 3). Temperaturas inferiores de tratamento térmico não devem ter sido suficientes para que o cloro se difundisse por todo o volume do material e temperaturas mais elevadas devem ter implicado na difusão excessiva de cloro para a camada de CdS, que, conforme abordado na seção 3.3, é prejudicial às células, pois pode aumentar a resistividade da camada.

Modificações na resposta espectral na região de altos comprimentos foram avaliadas determinando-se o ponto em que a porção linear do gráfico QE *versus*  $hc/\lambda$  encontra o eixo x, tornando possível a determinação da energia de banda proibida das amostras. Com estes valores, foram obtidos os valores da fração molar de enxofre (x) da liga  $CdS_xTe_{1-x}$  em cada amostra utilizando a EQ. 4.4. Para isto utilizou-se o valor de k igual a 1,8. Estes valores aparecem listados nas TABs. 6.12 e 6.13. Na amostra recozida da série 2 tal cálculo não foi efetuado em virtude de não haver uma clara separação entre as bandas das camadas de CdS e CdTe.

Diferenças significativas foram encontradas para os valores de banda proibida das amostras da série 1, medidos pela técnica de absorção óptica, e para os das amostras da série 2, medidos pela técnica de eficiência quântica. Isto pode estar associado às diferenças existentes na espessura das amostras implicando em diferentes microestruturas. O filme depositado com maior espessura teria uma microestrutura com menos defeitos que aquele depositado com menor espessura. Além disso, cabe ressaltar que, efetuar um tratamento térmico em amostras com espessuras tão distintas deve de fato conduzir a resultados igualmente distintos, uma vez que quanto maior for a espessura da camada depositada uma quantidade menor de cloro chegará a interface CdS/CdTe.

Os resultados da TAB. 6.12 e da TAB. 6.13 mostram que ocorreu uma redução de 0,03 eV na energia da banda proibida das amostras da série 2 e de 0,01 eV na energia de banda proibida das amostras da série 3. Esta pequena variação é justificável devido à pequena faixa de variação de temperatura utilizada. Além disto, as TABs. 6.12 e 6.13 mostram um aumento da fração molar de enxofre com o aumento da temperatura de tratamento térmico com  $CdCl_2$ . Cabe ressaltar que os valores obtidos para a fração molar de enxofre nestas amostras obtidos pela técnica XPS foram inferiores àqueles obtidos para as amostras de espessura reduzida da série 1, como anteriormente explicado. Isto pode estar associado a diferentes microestruturas das amostras e a resolução da técnica de caracterização empregada.

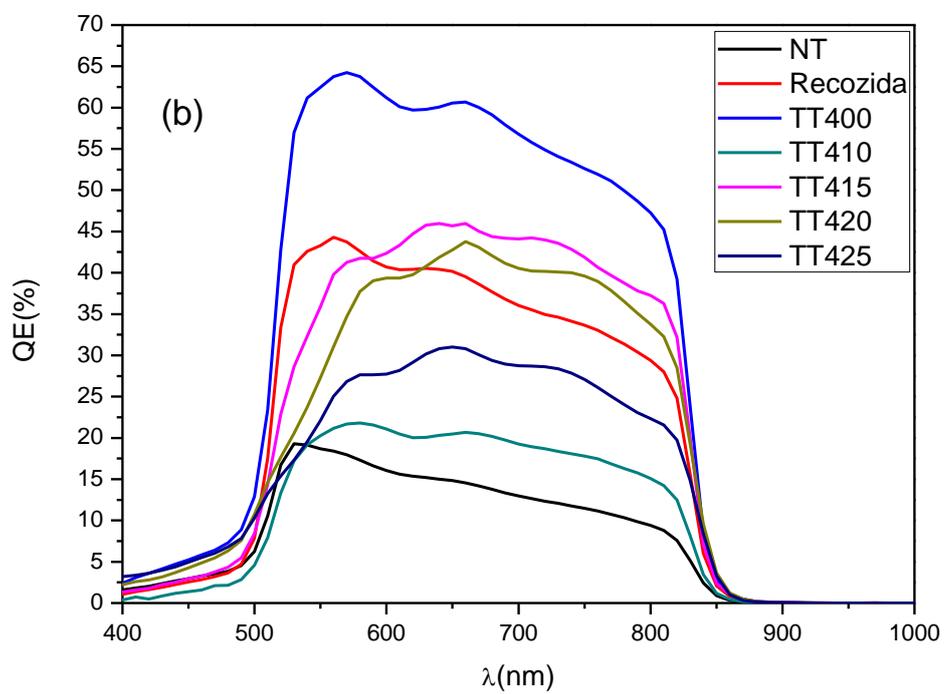
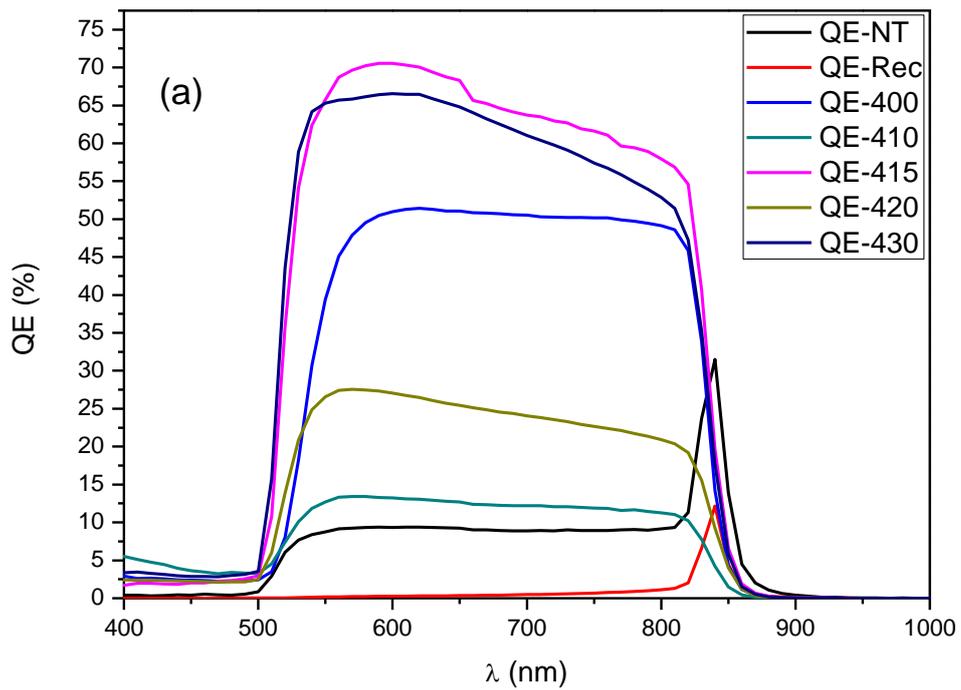


FIG. 6.18 Resposta espectral para as células (a) da série 2 e (b) da série 3.

**TAB. 6.12 Energia de banda proibida e fração molar de enxofre para as células da série 2**

Amostra-IME	Eg (eV)	Fração molar de enxofre (x)
NT	1,484±0,003	0,019
TT400	1,456±0,003	0,058
TT410	1,450±0,002	0,066
TT415	1,453±0,002	0,061
TT420	1,445±0,003	0,075
TT430	1,452±0,002	0,062

**TAB. 6.13 Energia de banda proibida e fração molar de enxofre para as células da série 3**

Amostra-NREL	Eg (eV)	Fração molar de enxofre (x)
NT	1,460±0,001	0,051
Recozida	1,465±0,001	0,044
TT400	1,466±0,001	0,043
TT410	1,462±0,001	0,047
TT415	1,466±0,001	0,043
TT420	1,453±0,002	0,061
TT425	1,449±0,002	0,067

A forma arredondada das curvas QE na FIG. 6.18 na região entre 500 e 590 nm mostra a ocorrência da formação da liga  $\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$  entre as camadas de CdS e CdTe, conforme pode ser observado na FIG. 2.8. Apesar do objetivo deste trabalho ser o estudo da liga  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ , estimou-se nas amostras da FIG. 6.18 o valor da espessura (L) da liga  $\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$  formada entre as camadas de CdS e CdTe, da mesma forma que GUPTA *et al.* (2001). Esta espessura foi calculada com base na diferença entre a localização da queda na absorção na região de baixos comprimentos de onda e a localização da queda da absorção que teríamos em

amostras sem a ocorrência de processos interdifusivos, ou seja, a queda da absorção devido apenas à camada de CdS. Os valores encontrados são mostrados na TAB. 6.14 e concordam com os reportados nesta referência. Verifica-se a existência da camada interfacial até mesmo na amostra NT, o que é devido às elevadas temperaturas utilizadas na deposição da camada de CdTe. Além disto, a TAB. 6.14 mostra que o valor da camada interfacial aumentou com a realização do tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$ , o que prova que este tratamento aumenta a interdifusão entre as camadas de CdS e CdTe.

A formação da liga  $\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$  na amostra NT já havia sido anteriormente verificada nas amostras da série 1 e, como anteriormente comentado, está relacionada a uma interdifusão durante a deposição da camada de CdTe. Contudo, verifica-se na FIG. 6.17 que a espessura da liga  $\text{CdTe}_y\text{S}_{1-y}$  foi maior que da TAB. 6.14, isto pode ser devido tanto à diferenças microestruturais entre as séries de amostras, quanto à resolução da técnica empregada.

