

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

**VARIAÇÕES MICROESTRUTURAIS EM FILMES FINOS DE CdTe SUBMETIDOS
AO TRATAMENTO TÉRMICO COM CdCl₂**

POR

SUELAYNE MOREIRA LIMA

**TESE SUBMETIDA
COMO REQUISITO PARCIAL
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM CIÊNCIAS
EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

ASSINATURA DO ORIENTADOR DA TESE

LEILA ROSA DE OLIVEIRA CRUZ – D.C.

Rio de Janeiro - RJ

Março-2000

AGRADECIMENTOS

À professora Leila Rosa de Oliveira Cruz pela orientação, atenção, apoio e grande amizade demonstrados no decorrer do trabalho.

Ao professor Carlos Luiz Ferreira e aos engenheiros Irani Guedes Matoso, Rosângela Maia Pinto Alves, Carlos Roberto Correa da Costa e Dagmilson Tonassi Gomes pela ajuda dispensada e apoio técnico.

A todos os professores do DE/4 pelos conhecimentos adquiridos.

A todos os funcionários que, sempre dedicados, colaboram com todos os alunos, em especial ao Antonio Veltri e Heloisa Helena por todo apoio.

Ao professor Clélio Thaumaturgo por ceder seu laboratório para minhas práticas.

Ao departamento de Química do IME, especialmente à professora Nidia Maria Ribeiro Pastura que, sempre muito atenciosa, me forneceu o forno usado nos experimentos.

À Maria de Fátima da Silva Lopes e Ronaldo Pedro da Silva da Pontifícia Universidade Católica, cujo trabalho com dedicação e amizade permitiu a realização das análises de catodoluminescência e raios X.

A todos os colegas do curso e à minha turma Aureo, Cassiano, Eduardo, Dylmar e em especial ao Alexandre e Capetillo, pela amizade e grupos de estudo. À amiga Irma que, sempre dedicada, apoiou nossas reuniões de estudos e ao amigo Geraldo pelo incentivo.

Ao Instituto Militar de Engenharia (IME) por proporcionar as condições necessárias a execução deste trabalho e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

Ao Dr. Ramesh Gurupard Dhere, do National Renewable Energy Laboratory (EUA) pelas amostras fornecidas para este trabalho.

Aos meus pais, Kleber e Gislane, e a meu irmão Kleber Júnior, a quem devo a minha profunda gratidão, pelo amor e compreensão dedicados.

RESUMO

Este trabalho descreve as propriedades de filmes finos de CdTe depositados através de duas técnicas: Camadas Elementares Empilhadas (SEL) e Sublimação em Espaço Fechado (CSS). Os filmes depositados por ambas as técnicas sobre substrato de vidro/SnO₂/CdS foram submetidos ao tratamento térmico pós-deposição em ar na presença de CdCl₂ e suas propriedades foram investigadas antes e após o tratamento térmico. Para isolar os efeitos do CdCl₂, os filmes também foram tratados na ausência de CdCl₂.

Os resultados mostraram que os filmes como recebidos e os tratados sem CdCl₂ apresentam propriedades semelhantes. Após o tratamento térmico em ar com CdCl₂, as propriedades microestruturais são fortemente afetadas, dependendo do método pelo qual o filme foi crescido. As modificações observadas foram: crescimento de grão, redução dos defeitos e formação de uma camada CdTe_{1-x}S_x resultante da interdifusão entre CdS e CdTe.

ABSTRACT

This work describes the properties of CdTe thin films deposited by two techniques: Stacked Elemental Layer (SEL) and Close Spaced Sublimation (CSS). The films deposited by both techniques on glass/SnO₂/CdS substrates were submitted to the post-deposition CdCl₂ heat treatment in air and their properties were investigated before and after the heat treatment. In order to isolate the effects of CdCl₂, films were also heat treated without CdCl₂.

The results showed that the properties of the as deposited films are similar to those of the films which were heat treated in air without CdCl₂. After heat treatment in air in the presence of CdCl₂, the microstructural properties are deeply affected depending on, according to the technique by which the film was grown. The following changes were observed: grain growth, reduction of defects and the formation of a CdTe_{1-x} S_x layer resulting from the interdiffusion between CdS and CdTe.

SUMÁRIO

RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xiv
1 - INTRODUÇÃO	01
2 - OBJETIVO	03
3 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	04
3.1 - Células Solares	04
3.1.1 - Células Solares de filmes finos CdTe	07
3.2 - Propriedades dos filmes finos de CdTe	08
3.2.1 - Propriedades Estruturais	08
3.2.2 - Propriedades Óticas	09
3.2.3 - Propriedades Elétricas	11
4 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
4.1 - Histórico das Células Solares	13
4.2 - Métodos de Fabricação dos Filmes Finos de CdTe	14
4.3 - Tratamento Térmico com CdCl ₂	17

5 - MÉTODO EXPERIMENTAL	23
5.1 - Processamento	23
5.1.1 - Descrição das amostras	23
5.1.2 - Tratamentos térmicos	24
5.2 - Métodos de análise	29
5.2.1 - Difração de Raios X (DRX)	29
5.2.1.1 – Parâmetro de rede	30
5.2.1.2 – Medida da orientação preferencial	32
5.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS)	34
5.2.2.1 – Medida do tamanho de grão	34
5.2.3 - Catodoluminescência (CL)	35
6 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	37
6.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS)	37
6.2 - Difração de R-X (DRX)	47
6.2.1 - Estrutura Cristalina	47
6.2.2 - Parâmetro de Rede	54
6.2.3 - Orientação Preferencial	58
6.3 – Catodoluminescência (CL)	62
7- DISCUSSÃO	68
8- CONCLUSÕES	74

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

INTRODUÇÃO

A radiação solar se constitui em uma fonte inesgotável e limpa de energia e, por isso, se torna cada vez mais uma opção de destaque.

As células solares são junções semicondutoras p-n que fazem a conversão de luz solar em eletricidade; uma barreira de energia potencial, localizada na interface da junção, é capaz de separar elétrons e buracos, os quais são gerados pela absorção da luz dentro do semicondutor (efeito fotovoltaico). Elas são usadas em satélites, mostradores de calculadoras e relógios, fontes de energia para irrigação de campos etc. Apesar de ser uma alternativa atraente, quando comparada às formas de geração de energia convencionais, a energia solar ainda é muito dispendiosa para aplicações terrestres.

Os semicondutores policristalinos produzidos através da técnica de filmes finos vêm sendo empregados para fabricação de células solares por utilizarem uma quantidade de matéria-prima muito menor do que a utilizada na tecnologia de materiais volumétricos levando, portanto, a uma redução do custo envolvido no processo.

Entre os candidatos a filmes finos capazes de fazer uma conversão significativa de luz solar em eletricidade, o telureto de cádmio (CdTe) se destaca como o material semicondutor mais promissor para aplicações terrestres¹. O CdTe tem banda proibida de 1,5 eV (próximo do máximo de eficiência da conversão solar)² e coeficiente de absorção ótica em torno de 10^4 cm^{-1} , o que significa que a radiação solar com energia acima da banda proibida é absorvida dentro de espessuras de 1 a 2 μm de material. Assim, o CdTe é ideal para ser usado como camada absorvedora de uma célula solar, sendo que filmes de 1 a 3 μm já são suficientes para aplicações fotovoltaicas^{3,4}. Isto significa que o custo pode ser reduzido, pois pode-se fabricar dispositivos com camadas mais finas e com grande absorção de luz.

As células solares de filmes finos de CdTe normalmente utilizadas são do tipo heterojunção e, de acordo com a literatura⁵, o sulfeto de cádmio (CdS) tipo n é o material mais comumente empregado como par na heterojunção com CdTe tipo p. Vários pesquisadores^{4,5} têm trabalhado na célula solar de CdTe/CdS, obtendo filmes de excelente qualidade. A configuração desta heterojunção é tal que a luz incide no lado do material de mais alta banda proibida, que neste caso é o CdS, que possui banda proibida em torno de 2,42 eV e é usado como janela para a célula solar CdTe/CdS⁶.

As técnicas mais utilizadas para deposição do CdTe⁷ são sublimação em espaço fechado (CSS), epitaxia de camada atômica (ALE), eletrodeposição, “screen printing” e evaporação a vácuo. Este trabalho utiliza amostras depositadas pela técnica de camadas elementares empilhadas (SEL)², que é uma técnica nova e se aplica muito bem aos filmes finos de CdTe, e pela técnica CSS.

Após a deposição, o CdTe é um semiconductor com alta resistividade e alta concentração de defeitos. Estas características são responsáveis por vários problemas relacionados ao CdTe quando do emprego em células solares. Na tentativa de solucionar estes inconvenientes relacionados ao CdTe, foram desenvolvidos, no início dos anos 80, tratamentos pós-deposição que reduzem a densidade de defeitos (centros de recombinação no meio da banda proibida do CdTe) responsáveis pelas limitações apresentadas nos dispositivos de conversão fotovoltaica. A partir de então, estudos relacionados a este tratamento térmico, o qual é realizado na presença de uma solução de cloreto de cádmio (CdCl₂), vêm sendo desenvolvidos objetivando sua otimização. Este tratamento será melhor detalhado no item 4.3.