**TAB. 6.14 Variação da espessura da liga  $\text{CdTe}_y\text{S}_{1-y}$  com a temperatura de tratamento térmico**

Amostra-IME	L (nm)	Amostra-NREL	L (nm)
NT	26	NT	5,64
Recozida	-	Recozida	17,82
TT400	46	TT400	24,29
TT410	39	TT410	35,5
TT415	46	TT415	48,6
TT420	39	TT420	68,71
TT430	37	TT425	56

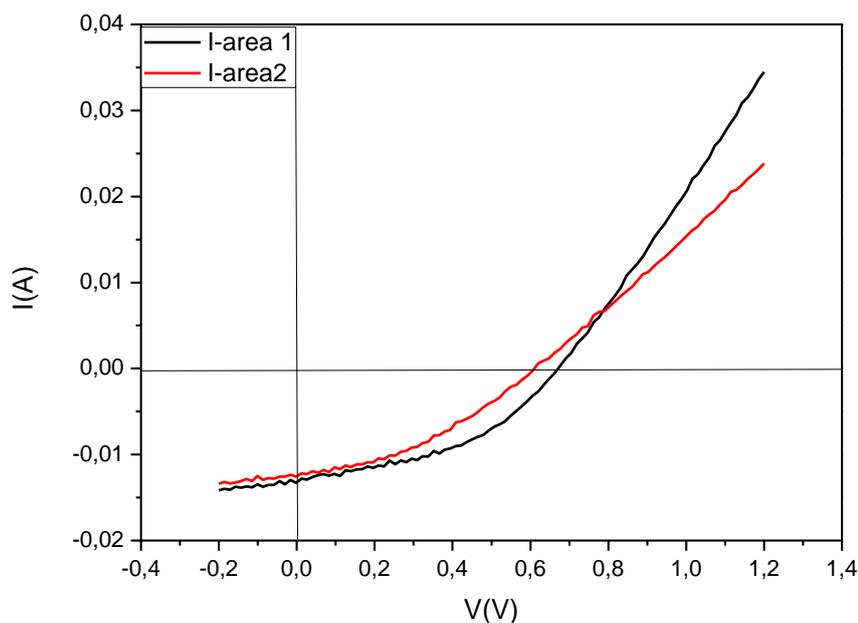
Pode-se observar no espectro das amostras NT e recozida da série 2 a baixa resposta espectral na região de baixos comprimentos de onda (junção enterrada). Este comportamento não foi verificado nas amostras tratadas, evidenciando uma melhoria dos dispositivos com o tratamento térmico. Isto está em concordância com os resultados encontrados por ALTURKESTANI (2000), que relacionou este

comportamento a uma deficiência de cloro nas amostras e não somente a uma deficiência de oxigênio, como o reportado em outros trabalhos (TYAN, 1984; DHERE, 1997). A hipótese aqui sugerida é que nas amostras tratadas com  $\text{CdCl}_2$ , o cloro formou complexos aceitadores com as vacâncias de cádmio existentes no CdTe, o que melhorou as características tipo-p do CdTe. Nas amostras em que não ocorreu o tratamento (NT e recozida), devido à falta de cloro, isto não ocorreu, fazendo com que o comportamento observado pela camada fosse similar ao de um CdTe tipo-n.

## 6.6 MEDIDAS DE CONVERSÃO FOTOVOLTAICA

A caracterização fotovoltaica das células foi realizada com o objetivo de verificar se as mudanças microestruturais e ópticas ocorridas nas amostras proporcionaram dispositivos mais eficientes.

Como mostrado na FIG. 5.5, as células da série 2 foram divididas em duas áreas e as células da série 3 foram divididas em 6 áreas. A FIG. 6.19 mostra a curva I-V para duas áreas diferentes em uma amostra da série 2 tratada a 415 °C. Diferenças significativas nos parâmetros fotovoltaicos podem ser observadas nestas duas curvas, evidenciando uma falta de uniformidade nos dispositivos, provavelmente causada nas etapas de fabricação do contato traseiro. Desta forma, com o objetivo de uniformizar as análises, usaremos a área 1 marcada nas células da série 2 (FIG. 5.5a) e área 2 marcada nas células da série 3 (FIG. 5.5b), que foram as áreas que apresentaram maior uniformidade no contato traseiro e não apresentavam regiões com descolamento do substrato.

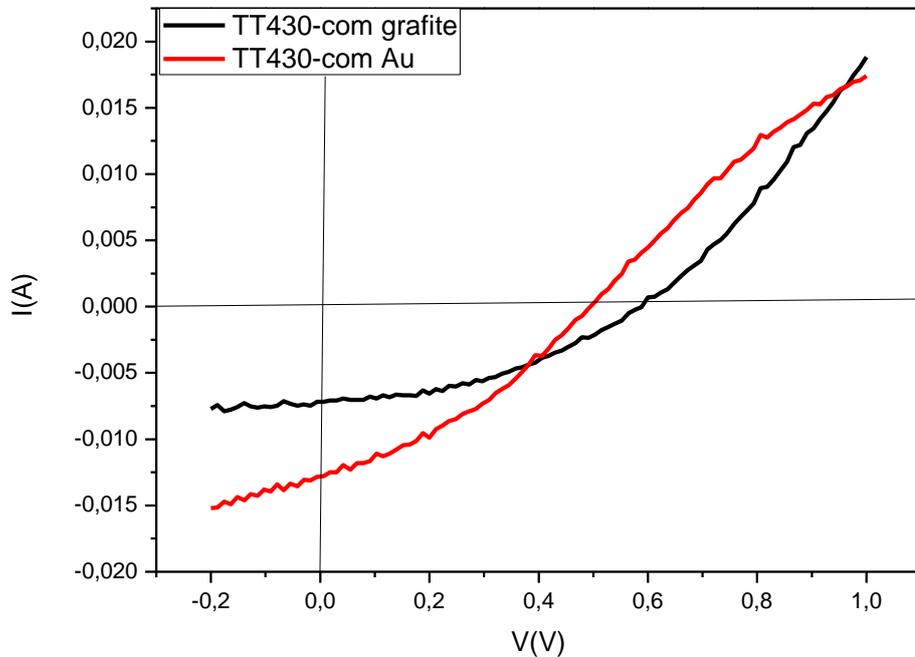


**FIG. 6.19** Curvas I x V para duas áreas da célula de CdS/CdTe da série 2 tratada com CdCl<sub>2</sub> a 415 °C.

Inicialmente dois contatos de fundo para as células foram utilizados: ouro e pasta de grafite dopada com 1% de CuTe. A FIG. 6.20 mostra a comparação entre as curvas I x V de uma célula que utilizava contato de Au e outra que utilizava contato de pasta de grafite. As duas células foram tratadas a 430 °C. Observa-se que a pasta de grafite forneceu um melhor contato para as células, aumentando a eficiência dos dispositivos através da diminuição do “roll-over”. Nas células onde o contato de fundo era de Au, observou-se além do “roll-over”, um baixo valor de resistência em paralelo, que limitou o fator de forma da célula. É importante salientar que a existência do “roll-over” nas células está associada não somente a uma retificação no contato traseiro, mas também a qualquer outra barreira de potencial que exista em alguma outra interface da célula ou mesmo na camada de CdTe.

A qualidade superior dos dispositivos que possuíam contato de pasta de grafite dopada com CuTe foi constatada para todas as temperaturas de tratamento. Desta forma, apenas as células com tais contatos serão analisadas. Uma comparação entre os parâmetros fotovoltaicos para as duas células mostradas na Fig. 6.20 é feita na TAB 6.15. O aumento da eficiência dos dispositivos que continham contato de pasta de grafite dopada com CuTe está associado a um aumento da fotocorrente e

do  $V_{oc}$ , que pode ser devido a introdução de níveis rasos no CdTe (através da formação de defeitos do tipo  $Cu_{Cd}$ ).



**FIG. 6.20** Comparação das curvas  $I \times V$  para uma célula da série 2 tratada a 430 °C com  $CdCl_2$  com contatos de Au e pasta de grafite.

**TAB. 6.15** Comparação entre os contatos de Au e pasta de grafite

Contato	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{oc}$ (V)	FF(%)	$R_p$ (ohm)	$R_s$ (ohm)	$\eta$ (%)
Pasta de grafite dopada com 1% de CuTe	19,7	0,59	40,4	1,26E+2	3,13E+1	4,7
Au	11,0	0,49	34,7	6,29E+1	2,40E+1	1,9

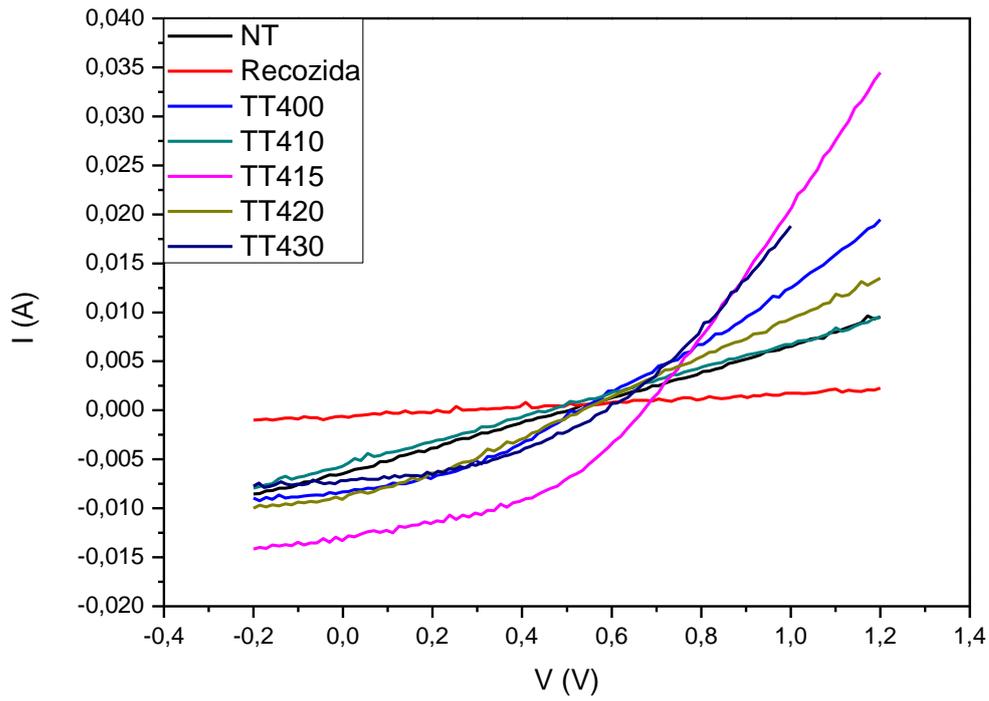
A FIG. 6.21 mostra as curvas  $I \times V$  das células da série 2. Pode-se observar que apenas as células tratadas termicamente apresentaram um comportamento exponencial na curva  $I \times V$ . Isto evidencia a eficácia dos parâmetros que foram utilizados no tratamento com  $CdCl_2$ . As curvas também mostram a ocorrência de