Outros problemas observados com o CdTe são: a dificuldade em encontrar um material para o contato ôhmico e a obtenção de filmes finos tipo p com baixa resistividade.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo apresentar um estudo comparativo das propriedades microestruturais dos filmes de CdTe obtidos pelas técnicas de camadas elementares empilhadas (SEL) e sublimação em espaço fechado (CSS) quando os mesmos são submetidos ao tratamento térmico pós-deposição, em ar, na presença de uma solução saturada de CdCl₂.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. CÉLULAS SOLARES

As células solares fotovoltaicas são dispositivos que convertem luz solar em energia elétrica. Elas consistem em uma junção semicondutora p-n, no interior da qual uma barreira de energia potencial é estabelecida e é capaz de separar elétrons e buracos gerados pela absorção da luz. Quando fótons atingem a camada absorvedora de uma célula, pares elétron-buraco são gerados e separados pelo campo elétrico embutido, ou seja, elétrons são arrastados para o lado n e buracos são arrastados para o lado p. Assim, surge uma diferença de potencial nos terminais da célula.

As células fotovoltaicas podem se apresentar em quatro tipos⁸:

1. Homojunção, que consiste em uma junção p-n com o mesmo material semicondutor.
2. Heteroface, que é similar à homojunção, mas com uma “janela” de alta banda proibida necessária para reduzir as perdas por recombinação.
3. Barreira Schottky, que consiste em uma junção de metal com um semicondutor.
4. Heterojunção, que consiste em uma junção entre dois semicondutores diferentes.

As células solares apresentam duas configurações possíveis de incidência de luz: luz incidente através de uma grade no material de mais alta banda proibida ou luz incidente através de uma grade em uma fina camada do material de menor banda proibida.

A corrente que circula através da junção é dada pela equação do diodo:

$$I = I_0 \left[e^{\left(\frac{qV_D}{kT} \right)} - 1 \right] \quad (3.1)$$

Quando a junção é iluminada, a equação (3.1) torna-se:

$$I = I_0 \left[e^{\left(\frac{qV_D}{kT} \right)} - 1 \right] - I_L, \quad (3.2)$$

onde:

I → Corrente do diodo.

I_0 → Corrente inversa de saturação.

q → Carga do elétron.

V_D → Tensão aplicada.

k → Constante de Boltzmann.

T → Temperatura.

I_L → Corrente gerada pelo diodo sob iluminação.

A eficiência da célula solar, dada pela equação (3.3), é definida como a razão entre a

potência máxima gerada pela célula (P_m) e a potência solar incidente na célula (P_s).

$$\eta_s = \frac{P_m}{P_s} \quad (3.3)$$

A figura 3.1 mostra os parâmetros de uma célula solar. A tensão de circuito aberto V_{OC} é a voltagem nos terminais da célula quando a corrente é nula. A corrente de curto circuito, I_{SC} , representa a corrente que circula pela célula quando a tensão entre seus terminais é nula. I_m é a corrente máxima e V_m é a tensão máxima de operação produzida pela célula.

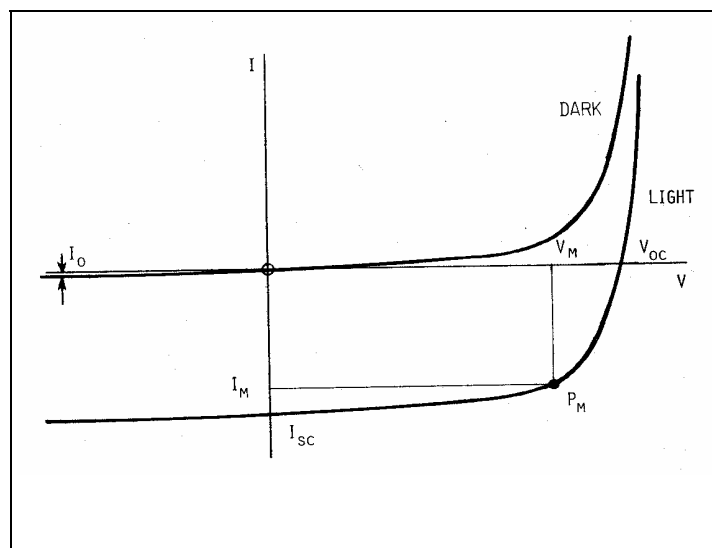


Figura 3.1: Variação típica da corrente (I) em função da voltagem (V) para uma célula solar no escuro e sob iluminação.

Uma grandeza chamada fator de preenchimento (ff) é comumente introduzida para relacionar a potência máxima ao produto $V_{OC} \cdot I_{SC}$. A relação entre estes parâmetros é dada pela equação (3.4):

$$ff = \frac{V_m I_m}{V_{OC} I_{SC}} = \frac{P_m}{V_{OC} I_{SC}} \quad (3.4)$$

Os valores destes parâmetros, para a maioria das células solares policristalinas, são⁸:

$$V_{OC} = 0,5-0,8 \text{ V}; I_{SC} = 10-40 \text{ mA/cm}^2; ff = 0,6-0,8; \eta_s = 6-20\%.$$

3.1.1. CÉLULAS SOLARES DE FILMES FINOS DE CdTe

As células fotovoltaicas CdTe/CdS são do tipo heterojunção, onde o CdTe é o semicondutor tipo p e o CdS é o semicondutor tipo n, com luz incidente no material de mais alta banda proibida, que neste caso é o CdS-n. A heterojunção CdS/CdTe é um dispositivo estável para conversão fotovoltaica de energia solar⁹. Uma considerável quantidade de pesquisadores está voltada para a melhoria da célula solar CdS/CdTe nos últimos anos.

A figura 3.2 mostra a configuração normalmente usada de uma célula solar de filme fino de CdTe/CdS.

A primeira camada da célula é um contato transparente, normalmente o óxido de estanho (SnO_2), com banda proibida de aproximadamente $4,0 \text{ eV}$ ¹⁰, alta o suficiente para que quase a totalidade da luz incidente seja transmitida. A camada adjacente a esta é o CdS tipo n, que é a “janela” da célula solar e com banda proibida de $2,42 \text{ eV}$, o que faz com que o CdS tenha transmitância alta⁹.

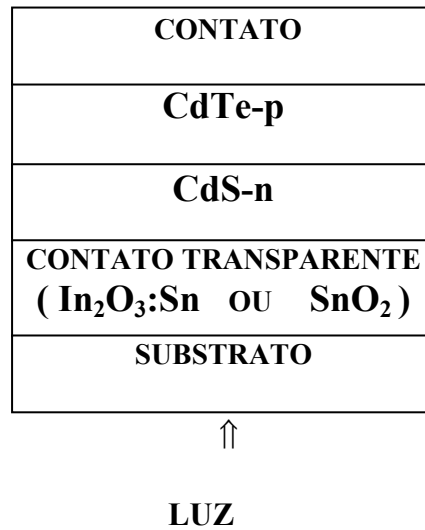


Figura 3.2: Estrutura de uma célula solar de CdTe/CdS.

A próxima camada é o CdTe tipo p, a camada absorvedora da célula solar, com banda proibida de 1,5 eV. Após a deposição, o CdTe é submetido a um tratamento térmico em ar na presença de uma solução saturada de CdCl₂ em metanol¹¹. Este tratamento tem por objetivo melhorar as propriedades físicas do CdTe e, por consequência, melhorar a conversão fotovoltaica da célula solar. A literatura mostra que o CdCl₂ faz com que haja crescimento de grãos, redução da densidade de defeitos¹² e uma interdifusão entre CdTe e CdS, melhorando as propriedades da interface CdS/CdTe¹³.

A última camada é o contato inferior. Antes da aplicação deste contato, o qual consiste em uma pasta de grafite com HgTe, a superfície do CdTe é submetida a um ataque químico, que cria uma superfície de baixa resistividade, rica em Te. Estudos recentes também sugerem a utilização de um contato de ZnTe:Cu¹⁴.

3.2. PROPRIEDADES DOS FILMES FINOS DE CdTe

3.2.1. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

A forma mais estável do cristal de CdTe na pressão atmosférica é a estrutura ESFALERITA. Esta é uma estrutura formada de duas redes cúbicas de face centrada que se interpenetram conforme mostra a figura 3.3. Esta estrutura possui parâmetro de rede $a_0 = 6,48 \text{ \AA}$ ¹⁵ e ligações covalentes e iônicas¹⁶.

Os filmes finos de CdTe também podem se cristalizar na estrutura wurtzita, mostrada na figura 3.4, que é uma estrutura do tipo hexagonal compacta, cujos parâmetros de rede são $a_0 = 4,57 \text{ \AA}$ e $c_0 = 7,47 \text{ \AA}$ ¹⁵.

3.2.2. PROPRIEDADES ÓTICAS

O monocristal de CdTe possui banda proibida de 1,5 eV na temperatura ambiente. O valor da banda proibida de filmes policristalinos de CdTe varia entre 1,42 e 1,50 eV⁸, dependendo das condições de obtenção dos filmes. A banda proibida do CdTe, em torno de 1,5 eV, encontra-se dentro da faixa ótima de conversão de luz em eletricidade, pois está próxima do máximo de eficiência do espectro solar.

O CdTe é um semicondutor de banda direta. Esta transição envolve somente a absorção do fóton e a consequente formação do par elétron-buraco. A transição conserva energia e é representada como uma linha vertical no gráfico E (energia) x κ (vetor de onda do elétron). O coeficiente de absorção óptica direta do CdTe, $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$, é alto o suficiente para

que a radiação solar com energia acima da banda proibida seja absorvida dentro de 1 a 2 μm de espessura do material. Isto representa uma grande vantagem sobre os semicondutores de banda indireta. Na absorção indireta, além da formação do par elétron-buraco, há a formação de um fônon para que a energia seja conservada. Os materiais com absorção indireta têm coeficiente de absorção, $10^{-1} < \alpha < 10^2 \text{cm}^{-1}$, o que faz com que a espessura necessária para que a maior parte da luz seja absorvida seja muito grande².