perdas associadas à baixa resistência em paralelo, evidenciada pela inclinação das curvas no 3º quadrante. Isto indica a existência de caminhos alternativos para a corrente (shunt paths) ocasionados, por exemplo, por descontinuidades nos filmes de CdS ou CdTe. Os parâmetros fotovoltaicos, FF,  $J_{sc}$  e  $V_{oc}$ , foram todos baixos quando comparados aos valores da célula recorde (TAB. 2.1). O baixo valor de FF é devido principalmente à baixa resistência em paralelo, o que sugere que a camada de CdS ainda precisa ser melhorada. Como esta camada já foi depositada com uma espessura elevada, talvez possa ser obtido uma melhor qualidade da camada de CdS através da introdução de oxigênio no sistema de deposição. Os melhores resultados encontrados foram para as amostras tratadas a 415 °C. Observa-se que, para temperaturas mais altas, as células apresentaram eficiências e parâmetros fotovoltaicos inferiores, o que mostra que as temperaturas de tratamento foram excessivas (TAB. 6.16).

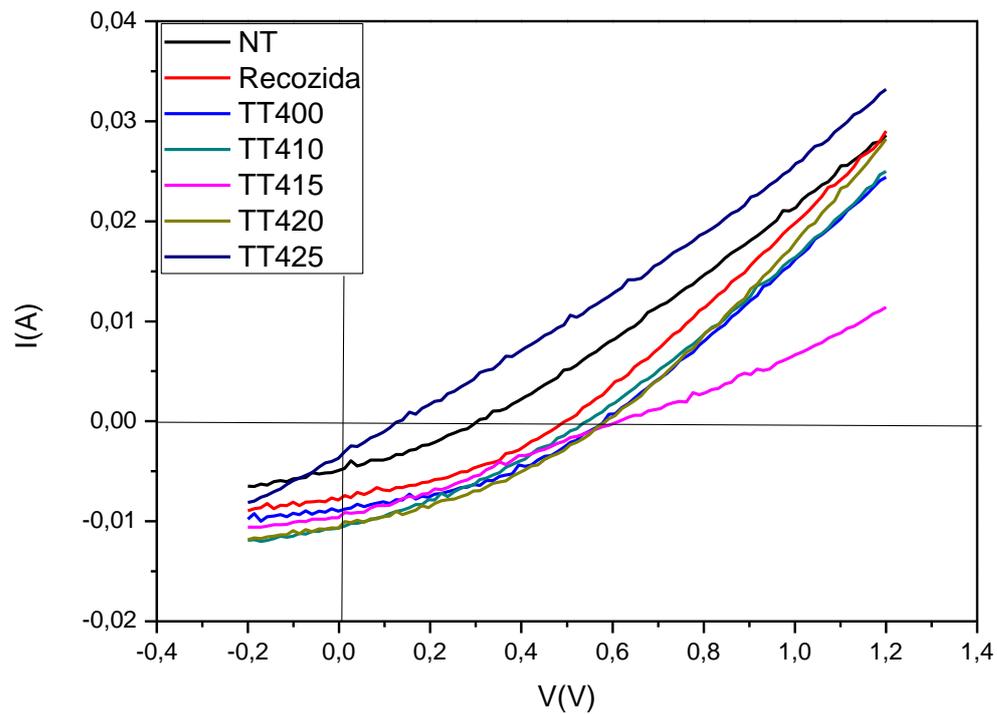
Os melhores resultados encontrados nas amostras da série 3 foram obtidos para a amostra tratada a 400 °C, conforme mostra a FIG. 6.22. Esta temperatura de tratamento tem sido a mesma que hoje é utilizada na fabricação destes dispositivos no NREL. Temperaturas superiores a 415 °C promoveram o aparecimento de bolhas na superfície do filme, sendo que para maiores temperaturas os filmes se descolaram do substrato. Isto mostra que o tratamento térmico nestas temperaturas foi excessivo, justificando a diminuição na corrente de curto circuito das células. Os parâmetros característicos destas células aparecem listados na TAB. 6.17.

É necessário ressaltar que os valores de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF,  $R_p$  e  $R_s$  das células da série 2 (produzida no IME) são equiparáveis aos apresentados pelas células da série 3 (produzida no NREL), o que reforça a idéia de que a introdução do oxigênio no processo de deposição é um dos gargalos para a obtenção de dispositivos mais eficientes. Isto está associado ao papel do oxigênio na limitação de processos interdifusivos entre as camadas de CdS e CdTe.

A diminuição da eficiência para temperaturas superiores a 415 °C nas amostras da série 2 pode estar associada a uma excessiva interdifusão entre as camadas de CdS e CdTe, que promove uma diminuição do  $V_{oc}$  (ROUSSILLON *et al.*, 2005), como pode ser observado na TAB. 6.16. Isto pode resultar no surgimento de regiões onde o CdS foi consumido, dando origem a um contato direto entre a camada de SnO<sub>2</sub> e a camada de CdTe.



**FIG. 6.21** Curvas I x V das células da série 2.



**FIG. 6.22** Curvas I x V para as células da série 3.

Nas TABs. 6.16 e 6.17 são mostrados o fator do diodo ( $A$ ) e  $J_0$ , os quais foram obtidos, respectivamente, da inclinação das curvas no escuro e do intercepto da extrapolação das curvas com o eixo  $y$  do gráfico de  $\ln J \times V$  entre 0,2 e 0,6 V, conforme proposto por OMAN *et al.* (1995). O fator do diodo é um dos principais limitadores da eficiência de uma célula solar. Bons dispositivos possuem o fator do diodo próximo a unidade. Do mesmo modo, altos valores de corrente de saturação indicam uma elevada recombinação, que pode ser devido à existência de defeitos interfaciais, que promovem uma diminuição do  $V_{oc}$  da célula.

O fator de preenchimento das células e o  $V_{oc}$  são fortemente afetados pelos valores de fator de qualidade do diodo e corrente de saturação e, desta forma, uma boa combinação destes parâmetros costuma resultar em uma boa eficiência dos dispositivos. Comparando os valores encontrados nas TABs. 6.16 e 6.17, pode-se observar que a célula mais eficiente da série 2 possuiu o menor valor de fator de qualidade do diodo e, devido a isso, pode-se considerar que um aumento ainda maior da qualidade deste dispositivo será conseguida com uma diminuição de  $J_0$ , que acarretará em um maior valor de  $V_{oc}$ . Já para o dispositivo mais eficiente da série 3, será necessária uma melhoria no fator do diodo.

Além disso, o valor do fator de qualidade do diodo observado para a amostra da série 2 tratada a 415 °C é um claro indício de que ocorreu uma redução na recombinação na região de depleção, que pode estar associado a diminuição de estados interfaciais em virtude da ocorrência de interdifusão entre as camadas de CdS e CdTe (ALTURKESTANI, 2010).

**TAB. 6.16 Parâmetros fotovoltaicos das células da série 2**

Amostra	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	R <sub>p</sub> (x10) (ohm)	η (%)	R <sub>s</sub> (x10) (ohm)	A	J <sub>0</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	Área (cm <sup>2</sup> )
NT	10,77	0,507	24,6	8,6	1,34	6,9	1,72	3,57	0,599
Recozida	1,25	0,265	30,2	23	0,10	4,4	8,05	5,47	0,492
TT400	19,92	0,516	39,3	16	4,05	3,6	2,65	3,05	0,418
TT410	9,17	0,455	25,7	6,1	1,07	9	3,72	2,2	0,619
TT415	24,46	0,671	42,4	9,7	6,97	1,9	1	2,99	0,541
TT420	17,42	0,534	31,1	4,4	2,89	4,4	1,6	2,99	0,518
TT430	19,72	0,588	40,4	12,6	5,3	3,13	1,77	3,19	0,364

**TAB. 6.17 Parâmetros fotovoltaicos das células da série 3**

Amostra	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	R <sub>p</sub> (x10) (ohm)	η (%)	R <sub>s</sub> (x10) (ohm)	A	J <sub>0</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	Área (cm <sup>2</sup> )
NT	8.36	0.303	31.8	7.60	0,81	3.6	0,95	2,6	0,585
Recozida	17,37	0,455	37,7	11	2,97	3,6	2,09	3,43	0.610
TT400	21,74	0,581	38,5	12	4,86	3	1,78	3,07	0.412
TT410	20,05	0,544	32,4	10	3,54	3,5	1,9	3,14	0,532
TT415	22,05	0,614	28,2	12	3,83	5,8	1,29	3,03	0,434
TT420	19,78	0,585	35,3	9,5	4,08	2,9	1,6	3,17	0,536
TT425	18,35	0,602	34,3	10	3,79	3,7	5,55	3,29	0,451

## 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A diferença entre os valores encontrados para a fração molar de enxofre obtida para cada uma das técnicas será comentado abaixo:

O refinamento microestrutural das amostras utilizando a técnica de difração de raios x na geometria Bragg-Brentano indicou a presença de enxofre apenas nas amostras da série 3, provavelmente pelo fato destas amostras terem menor espessura que as amostras da série 2. Assim, nas amostras da série 2, talvez não tenha sido atingida a região da interface entre as camadas de CdS e CdTe.