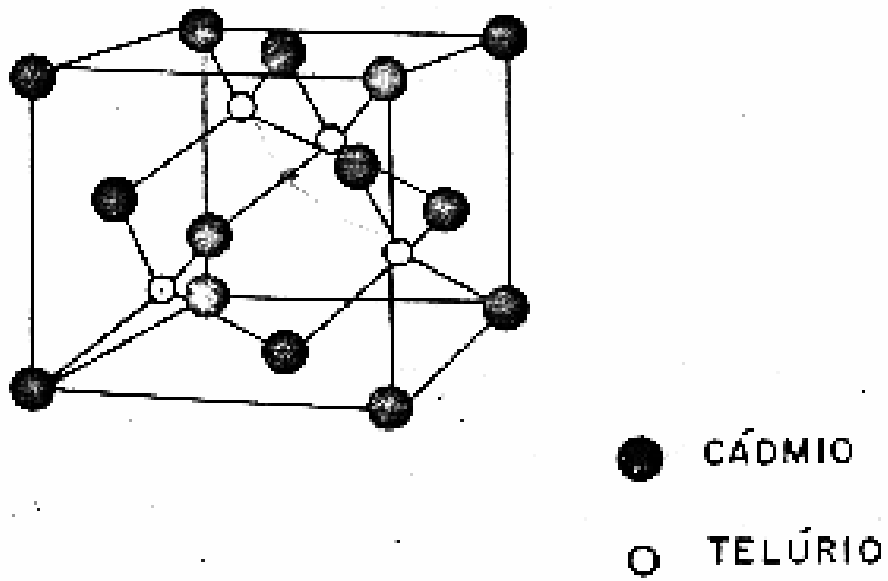


Figura 3.3: Estrutura cúbica de face centrada tipo esfalerita de CdTe.

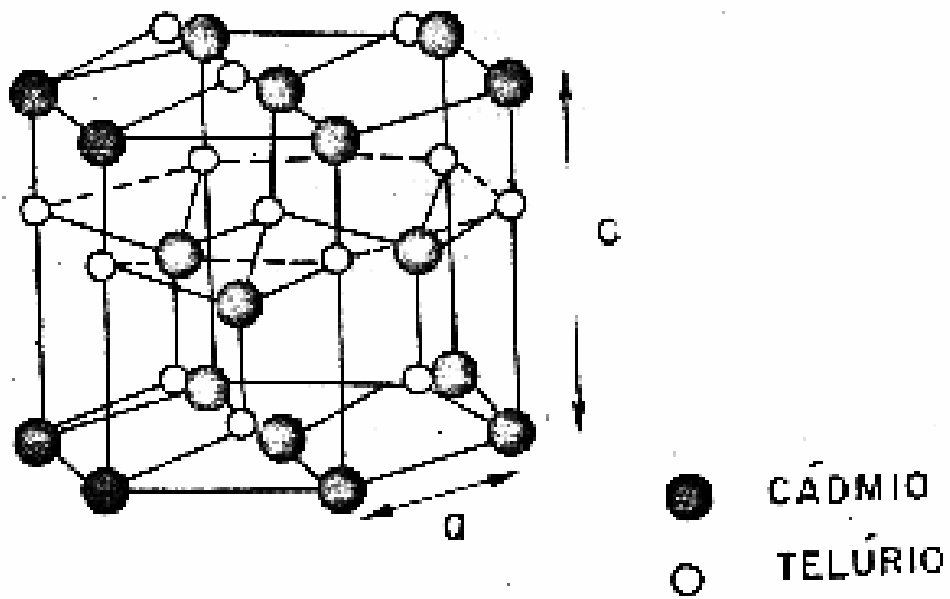


Figura 3.4: Estrutura hexagonal compacta tipo wurtzita do CdTe.

3.2.3. PROPRIEDADES ELÉTRICAS

As propriedades elétricas dos filmes finos de CdTe são influenciadas pelos defeitos existentes nos filmes. Os contornos de grão, que são regiões de alta recombinação, reduzem o tempo de vida dos portadores minoritários, afetando a conversão fotovoltaica. A estrutura relativamente aberta do CdTe e a sua natureza iônica permitem fácil formação de vacâncias e defeitos intersticiais. Contudo, as propriedades dos filmes de CdTe podem ser alteradas por tratamento térmico. Mecanismos de passivação são feitos nos filmes finos de CdTe através do tratamento térmico-químico na presença de CdCl_2 ¹⁷.

O CdTe tipo p ou n pode ser obtido por desvio na estequiometria, ou seja, com excesso de telúrio se obtém CdTe tipo p e com excesso de cádmio se obtém CdTe tipo n. A dopagem deste material é difícil devido à auto-compensação¹⁵.

Os maiores problemas em propriedades elétricas estão relacionados ao CdTe tipo p. Há duas grandes limitações associadas ao CdTe-p. Uma é a dificuldade de obter um filme fino tipo p de baixa resistividade. Alguns pesquisadores acreditam que as propriedades elétricas dos filmes finos de CdTe policristalinos são dominadas pela compensação dos defeitos intrínsecos eletricamente ativos durante o crescimento do filme, onde a alta resistividade está associada aos efeitos das barreiras de potencial dos contornos de grão.

Outra limitação é a dificuldade de encontrar um contato ôhmico estável e de baixa resistividade¹⁸, visto que a obtenção de um bom contato depende da função trabalho do material usado. Para um semicondutor tipo p a função trabalho do metal deve ser maior que o semicondutor. Como a função trabalho do CdTe (5,7 eV) é maior que a de qualquer metal, o composto não forma um contato ôhmico estável e de baixa resistividade com nenhum metal. Uma alternativa utilizada como contato é o ZnTe:Cu e a pasta de grafite com HgTe¹⁴. Antes de aplicar a pasta, a superfície do CdTe deve ser atacada com ácido fosfórico que cria uma

superfície rica em telúrio e com baixa resistividade.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. HISTÓRICO DAS CÉLULAS SOLARES

O início do desenvolvimento das células fotovoltaicas data de cerca de 160 anos atrás⁸ quando Becquerel (1839) observou a produção de eletricidade pela ação de luz em um eletrodo numa solução eletrolítica. Mais tarde, Adams e Day (1877) observaram um efeito similar no selênio sólido, logo depois que Smith demonstrou o fenômeno da fotocondutividade do selênio (1873).

A era moderna das células fotovoltaicas começou em 1954 com as células de silício monocristalino com eficiência de 6% e a heterojunção sulfeto de cobre/sulfeto de cádmio também com eficiência de 6%. Em 1958, a célula de silício monocristalino alcançou 14% de eficiência⁸.

O trabalho pioneiro de células solares de filmes finos ocorreu entre 1960 e 1965⁷ e foi baseado na heterojunção CdTe/CuTe. A primeira célula solar de filme fino de CdTe eficiente foi divulgada por Cusano. Esta célula era fabricada pelo crescimento químico de uma fina camada de Cu_{2-x}Te (tipo p) na superfície do filme de CdTe (tipo n). Esta junção tinha eficiência em torno de 6% mas não era estável^{7,19}. Instabilidades causadas pela difusão de cobre nesta célula e a falta de uma janela tipo p para fabricar a junção com filme de CdTe-n levaram ao desenvolvimento de uma nova heterojunção, CdTe/CdS, que mostrou ser mais estável.

Basol¹⁹ apresenta um histórico sobre a evolução das células CdTe/CdS. A primeira célula solar da heterojunção CdTe/CdS foi fabricada através de evaporação do filme de CdTe sobre CdS/SnO₂/substrato de vidro. A célula de CdS/CdTe com maior eficiência até o momento, em torno de 15,8%, foi produzida em 1993, na Universidade do Sul da Flórida⁴.

Apesar do grande desenvolvimento destas células, ainda existem vários problemas que não foram completamente resolvidos. Do ponto de vista prático, ainda não foi obtido um processo de alto rendimento e baixo custo para preparação de filmes de CdTe, mas processos de crescimento de CdTe tipo p de baixa resistividade têm sido desenvolvidos²⁰. Uma forma de obter um filme de CdTe tipo p com as propriedades necessárias para a fabricação da célula é através de um tratamento térmico em ar, na presença de uma solução de metanol e CdCl₂, que será descrito no item 5.1.2. Este tratamento foi desenvolvido no final da década de 80 e os seus efeitos sobre as propriedades dos filmes de CdTe ainda não são totalmente entendidos.

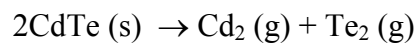
4.2. MÉTODOS DE FABRICAÇÃO DOS FILMES FINOS DE CdTe

A escolha da técnica mais adequada para a fabricação dos filmes de CdTe depende da aplicação e das características que se deseja obter.

Neste trabalho foram estudados filmes depositados por duas técnicas: a SEL, um método relativamente novo e que se aplica muito bem à fabricação de filmes finos de CdTe já que, devido à dificuldade de dopagem do CdTe, deve-se proceder ao desvio de estequiometria e as camadas alternadamente depositadas de cádmio (Cd) e telúrio (Te) facilitam a alteração da estequiometria; e a técnica de sublimação em espaço fechado (CSS), que é uma técnica muito abordada na literatura para filmes de CdTe. A seguir, algumas técnicas de deposição serão descritas.