A utilização da técnica de incidência rasante indicou uma quantidade de enxofre presente nos filmes da série 1 compatível com os resultados encontrados na literatura, porém a utilização de apenas um pico na medida pode ter induzido a avaliações incorretas sobre a geometria do equipamento, e ter prejudicado o refinamento dos difratogramas.

Com relação a técnica de eficiência quântica, a sua limitação reside no fato de analisarmos um grande volume de material, e uma vez que o fenômeno de interdifusão ocorre na região da interface entre os dois materiais, isto pode conduzir a resultados equivocados.

A técnica de XPS possui confiança de até 10% nos resultados e provavelmente indicou valores mais precisos da composição da liga.

Além disso, conforme comentado no CAPÍTULO 6, a utilização da técnica de incidência rasante e espectroscopia óptica em amostras de espessura reduzida pode levar a resultados equivocados em virtude da diferença entre as microestruturas de um filme fino e de um filme espesso.

## 8. CONCLUSÕES

A existência de processos interdifusivos entre as camadas de CdS e CdTe foi comprovada. Os resultados obtidos pela técnica XPS indicam que esta interdifusão ocorre em duas etapas do processamento destas células: durante a deposição do filme de CdTe e durante a realização do tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub>. A primeira etapa se deve a elevada temperatura utilizada na deposição do filme de CdTe e a segunda, ao aumento da mobilidade dos átomos de enxofre causada pela redução do ponto de fusão do CdTe.

O valor de 0,2 eV para a energia de ativação associada a microestrutura 1 indica a necessidade de existirem vacâncias de cádmio para que ocorra a difusão do enxofre na rede do CdTe. Já o valor de 1,13 eV para a energia de ativação associada a microestrutura 2 corresponde a energia de ativação para a difusão de átomos de enxofre no CdTe. Propõe-se que com a migração dos átomos de cádmio, o átomo de telúrio poderia formar um defeito do tipo Te<sub>Cd</sub>, deixando um sítio desocupado, e que poderia ser preenchido pelo enxofre, dando origem a substituição entre estes átomos.

O tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub> aumentou a quantidade de enxofre presente no CdTe e conseqüentemente a espessura da liga CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>.

Os resultados de XPS na série 1 mostram que na amostra tratada a 415 °C com CdCl<sub>2</sub>, a liga tem espessura superior a 250 nm e composição dada por CdS<sub>0,1</sub>Te<sub>0,9</sub>. Contudo, a concentração do enxofre no CdTe foi muito superior à reportada na literatura, provavelmente em virtude da ausência de oxigênio nas etapas de processamento das células.

Com relação às conseqüências da introdução do enxofre na rede do CdTe verificou-se uma redução da energia de banda proibida e diminuição do parâmetro de rede das amostras, o que acarretou em um alívio das macrotensões presentes nos filmes.

Já para os dispositivos, a principal conseqüência foi a alteração da resposta espectral na região de baixos comprimentos de onda.

A maior eficiência foi obtida para a célula da série 2 tratada a 415 °C. Esta célula possuía fator do diodo igual a 1, o que significa baixa recombinação interfacial. Isto pode indicar que as propriedades da camada  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  formada nestas condições favoreceram o aumento da eficiência. Contudo, a relação entre a extensão do processo de interdifusão e a maior eficiência alcançada não é possível, devido aos diversos fatores que conjuntamente contribuem para aumentar a eficiência de uma célula solar, tais como baixa resistência dos contatos e boa uniformidade da camada de CdS.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADACHI, S. **Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors**. 1<sup>a</sup> ed. John Wiley & Sons. 2009
- AL-ANI, S. K. J.; MAKADSI, M. N.; AL-SHAKARCHI, I. K.; HOGARTH, C. A. **Preparation, and structural, optical and electrical properties of the CdTe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> system**. Journal of Materials Science, vol. 28, Issue 1, p. 251-258, 1993.
- 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, p. 583-586, 2000.
- AL-JASSIM, M.M., DHERE, R.G., JONES, K.M., HASOON, F.S., AND P. SHELDON, P. **The Morphology, Microstructure, and Luminescent Properties of CdS/CdTe Films**. Presented at the 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion; 6-10 July 1998; Vienna, Austria.
- AL-SHAKARCHI, E. K. **Computational Study for the Structural Change of the System CdTe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> Thin Film**. Turk J Phys., vol. 25, p. 355 – 362, 2001.
- ALTURKESTANI, M. **CdTe Solar Cells: Key Layers and Electrical Effects**. Tese de doutorado. Durham. 2010.
- ASLAN, M. H., SONG, W., TANG, J., MAO, D., COLLINS, R. T., LEVI, D. H., AHRENKIEL, R. K., LINDSTROM, S. C., JOHNSON, M. B. **Sulfur Diffusion in Polycrystalline thin film CdTe Solar Cells**. Materials Research Society Symposium Proceedings, vol. 485, p. 203–208, 1998.
- ALVES, M. E., MASCARENHAS, P. Y., VAZ, C. M. P. **Aspectos Teóricos e Perspectivas da Aplicação do Método de Rietveld à Quantificação Mineralógica de Solos**. Boletim de pesquisa e desenvolvimento. ISSN 1678-0434, 2005.
- AVILLEZ, R. R., CLEVINGER, L. A., THOMPSON, C. V., TU, K. N. **Quantitative investigation of titanium/amorphous silicon multilayer thin film reaction multilayer**. Journal of Materials Research, vol. 5, p. 583-600, 1990.
- BABKAIR, S. S. **Charge Transport Mechanisms and Device Parameters of CdS/CdTe Solar Cells Fabricated by Thermal Evaporation**. JKAU: SCI., vol. 22, n<sup>o</sup>. 1, p. 21-33. 2010.
- BIRKMIRE, R.W., PHILLIPS, J.E., SHAFARMAN, W.N., ESER, E., HEGEDUS, S.S., AND MCCANDLESS, B.E. Optimization of processing and modeling issues for thin film solar cell devices including concepts for the development of polycrystalline multijunctions. Annual Report. University of Delaware. 2001.

- 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. Annual Report. 3 February 1997 - 2 February 1998.
- BIRKMIRE, R. W., ESER, E. Polycrystalline thin film solar cells: Present status and future potential. Annual Review of Materials Science, vol. 27, p. 625-53, 1997.
- BOSIO, A., ROMEO, N., MAZZAMUTO, S., CANEVARI, V. **Polycrystalline CdTe Thin Films for Photovoltaic Applications**. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, vol. 52, p. 247-279, 2006.
- BONNET, D., MEYERS, P.V. **Cadmium-telluride-Material for thin film solar cells**. J. Mater. Res., 13(10), p. 2740-2753, 1998.
- BRAGA, R. P. **Energia solar fotovoltaica: Fundamentos e aplicações**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Elétrica. 2008.
- BRANKER, K., PATHAK, M.J.M., PEARCE, J.M. A review of solar photovoltaic levelized cost of electricity. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011.
- BUBE. R. H., FAHRENBRUCH, M. B. **Fundamentals of Solar Cells**. New York. Academic Press. 1983.
- BURGELMAN, M., VERSCHRAEGEN, J., DEGRAVE, S., NOLLET, P. **Analysis of CdTe solar cells in relation to materials issues**. Thin Solid Films, vol. 480–481, p. 392–398, 2005.
- CABOCLO, G.D. **Efeitos do tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub> sobre filmes finos de CdS**. Dissertação de Mestrado. IME. 2008.
- CARVALHO, A., ÖBERG, S., BRIDDON, P.R. **Intrinsic defect complexes in CdTe and ZnTe**. Thin Solid Films, vol. 519, p. 7468-7471, 2011.
- CASTRO-RODRÍGUEZ, R., BARTOLO PEREZ, P., PEREZ-DELGADO, D., CABALLERO-BRIONES, F., PENÃ, J.L. **S diffusion at the CdTe/CdS interface grown by rf magnetron sputtering**. Materials Letters, vol. 37, p. 281–284, 1998.
- CHOPRA, K.L., PAULSON, P.D., DUTTA, V. **Thin-film Solar cells: an overview**. Progress In Photovoltaics: Research And Applications, vol. 12, p. 69–92, 2004.
- CHU, T. L., CHU, S. **Thin Film II-VI Photovoltaics**. Solid-State Electronics, vol. 38, no. 3. p. 533-549, 1995.
- CLEMMINCK, I., BURGELMAN, M., CASTELEYN, M. **Screen Printed and sintered CdTe-CdS Solar Cells**. International Journal of Solar Energy, vol. 12, Issue 1-4, p. 67-78, 1992.