4.2.1. SUBLIMAÇÃO EM ESPAÇO FECHADO (CSS)

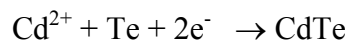
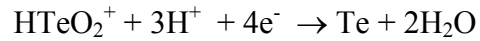
Este método, desenvolvido para compostos do grupo III-V, data de 1963 e foi aplicado pela primeira vez no CdTe por volta de 1980²¹. Desde então, tem sido utilizado com sucesso para deposição de filmes de CdTe. O método é baseado na dissociação reversível do CdTe a altas temperaturas⁵:



Uma fonte sólida de CdTe é aquecida em altas temperaturas, de 500 a 700 °C , com o substrato posicionado a uma distância de 1 a 3 mm da fonte em um ambiente de gás inerte a pressão menor ou igual a 1 mbar⁷. Ao chegarem ao substrato, os elementos se recombina formando o CdTe. Devido à alta temperatura do substrato, em torno de 600 °C, os filmes obtidos possuem tamanhos de grãos maiores que os dos filmes formados por outros métodos.

4.2.2. ELETRODEPOSIÇÃO

Esta técnica consiste em formar filmes finos de CdTe a partir de uma solução ácida de CdSO₄ e Te₂O₃, que contém íons de Cd e Te, de acordo com a equação⁵:



Estes íons se depositam no substrato, que neste caso é o catodo; ou seja, os íons são atraídos pelo substrato a uma temperatura entre 85-90 °C⁵.

4.2.3. FILME ESPESSO

Este método consiste na aplicação de pastas contendo pó de Cd e Te sobre o substrato e na sinterização a 590-620 °C, durante a qual há a formação do CdTe através da reação entre Cd e Te e consequente crescimento dos grãos⁵.

A simplicidade do processo de produção é o aspecto mais interessante desta técnica⁷.

4.2.4. EVAPORAÇÃO RESISTIVA A VÁCUO

Neste método, os elementos Cd e Te ou o composto CdTe são evaporados a partir do aquecimento do material visando atingir sua pressão de vapor e posteriormente são condensados no substrato, formando o filme fino.

O composto CdTe pode ser obtido pelo método simples ou pelo método de duas

fontes. O método simples consiste na dissociação do CdTe em uma única fonte de evaporação. Os semicondutores compostos obtidos por esta técnica normalmente não são estequiométricos devido à diferença entre as pressões de vapor dos elementos. Para formar CdTe-p deve-se colocar uma fonte adicional de Te de modo a ter uma quantidade de telúrio maior. No método de duas fontes, uma fonte contendo telúrio e outra contendo cádmio são aquecidas separadamente. A quantidade de material que se deposita no substrato é função da taxa de evaporação dos materiais. As fontes de evaporação devem ser fabricadas com um material que não interaja com o material evaporante; geralmente são feitas de molibdênio, tungstênio, tântalo ou grafite de alta pureza.

4.2.5. CAMADAS ELEMENTARES EMPILHADAS (SEL)

A técnica SEL de deposição é relativamente nova e supera os inconvenientes gerados pelas diferenças existentes entre as pressões de vapor dos elementos constituintes do composto³.

Esta técnica consiste em depositar camadas alternadas de Cd e Te numa razão estequiométrica necessária à formação do composto CdTe e depois recozer as camadas empilhadas para formar o composto².

As grandes vantagens deste método são: é mais fácil depositar camadas uniformes de elementos simples que combinar elementos simultaneamente no substrato; as camadas de Cd e Te são depositadas pelo mesmo método, mantendo a espessura final uniforme; tem-se a liberdade de utilizar outros métodos de deposição.

4.3. TRATAMENTO TÉRMICO COM CdCl₂

A microestrutura dos filmes finos de CdTe é afetada pelo tratamento com CdCl₂. Conforme mencionado, este tratamento consiste em mergulhar os filmes de CdTe em uma solução saturada de CdCl₂ em metanol e posteriormente fazer o tratamento térmico. Este tratamento afeta a microestrutura dos filmes finos de CdTe promovendo, dentre outras mudanças, aumento do tamanho dos grãos²². Também é observado uma melhora em suas propriedades óticas^{23,24}.

O aumento no tamanho dos grãos depende de vários fatores, entre eles: a quantidade de CdCl₂ e temperatura de recozimento²⁵. O mecanismo físico envolvido nestas transformações ainda não está bem estabelecido na literatura.

Moutinho e colaboradores²⁶ concluíram que o tratamento com CdCl₂ promove a recristalização e o crescimento de grãos. A recristalização envolve a nucleação de novos grãos de CdTe e a formação de uma estrutura livre de defeitos. Para isso ocorrer é necessário haver energia de deformação de rede suficiente para promover o processo de recristalização em determinadas temperaturas e tempos de tratamento. Foi também observado que as propriedades óticas dos filmes finos de CdTe melhoravam depois do tratamento com CdCl₂. Isto foi atribuído à redução nos níveis profundos de defeitos dentro da banda proibida. Este mesmo trabalho mostra que há aumento de tempo de vida dos portadores e este aumento é atribuído a eliminação destes defeitos.