- COELHO, A. **Topas Academic: technical reference**, 2008.
- COMPAAN, A.D. **Materials Challenges for Terrestrial Thin-Film Photovoltaics**. Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, vol. 59, n.12, p. 31-36, 2007.
- COMPAAN, A.D. AND BOHN, R.G. High-Efficiency **Thin-Film Cadmium Telluride Photovoltaic Cells**. Final Technical Report 31 January 1994 - 31 March 1998.
- CORWINE, C.R., PUDOV, A.O., GLOECKLER, M., DEMTSU, S.H., SITES, J.R. **Copper inclusion and migration from the back contact in CdTe solar cells**. Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 82, p. 481–489, 2004.
- CRANCK, J. **The mathematics of diffusion**. Oxford Science Publication, 2a ed. 1979.
- CRUZ, L.R.; FALCAO, V. D.; FERREIRA, C. L.; PINHEIRO, W. A.; MATTOSO, I. G.; ALVES, R. M. P. Manufacturing **Procedures of a CdS/CdTe thin film solar cell**. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, Brasil, vol. 25, n. 1, p. 15-19, 2006.
- CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. Editora: Prentice Hall. 1956.
- DE VOS, A., PARROT, J. E., BARUCH, P., LANDSBERG, P. T. Bandgap Effects In Thin-Film Heterojunctions Solar Cells. Amsterdam: 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, p.1315. 1994.
- DEMTSU, S. H. **Impact of Back–Contact Materials on Performance and Stability of CdS/CdTe Solar Cells**. Tese de Doutorado. 2006.
- DEMTSU, S. H E SITES, J. R. Quantification of Losses in Thin-Film CdS/CdTe Solar Cells. Proc. 31th IEEE PVSC, p. 347-350, 2005.
- DHERE, R.G., ZHANG, Y., ROMERO, M.J., ASHER, S.E., YOUNG, M., TO, B., NOUFI, R., AND GESSERT, T.A. Investigation of Junction Properties of CdS/CdTe Solar Cells and Their Correlation to Device Properties. Presented at the 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference. San Diego, California. May 11–16, 2008.
- DHERE, R., ROSE, D., ALBIN, D., ASHER, S., AL-JASSIM, M., CHEONG, H., SWARTZLANDER, A., MOUTINHO, H., COUTTS, T., AND SHELDON, P. Influence of CdS/CdTe Interface Properties on the Device Properties. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, September 29 - October 3, Anaheim, California, 1997.
- DOBSON, K. D., FISHER, I. V., HODES, G., CAHEN, D. **Stability of CdS/CdTe thin-film solar cells**. Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 62, p. 295-325, 2000.

- DUENOW, J. N., DHERE, R. G., MOUTINHO, H. R., TO, B., PANKOW, J. W., KUCIAUSKAS, D., AND GESSERT, T. A. CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> Alloying in CdS/CdTe Solar Cells. Presented at the 2011 Materials Research Society Spring Meeting San Francisco, California. April 25–29, 2011
- DUROSE, K., EDWARDS, P.R., HALLIDAY, D.P. **Materials aspects of CdTe/CdS solar cells.** Journal of Crystal Growth, vol. 197, p. 733-742, 1999.
- DUROSE, K., YATES, A J W., SZCZERBAKOW, A., DOMAGALA, J., GOLACKI, Z. AND SWIATEK, K. **CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>: bulk vapour growth, twin formation and the electrical activity of twin boundaries.** J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 35, no 16, p. 1997-2007, 1997.
- DUROSE, K., EDWARDS, P.R., HALLIDAY, D.P. **Materials aspects of CdTe/CdS solar cells.** Journal of Crystal Growth, vol. 197, p. 733-742, 1999.
- ENRÍQUEZ, J. P., GÓMEZ BAROJAS, E., SILVA GONZÁLEZ, R., PAL, U. **S and Te inter-diffusion in CdTe/CdS hetero junction.** Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 91, p. 1392–1397, 2007.
- EPIA. (European Photovoltaic Industry Association). Disponível em <http://www.renewableenergyfocus.com/view/12286/epia-market-installed-72-gw-of-solar-pv-in-2009/>. 2010. Capturado em 19/10/2011.
- 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 (IME). 2009.
- FIRSTSOLAR. Disponível em: [www.firstsolar.com](http://www.firstsolar.com). Capturado em 29/11/2007.
- GIBSON, P. N., M. A. BAKER, M. A., ÖZSAN, M. E. **Investigation of sulphur diffusion at the CdS/CdTe interface of thin-film solar cells.** Surface and interface analysis, vol. 33, p. 825-829, 2002.
- GOBBO, L. A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-x e quantificação por refinamento de Rietveld.** Tese de mestrado. USP. 2003.
- GÓMEZ-BAROJAS, E., SILVA-GONZÁLEZ, R., PANTOJA-ENRÍQUEZ, J. **Determination of the interdiffusion coefficient for the CdS/CdTe heterostructure by AES sputter depth profiling.** Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 90, p. 2235–2240, 2006.
- GORDILLO, G., ROJAS, F., CALDERÓN, C. **Optical Characterization of Cd(S<sub>x</sub>,Te<sub>1-x</sub>) thin films deposited by evaporation.** Superfícies y Vacío. 16 (3), p. 30-33, 2003.

- GOSELLE, U. E TU, K.N. **Growth kinetics of planar binary diffusion couples: "Thin film case" versus "bulk cases"**. Journal of Applied Physics, vol. 53, Issue: 4, p. 3252 – 3260, 1982.
- GRECU, D. AND COMPAAN, A. D. **Rutherford backscattering study of sputtered CdTe/CdS bilayers**. Journal Applied Physics, vol. 87, n<sup>o</sup>. 4, p. 1722-1726, 2000.
- GREENTECHMEDIA. Disponível em: <http://www.greentechmedia.com/articles/read/Update-Solar-Firms-Setting-New-Records-in-Efficiency-and-Performance/>. Acessado em: 15/03/2012.
- GUINIER, A. **X Ray Diffraction in Crystals Imperfect Crystals and Amorphous Bodies**. 1963.
- GUPTA, A., MATULIONIS, I., DRAYTON, J. AND COMPAAN, A.D. Effect of CdTe thickness reduction in high efficiency CdS/CdTe solar cells. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 668, 2001.
- HIIE, J., DEDOV, T., VALDANA, V., MUSKA, K. **Comparative study of nano-structured CdS thin films prepared by CBD and spray pyrolysis: annealing effect**. Thin Solid Films, vol. 511-512, p. 443-447, 2006.
- HUSSAIN, M. Vapor CdCl<sub>2</sub> Processing of Cdte Solar Cells. Tese de Mestrado. University of South Florida, 2004.
- JANABERGENOV, J. AND MUZAFAROVA, S. A. **Formation of Interfacial CdTe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> Solid Solutions in CdTe/CdS Heterojunctions**. Inorganic Materials, vol. 43, no. 7, p. 689–691, 2007.
- JENSEN, D.G., MCCANDLESS, B.E., BIRKMIRE, R.W. Thin film Cadmium telluride-cadmium sulfide alloys and devices. Photovoltaic Specialists Conference, 1996., Conference Record of the Twenty Fifth IEEE. 773 - 776. 1996
- KARPOV, V.G., SHRYDKA, D. E ROUSSILON, Y. Physics of CdTe photovoltaics: from front to back. MRS Spring Meeting, march, 2005, São Francisco, CA.
- 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, vol. 67, Issues 1-4, p. 279-287, 2001.
- 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, p.71-170, 1997.

- KESTNER, J. M., **Development and Analysis of Vapor Transport Deposition of Cadmium Telluride Thin Films.** Tese de doutorado. Colorado School of Mines, 2003.
- KHALLAF, H., OLADEJI, I.O., CHOW, L. **Optimization of chemical bath deposited CdS thin films using nitrilotriacetic acid as complexing agent.** Thin Solid Films, vol. 516, Issue 18, p. 5967-5973, 2008.
- KITTEL, C. **Introdução a Física do Estado Sólido.** 8a edição. Editora: LTC. 2008.
- KLUG, H. P. E ALEXANDER, L. E. **X- Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials.** 2a edição, editora: John Wiley & Sons, 1974.
- KOSYACHENKO, L. A., MASLYANCHUK, O. L., MELNYCHUK, S. V., SKLYARCHUK, V. M., SKLYARCHUK, O. V. AND AOKI, T. **Features of the mechanism of electrical conductivity of semiinsulating CdTe crystals.** Semiconductors, vol. 44, no. 6, p. 699-704, 2010.
- KRISHNA, K. V. AND DUTTA, V. **Effect of in situ CdCl<sub>2</sub> treatment on spray deposited CdTe/CdS heterostructure.** Journal of applied physics, vol. 96, n<sup>o</sup>. 7, p. 3962-3971, 2004.
- LANE, D.W. **A review of the optical band gap of thin film CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>.** Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 90, p. 1169–1175, 2006.
- LANE, D.W., PAINTER, J.D., COUSINS, M.A., CONIBEER, G.J., ROGERS, K.D. **Sulfur diffusion in cadmium telluride thin films Part 1: the grain boundary diffusion coefficient.** Thin Solid Films, vol. 431 –432, p. 73–77, 2003.
- LANE, D.W., ROGERS, K.D., PAINTER, J.D., WOOD, D.A., OZSAN, M.E. **Structural dynamics in CdS-CdTe thin films.** Thin Solid Films, vol. 361-362, p. 1-8, 2000.
- LANE, D.W., CONIBEER, G.J., WOOD, D.A., ROGERS, K.D., CAPPER, P., ROMANI, S., HEARNE, S. **Sulphur diffusion in CdTe and the phase diagram of the CdS/CdTe pseudo-binary alloy.** Journal of Crystal Growth, vol. 197, p. 743-748, 1999.
- LEE, .J. **Effects of heat treatment of vacuum evaporated CdCl<sub>2</sub> layer on the properties of CdS/CdTe solar cells.** Current Applied Physics, vol. 11, p.103-108, 2011.
- LEE, J-H., LEE, D-J. **Effects of CdCl<sub>2</sub> treatment on the properties of CdS films prepared by r.f. magnetron sputtering.** Thin Solid Films, vol. 515, p. 6055–6059, 2007.
- LEUTE, V., **The influence of thermodynamics on the interdiffusion in quasibinary systems.** Solid State Ionics, vol. 164, Issues 3-4, p. 159-168, 2003.

LOFERSKI, J. J. **Theoretical Considerations Governing The Choice Of The Optimum Semiconductor For Photovoltaic Solar Energy Conversion.** Journal of Applied Physics, vol. 27, n. 7, p. 777-784, 1956.

LUX RESEARCH. Disponível em: <http://www.renewableenergyworld.com/rea/news/article/2011/01/how-thin-film-solar-will-fare-against-crystalline-silicons-shallenge>. Acessado em: 29/03/2011

MADHU, U., MUKHERJEE, N., BANDYOPADHYAY, N. R., MONDAL, A. **Properties of CdS and CdTe thin films deposited by an electrochemical technique.** Indian Journal of pure & Applied Physics, vol. 45, p. 226-230, 2007.

MAHATHONGDY, Y., WOLDEN, C.A., BALDWIN, R.M., ALBIN, D.S. Vapor CdCl<sub>2</sub>-optimization and screening experiments for an all dry chloride treatment of CdS/CdTe solar cells. Presented at the National Center For Photovoltaics Program Review Meeting, Denver, Colorado, setembro, 1-8, 1998.

MAHESHA, M. G., KASTURI, V. B. AND SHIVAKUMAR, G. K. **Characterization of Thin Film Al/p-CdTe Schottky Diode.** Turk J Phys, vol. 32, p. 151 – 156, 2008.

MAJOR, J.D. e DUROSE, K. **Study of buried junction and uniformity effects in CdTe/CdS solar cells using a combined OBIC and EQE apparatus.** Thin Solid Films vol. 517, Issue 7, p. 2419-2422, 2009.

MARFAING, Y. **Impurity doping and compensation mechanisms in CdTe.** Thin Solid Films, vol. 387, Issues 1-2, p. 123-128, 2001.

MARTÍNEZ, M.A., GUILLÉN, C., HERRERO, J. **Morphological and structural studies of CBD-CdS thin films by microscopy and diffraction techniques.** Applied Surface Science, vol. 136, p. 8–16, 1998.

MATHEW, X., CRUZ, J. S., CORONADO, D. R., MILLÁN, A. R., SEGURA, G. C., MORALES, E. R., MARTÍNEZ, O. S., GARCIA, C. C., LANDA, E. P. **CdS thin film post-annealing and Te-S interdiffusion in a CdTe/CdS solar cell.** Solar Energy, 2011. [doi:10.1016/j.solener.2011.06.024](https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.06.024)

MCCANDLESS, B.E. AND DOBSON, K.D. **Processing options for CdTe thin film solar cells.** Solar Energy, vol. 77, p. 839–856, 2004.

MCCANDLESS, B. E., SITES, J. R., LUQUE, A., HEGEDUS, S. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering.** cap. 14. Cadmium Telluride Solar Cells, 2a edição, John Wiley & Sons, Chichester, p. 617–662, 2003.

MCCANDLESS B E., GREGORY M. HANKET, D. GARTH JENSEN E BIRKMIRE, R.W. **Phase behavior in the CdTe–CdS pseudobinary system.** Journal of Vacuum Science Technology. A 20 (4), p. 1462-1467, 2002.

- MCCANDLESS, B.E., ENGELMANN, M.G., ROBERT W. BIRKMIRE, R.W. **Interdiffusion of CdS/CdTe thin films: Modeling x-ray diffraction line profiles.** Journal of Applied Physics, v. 89, p. 988-994, 2001.
- MCCANDLESS, B.E. AND BIRKMIRE, R.W. Influence of Window and Absorber Layer Processing on Device Operation in Superstrate Thin Film CdTe Solar Cells. Proc. 28th IEEE PVSC, p. 491-494, 2000.
- METZGER, W. K., ALBIN, D., ROMERO, M. J., DIPPO, P., AND YOUNG, M. **CdCl<sub>2</sub> treatment, S diffusion, and recombination in polycrystalline CdTe.** Journal of applied physics, vol. 6. 2006
- MOON, B; LEE, J; JUNG, H. **Comparative studies of the properties of CdS films deposited on different substrates by R.F. sputtering.** Thin Solid Films, vol. 511-512: 299, 2006.
- MORALES-ACEDO, A. **Can we improve the record efficiency of CdS/CdTe solar cells?.** Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 90, p. 2213–2220. 2006.
- 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), p. 1793-1798, 1999.
- MOUTINHO, H. R., DHERE, R. G., LEVI, D. H., AL-JASSIM, M. M., KAZMERSKI, L. L. **Effects of CdCl<sub>2</sub> treatment on the recrystallization and electro-optical properties of CdTe thin films.** J. Vac. Sci. Technol. A 16.(3), p. 1251-1257, 1998.
- MURALI, K.R., THIRUMOORTHY, P., KANNAN, C., SENGODAN, V. **Pulse plated CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> films and their properties.** Solar Energy, vol. 83, p. 14–20, 2009.
- NAKAMURA, K., GOTOH, M., FUJIHARA, T., TOYAMA, T., OKAMOTO, H. **Influence of CdS window layer on 2- $\mu$ m thick CdS/CdTe thin film solar cells.** Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 75, p. 185–192, 2003.
- NGAMSINHAPASATHIAN, S., SREETHAWONG, T., SUSUKI, Y., YOSHIKAWA, S. **Doubled layered ITO/SnO<sub>2</sub> conducting glass for substrate of dye-sensitized solar cells.** Solar Energy Material & Solar Cells, vol. 90, p. 2129-2140, 2006.
- ODA, O. **Compound Semiconductor Bulk Materials and Characterizations.** Japan: Aichi Science & Technology Foundation, 2007.
- OHATA, K., SARAIE, I., TANAKA, T. **Phase Diagram of the CdS-CdTe Pseudobinary System.** Jpn. J. Appl. Phys., vol. 12, p. 1198-1204, 1973.
- OHRING, M. **The materials science of thin films.** Second Edition. London: Academic Press. 1992

- OLIVEIRA, T. F. **Análise das incertezas da quantificação de fase pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de raios x.** PUC-RIO. 2005.
- OMAN, D. M., DUGAN, K. M., KILLIAN, J. L., CEEKALA, V., FERKIDES, C. S., AND MOREL, D. L. **Reduction of recombination current in CdTe/CdS solar cells.** Appl. Phys. Lett. 67 (13), 25 September 1995
- PAIVA-SANTOS, C. O. **Aplicações do método de Rietveld e potencialidades do método de scarlett-madson.** Instituto de Química. UNESP. 2009
- PANETTO, L. P. **Efeito do tratamento térmico em presença de vapor de cloreto de cádmio em células solares de CdS/CdTe.** Dissertação de mestrado. Instituto Militar de Engenharia (IME). 2009.
- PANTOJA ENRÍQUEZ, J., GÓMEZ BAROJAS, E., SILVA GONZÁLEZ, R., PAL, U. **S and Te inter-diffusion in CdTe/CdS hetero junction.** Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 91, p. 1392–1397, 2007.
- PINHEIRO, W. A. **Construção de um sistema CSS para deposição de células solares de CdS/CdTe sem quebra de vácuo.** Tese de doutorado Apresentada ao Instituto Militar de Engenharia (IME). 2010.
- PINHEIRO, W. A. **Caracterização de filmes finos de CdTe produzidos em um sistema de sublimação em espaço reduzido.** Dissertação de mestrado Apresentada ao Instituto Militar de Engenharia (IME). 2004.
- POPA, N. C. **The (*hkl*) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for all Laue Groups in Rietveld Refinement.** J. Appl. Cryst., Vol. 31, p. 176-180, 1998.
- RENEWABLE ENERGY DATA BOOK, 2010.
- ROEDERN, B.V. **Thin film PV module review.** reFOCUS. July/August, 2006
- ROGERS, K.D., PAINTER, J.D., LANE, D.W., HEALY, M. **The Structural Changes in CdS-CdTe Thin Films Due to Annealing.** Journal of Electronic Materials, Vol. 28, No. 2, p-112-117, 1999.
- ROMEO, A., BAËTZNER, D.L., ZOGG, H., TIWARI, A.N. **Recrystallization in CdTe/CdS.** Thin Solid Films, vol. 361-362, p. 420-425, 2000.
- ROMEO, N., BOSIO, A., TEDESCHI, R., CANEVARI, V. **GROWTH OF POLYCRYSTALLINE CDS AND CDTE THIN LAYERS FOR HIGH EFFICIENCY THIN FILM SOLAR CELLS.** Materials Chemistry and Physics, vol. 66, p. 201–206, 2000
- ROSCHIER, S. **Development of procedures for performance measurements and lifetime testing of thin film photovoltaic devices.** Tese de doutorado. Helsinki University of Technology. 2002.

- ROSE, D. H., HASOON, F. S., ALBIN, D. S., RIBELIN, R. M., LI, X. S., MAHATHONGDY, Y., GESSERT, T. A., SHELDON, P. **Fabrications procedures an process sensitivities for CdS/CdTe solar cells.** Progress in Photovoltaics Research and Applications, vol. 7, p. 331-340, 1999.
- ROUSSILLON, Y., KARPOV, V. G., SHVYDKA, D., DRAYTON, J., COMPAAN, A. D. Back contact effects in thin-film photovoltaics. IEEE PVSC. 2005.
- ROUSSILLON, Y., KARPOV, V.G., SHVYDKA, D., DRAYTON, J. E COMPAAN, A.D. **Back contact and reach-through diode effects in thin-film photovoltaics.** Journal of Applied Physics, v. 96, n.12, p. 7283-7288, 2004.
- RUOSS, D. Market Overview of Silicon and Non-Silicon Technologies and a Perspective of the PV Market and Technologies Development. Report on Market and Technology Development. 2008
- SANTANA-ARANDA, M.A., MELÉNDEZ-LIRA, M. **Structural and optical characterization of screen-printed CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> films.** Superficies y Vacío, vol. 10, p. 36-39, 2000.
- SARAIE, J., KITAGAWA, M., ISHIDA, M., TANAKA, T. **Liquid phase epitaxial growth of CdTe in the CdTe-CdCl<sub>2</sub> system.** Journal of Crystal Growth, vol. 43, p. 13-16, 1978.
- SOLAR ENERGY. Disponível em: [http://www.solarnenergy.com/eng/info/show.php?c\\_id=4845&pg=6&s\\_sort=&sub\\_cat=&s\\_type=&s\\_word=](http://www.solarnenergy.com/eng/info/show.php?c_id=4845&pg=6&s_sort=&sub_cat=&s_type=&s_word=). Capturado em 19 de outubro de 2011.
- SOO, Y. L., HUANG, S., KAO, Y.H., COMPAAN, A. D. **Investigation of interface morphology and composition mixing in CdTe/CdS heterojunction photovoltaic materials using synchrotron radiation.** Journal of applied physics, vol. 83, n. 8, 1998
- TAKEBE, T., SARAIE, J., TANAKA, T. **Study of the surface barrier of the metal-n-CdTe contact.** Phys. Stat. Sol. (a), vol. 47, p. 123-130, 1978.
- TERHEGGEN, M., HEINRICH, H., KOSTORZ, G., ROMEO, A., ZOGG, H. AND TIWARI, A.N. Structural and Chemical Studies on CdTe/CdS Thin Film Solar Cells with Analytical Transmission Electron Microscopy. Proceedings of 17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich, Germany, p. 1188-1191, 22-26 October 2001.
- TETALI, B. R. **Stability studies of CdTe/CdS thin film solar cells.** Tese de doutorado. Department of Electrical Engineering College of Engineering University of South Florida, 2005.

- 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.
- VATAVU, S., CARAMAN, I., RUSU, G., FEDOROV, V., GASIN, P. **The study of the nonequilibrium charge transport mechanism through the interface of CdS/CdTe heterojunctions.** Chalcogenide Letters, vol. 3, no. 1, p. 9 – 13, 2006.
- VENDRELL, M. **Cristais covalentes.** La Web de Cristal-Lografia, 2007. Disponível: [http://161.116.85.21/crista/castella/PDF-crista/7c-cristalls-covalents\\_es.pdf](http://161.116.85.21/crista/castella/PDF-crista/7c-cristalls-covalents_es.pdf). capturado em 22/10/2011.
- VIEIRA, A. R., MARTINS, Y. C., SANTOS, I. P. P., CANTINI, D. F. V., MELIANDE, N. M. SOUZA, G. K. S., LIMA, L. L., MEDEIRO, R. A., CRUZ, L. R. O. **Fabricação de contatos transparentes para células solares.** Revista Militar de Ciência e Tecnologia, vol. 28, p. 50-54, 2011.
- VIGIL-GÁLAN, O., MARÍN, E., HERNÁNDEZ, J.-S., SAUCEDO, E., RUIZ, C. M., CONTRERAS-PUENTE, G., CALDERÓN, A. **A study of the optical absorption in CdTe by photoacoustic spectroscopy.** J. Mater. Sci., vol. 42, p. 7176–7179, 2007.
- WANG, J., TANG, G., WU, X.S. AND GU, M. **Stable structure and effects of sulfur in CdTe/CdS heterojunctions.** (wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/sia.3822, 2011.
- WOOD, D. A., ROGERS, K. D., LANE, D.W., CONIBEER, G. J., AND PARTON, D. **A study of the phase boundaries and lattice parameters of the CdSCdTe pseudobinary system.** J. Mater. Sci. Lett., vol. 17, p. 1511, 1998.
- WU, X. **High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells.** Solar Energy, vol. 77, p. 803-814, 2004.
- WU, X., DHERE, R.G., ALBIN, D.S., GESSERT, T. A., DEHART, C., KEANE, J.C., DUDA, A., COUTTS, T.J., ASHER, S., LEVI, D. H., MOUTINHO, H.R., YAN, Y., MORIARTY, T., JOHNSTON, S., EMERY, K., SHELDON, P. **High-efficiency CTO/ZTO/CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells.** NREL/CP-520-31025. 2001. Disponível: [www.osti.gov/bridge](http://www.osti.gov/bridge).
- 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, p. 995-1000, 2001.
- YAN, Y., JONES, K.M., JIANG, C.S., WU, X.Z., NOUFI, R., AL-JASSIM, M.M. **Understanding the defect physics in polycrystalline photovoltaic materials.** Physica B. vol. 401–402, p. 25–32, 2007.

- 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 Program Review Meeting Lakewood, Colorado 14-17 October 2001
- YAN, Y., ALBIN, D., AL-JASSIM, M. M. **Do grain boundaries assist S diffusion in polycrystalline CdS/CdTe heterojunctions?**. Applied Physics Letters, vol. 78, no. 2, p. 171-173, 2001.
- YUJIE, L., GUOLI, M., WANQI, J. **Point defects in CdTe**. Journal of Crystal Growth, vol. 256, p. 266–275, 2003.
- ZERVOS, H. e KAHN, B. **Thin Film Photovoltaics and Batteries 2011-2021**. Idtechex, 2011.
- ZHANG, B., TIAN, Y., ZHANG, J.X., CAI, W. **The role of oxygen vacancy in fluorine-doped SnO<sub>2</sub> films**. Physica B: Condensed Matter, vol. 406, Issue 9, p. 1822-1826, 2011.
- ZHANG, L., SILVA, J. L.F, LI, J., YAN, Y., GESSERT, T. A., AND WEI, S-H. **Effect of Copassivation of Cl and Cu on CdTe Grain Boundaries**. Physical review letters. vol. 101, 155501, 2008.
- ZOLOTOYABKO, E. **Determination of the degree of preferred orientation within the March-Dollase approach**. Journal of applied Crystallography, vol. 42, p. 513-518, 2009.

## 10. APÉNDICE

## 10.1 O MÉTODO DE RIETVELD

Este método surgiu como uma alternativa ao refinamento de estrutura cristalina com dados de difração de policristais, onde as formas dos picos são calculadas com base nos chamados “parâmetros fundamentais” (PAIVA-SANTOS, 2009). Os parâmetros fundamentais são assim chamados por permitirem o cálculo do perfil com base nas características do equipamento e da amostra. Entretanto, para a descrição do perfil instrumental é necessário que os equipamentos sejam muito bem alinhados, e que o usuário conheça com boa precisão todas as distâncias entre as partes do equipamento.

Alguns softwares que utilizam o método de Rietveld implementaram algumas funções que descrevem a forma do pico e permitem que os parâmetros sejam refinados, para corrigir as distorções no alinhamento do equipamento. Esse é o caso do software TOPAS, utilizado neste trabalho.

Conforme o exposto na seção 5.5.3, o método de Rietveld tem como característica fundamental o ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico, o que permite assim a obtenção de informações da estrutura cristalina dos materiais. O padrão difratométrico de um material cristalino pode ser entendido como um conjunto de picos individuais cujas características dos picos como, altura, posição, largura, forma e área, são dependentes do tipo de átomos e de sua posição no agrupamento atômico repetitivo que forma um cristal (OLIVEIRA, 2005). O modelo estrutural adaptado por Rietveld inclui vários tipos destes parâmetros, tais como, parâmetros da estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais e parâmetros da intensidade, que serão descritos a seguir.

Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão difratométrico, o qual é comparado com o difratograma observado; a diferença entre ambos é então minimizada fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido, utilizando um processo de minimização baseado no método dos mínimos quadrados (refinamento estrutural).

Ao contrário dos outros métodos baseados na integração da intensidade de picos característicos de fases, o método de Rietveld se baseia na simulação de todo o difratograma. O método utiliza a comparação do difratograma real de uma amostra

com difratogramas teóricos simulados a partir de misturas hipotéticas das fases para quantificações das fases presentes. A comparação é feita ponto a ponto e as diferenças encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados. Para isto, é necessário conhecer a estrutura das fases que compõem a mistura.

### 10.1.1 O PROGRAMA TOPAS

O programa é dividido em duas partes. A primeira inclui dados instrumentais e a segunda os dados de entrada. Os dados instrumentais, também chamados globais, referem-se a dados referentes a geometria do equipamento, tais como, raio primário e secundário do goniômetro, o comprimento e a largura da fonte; as fendas Soller; o comprimento e a largura da fenda do detector, perfil de emissão da fonte e parâmetros de correção referentes à posição e à absorção da amostra.

A segunda parte, chamada de dados de entrada, contempla os parâmetros da estrutura cristalina utilizados no modelo, que incluem as coordenadas (x,y,z) da posição dos átomos na célula unitária, os deslocamentos atômicos, a densidade ocupacional das posições atômicas, as dimensões (a,b,c) da célula unitária e os ângulos ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) entre os vetores, que foram incluídos neste trabalho através de um arquivo com extensão do tipo “.cif” (Crystallographic Information File), além de tensões e deformações, textura e tamanhos de cristalitos (GOBBO, 2003).

Além do ajuste por parâmetros fundamentais, o método também pode utilizar um ajuste empírico a partir da forma do pico. No ajuste empírico, o método utiliza para modelar a forma do pico funções tais como Gaussiana, Lorentziana, Voigt, Pseudo-Voigt e Pearson VII.

O método de mínimos quadrados é utilizado para o refinamento de parâmetros de célula unitária. Uma vez obtido o difratograma, procede-se com o ajuste pelo método de Rietveld. A quantidade minimizada no refinamento é a função residual  $S_y$  dada por:

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (10.1)$$

onde:

$w_i$  → Peso de cada intensidade, dado por  $1/y_i$

$y_{ci}$  → intensidade calculada na  $i$ -ésima iteração

$y_i$  → intensidade observada na  $i$ -ésima iteração

A avaliação do ajuste dos dois espectros (refinamento) é dada pela expressão:

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum w_i (y_i - y_{ic})^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (10.2)$$

O ajuste (refinamento) será perfeito quando o valor final de  $R_{wp}$  for igual ao  $R_{exp}$ :

$$R_{exp} = \left[ \frac{N-P+C}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (10.3)$$

onde  $N$  é o número de pontos considerados,  $P$  é o número de parâmetros refinados e  $C$  é o número de parâmetros obrigatórios.

Normalmente, a ordem de grandeza de  $R_{wp}$  situa-se entre 10 e 20% para refinamentos com raios X.

O índice de ajuste ou qualidade de refinamento, designado por GOF (Goodness-of-fit-index), é dado pela expressão:

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \left[ \frac{\sum w_i (y_i - y_{ic})^2}{N-P+C} \right]^{1/2} \quad (10.4)$$

Em geral, valores de  $GOF < 1$  indicam ajuste inadequado da radiação de fundo, tempo insuficiente de contagem ou utilização de maior número de parâmetros do que o necessário (YOUNG, 1995). Já valores do  $GOF > 2$  indica inadequação do modelo ou a existência de mínimo local.

As equações com as quais se calculam as intensidades difratadas se compõem de diferentes fatores, tais como: o fator de polarização, o fator de Lorentz, o fator de temperatura, o fator de multiplicidade, o fator de absorção e o fator de estrutura, o qual depende do fator de espalhamento atômico.

## 10.2 O refinamento de parâmetros

### 10.2.1 TAMANHO DE CRISTALITO E MICRODEFORMAÇÕES

A deformação da rede cristalina pode ser causada por micro ou macro-esforços. Se o esforço se distribui uniformemente por toda a rede do material, ele causa uma macrodeformação, e o resultado é um deslocamento uniforme do ângulo  $2\theta$  em todas as posições. Por outro lado, se as deformações são anisotropicamente distribuídas, recebem o nome de microdeformações, e seu efeito é promover um alargamento de todas as reflexões.

O programa computacional TOPAS utilizado neste trabalho fornece o tamanho de cristalito e o percentual de micro-deformação com base nas funções Lorentziana e de Gaussiana, respectivamente, desde que seja empregado o ajuste com parâmetros fundamentais. Estas duas influências são extraídas dos difratogramas através da largura dos picos de difração, desde que a influência do equipamento já tenha sido extraída.

### 10.2.2 Cálculo da intensidade de cada ponto

Seja  $y_{oi}$  o  $i^o$  ponto medido em um difratograma, a intensidade calculada para esse ponto ( $y_{ci}$ ), durante o refinamento de Rietveld, é dada:

$$y_{ci} = \phi_{rsi} S J_h L_{ph} |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi} \quad (10.5)$$

onde:

- S é o fator de escala, que é a constante que ajusta a altura de todas as reflexões do padrão difratométrico às do difratograma, e é proporcional à massa de cada fase existente.

- $\phi_{rsi}$  é a correção da rugosidade superficial no ponto  $i$ . O efeito destas irregularidades é a redução da intensidade espalhada para todos os ângulos de espalhamento de modo que a superfície irradiada total não é efetiva.
- $J_h$  é a multiplicidade da reflexão  $h$ , que interfere na intensidade observada a partir da superposição dos feixes refletidos por diferentes conjuntos de planos. Este fator depende portanto da simetria do material cristalino e está ligado à proporção relativa dos planos que contribuem para um pico difratado.
- $L_{p_h}$  é o fator de Lorentz e de polarização. O fator de Lorentz é utilizado para corrigir o efeito decorrente da divergência do feixe de raios  $x$  incidente e a monocromatização parcial. Este efeito pode favorecer a reflexão de um determinado plano. O fator de polarização é um fator de correção que serve para corrigir a polarização causada pela passagem dos raios  $x$  na amostra quando a onda incidente no cristal divide-se em duas direções privilegiadas (KLUG e ALEXANDER, 1974). Este efeito provoca na onda difratada um decréscimo na intensidade em função do ângulo de Bragg e pode ser considerado nulo para a radiação em difratômetros que não utilizam monocromadores durante o refinamento pelo método de Rietveld pois em suas equações o TOPAS inclui dados referentes ao monocromador utilizado.
- $F_h$  é o fator de estrutura, que carrega a informação sobre as posições dos átomos na rede cristalina do material.
- $y_{bi}$  é a intensidade da radiação de fundo no  $i^o$  ponto. A radiação de fundo é consequência de vários fatores como: fluorescência da amostra, ruído do detector, espalhamento por difusão térmica na amostra, fases amorfas, espalhamento incoerente, espalhamento dos raios  $x$  no ar, fendas do difratômetro e espalhamento no porta-amostra. A forma pela qual a radiação de fundo é incluída no refinamento depende do intervalo angular da região investigada (PAIVA-SANTOS, 2004). A intensidade da radiação de fundo,  $y_{bi}$ , pode ser obtida através da utilização de

funções empíricas, tais como polinômios de alta ordem. O software TOPAS utiliza em seu algoritmo polinômios de Chebychev, na modelagem do efeito da radiação de fundo, permitindo ao usuário a escolha dos coeficientes que ajustam a função.

- $G_{hi}$  e  $a_{hi}$  são respectivamente os valores da função de perfil e da função assimetria no  $i^o$  ponto. A função perfil é uma função matemática que define adequadamente a forma, largura e posições das reflexões de Bragg, considera a altura dos picos de reflexão, posições dos picos, largura, forma do decaimento das curvas dos perfis de reflexão e a área integrada. É bem conhecido o fato de que a forma de um pico de difração pode ser descrita por uma convolução de uma função de Gauss com uma função de Lorentz, ou seja, pode ser descrita por uma função de Voigt. E essa função serve adequadamente para se ajustar um pico de Bragg, se não existe uma distribuição bimodal de tamanho de cristalito e/ou de microdeformação. No entanto, devido ao fato dos cristalitos serem normalmente distribuídos em uma faixa de tamanhos, o perfil de um pico não pode ser descrito por uma única função de Voigt, mas por uma soma (ou convolução) de mais de uma função de Voigt (ou pseudo-Voigt) para descrever as características físicas.

- $P_h$  é a função para corrigir a orientação preferencial. A orientação preferencial ocorre quando os cristalitos presentes em uma amostra tendem a estar orientados mais em uma direção (ou conjunto de direções) do que em outras. O efeito da orientação preferencial é alterar as intensidades relativas das reflexões, e é muito comum em filmes finos de CdTe. Desta forma, esta grandeza será detalhada com bastante cuidado abaixo.

A correção deste efeito é possível pelo modelamento matemático de funções de orientação preferencial. A correção da orientação preferencial incorporada à versão do programa TOPAS, utilizada nesta tese, é uma correção obtida por DOLLASE (1986). Esta equação, também chamada de equação de March-Dollase pode ser escrita como:

$$w(\alpha) = \left( r^2 \cos^2 \alpha + \frac{1}{r} \sin^2 \alpha \right)^{-3/2} \quad (10.6)$$

onde  $\alpha$  é o ângulo entre o vetor da direção hkl (h) e o vetor de orientação preferencial (H). O parâmetro r (de March),  $0 \leq r \leq 1$ , determina a forma da função. Para  $r = 1$  temos o pó aleatório e para  $r \rightarrow 0$  temos uma perfeita orientação preferencial (ALVES *et al.*, 2005). Na abordagem de March-Dollase o grau de orientação preferencial pode ser determinado de duas maneiras diferentes. Se o efeito de orientação preferencial é fraco, a melhor solução é dada pela aplicação do método de Rietveld aplicado a todo o padrão de difração, através da extração do valor de r e da obtenção do valor de OP da equação (ZOLOTOYABKO, 2009):

$$OP = 100\% \left[ \frac{(1-r)^3}{1-r^3} \right]^{1/2} \quad (10.7)$$

onde OP é o grau de orientação preferencial.

No caso da orientação preferencial ser forte, muitas das linhas de difração são drasticamente suprimidas e a aplicação do refinamento de Rietveld torna-se complicada. Neste caso, a melhor maneira é medir a intensidade de duas reflexões, H(HKL) e H(hkl), através da equação:

$$\frac{I(H)}{I(h)} = k = k_p \left( \cos^2 \alpha + \frac{\sin^2 \alpha}{r^3} \right) \quad (10.8)$$

onde K é uma grandeza que relaciona a intensidade de duas reflexões.

Na EQ. 10.5 estamos considerando que apenas um pico de Bragg está contribuindo para a intensidade nesse ponto. Entretanto, a superposição de picos é muito comum e para considerar os pontos nessas regiões, uma maneira mais geral de calcular  $y_{ci}$  é:

$$y_{ci} = \phi_{rsi} S \sum_h J_h L_{ph} |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi} \quad (10.9)$$

A diferença entre as duas equações, é que na última o somatório envolve todas as reflexões que contribuem para a intensidade do ponto. A possibilidade da existência de mais uma fase e o fato de que em alguns casos um único ponto possa

estar associado a contribuição de picos superpostos, levou a mais uma correção da equação, que agora possui a forma:

$$y_{ci} = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S \sum J_{h\phi} L_{ph\phi} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi} a_{h\phi} P_{h\phi} + y_{bi} \quad (10.10)$$