Rohatgi²⁷ mostra que existe uma interação entre o cloro e os defeitos do CdTe.

Abou-Elfotouh e colaboradores²⁸ observaram que, após o tratamento na presença de CdCl₂ a 300 °C e 400 °C, ocorre densificação do filme (diminuição da porosidade) e o desaparecimento da microestrutura de aglomerados de nanogrãos.

O tratamento com CdCl_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$ também promove a interdifusão das camadas CdS e CdTe ^{13,29}. Assim há formação da camada interfacial $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$, como resultado da interdifusão do telúrio e enxofre. Acredita-se que esta camada seja responsável por amortecer as tensões introduzidas na interface causadas por diferenças de parâmetros de rede¹³.

McCandless e Birkmire¹¹ analisaram o efeito do tratamento pós-deposição na presença de CdCl_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$ nos filmes finos de CdTe depositados sobre CdS pela técnica de evaporação resistiva à vácuo e concluíram que o tratamento aumenta o tamanho dos grãos de CdTe e promove a interdifusão do telúrio e enxofre. Eles mostraram através de um recozimento térmico rápido (RTP) que, sem o CdCl_2 , uma temperatura maior que $500\text{ }^\circ\text{C}$ seria necessária para produzir estas mudanças.

Ashour³⁰, estudando as propriedades físicas dos filmes finos de CdTe depositados por evaporação resistiva a vácuo, observou que o parâmetro de rede do filme tratado era menor que o padrão do pó, indicando a presença de tensões ou excesso de cádmio nos sítios substitucionais.

Li e colaboradores³¹ analisaram filmes finos de CdTe depositados por pulverização catódica tipo magnetron pelas técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e observaram que macrotensões e microtensões são introduzidas durante a deposição do filme fino e que, após o tratamento térmico com CdCl_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos, estas tensões são relaxadas; além disso, o tratamento transforma a microestrutura de colunar para granular com tamanho de grãos e densidade dependentes das condições de deposição.

Em estudos feitos por Vaccaro e colaboradores³², observou-se que o CdTe possuía grãos pequenos e era altamente poroso. A partir do tratamento com CdCl_2 , os filmes finos de CdTe apresentavam grãos maiores e a porosidade geralmente desaparecia.

Ringel e colaboradores³³ observaram que a presença de CdCl₂ durante o recozimento induz um mecanismo de sinterização dentro do filme fino de CdTe que age decrescendo os poros intergranulares e aumentando a média do tamanho dos grãos.

Al-Jassim e colaboradores³⁴ utilizaram a técnica de catodoluminescência (CL) para analisar o efeito do tratamento com CdCl₂ em filmes de CdTe. Eles observaram que alguns grãos apresentavam uma alta luminescência indicando uma baixa taxa de recombinação de portadores (qualidade desejável para materiais usados em células solares), enquanto outros grãos não luminesciam, o que indicava que estes grãos possuíam uma alta densidade de centros de recombinação não radiativos. De forma a quantificar estes dados e medir a eficiência de recombinação das amostras, estes autores utilizaram uma expressão, que determina a eficiência de recombinação proveniente de um defeito, como o contorno de grão. Esta expressão é dada por: $[(CL_{MÁX} - CL_{GB}) / CL_{MÁX}]$; Onde CL_{MÁX} é a intensidade máxima de CL numa área particular da amostra e CL_{GB} é a intensidade de CL no contorno de grão. Para amostras não tratadas a eficiência de recombinação nos contornos de grão era de 78% e depois do tratamento com CdCl₂ a 400 °C por 20 minutos houve uma grande redução para 38%. Esta mesma técnica foi utilizada por Matson e colaboradores³⁵ para analisar o efeito do tratamento com CdCl₂ a 400 °C por 30 minutos nas propriedades óticas dos filmes finos de CdTe depositados sobre CdS por CSS. Eles observaram que, após o tratamento, a recombinação decresce significativamente, mais notadamente nos contornos de grão. Esta conclusão foi tirada a partir do grau de luminescência maior apresentado pelas amostras tratadas comparativamente às amostras como depositadas.

Al-Allak e colaboradores³⁶ analisaram três tipos de células solares de CdTe/CdS: como depositada, recozida em ar a 400 °C por 30 minutos e tratadas com CdCl₂ a 400 °C por 30 minutos. Eles observaram que os filmes de CdTe como depositados mostravam orientação

preferencial na direção {311} e os recozidos e tratados com CdCl₂ mostraram orientação randômica com tendência a se orientar ao longo da direção {111}.

Li e colaboradores³⁷, a partir de investigações da orientação cristalina do CdTe para células com diferentes eficiências, observaram que tratamentos térmicos e químicos na célula solar podem afetar a orientação das camadas de CdTe. Eles concluíram que a célula mais eficiente era a que possuía orientação cristalina na direção (111) mais definida. Contudo, ainda não está claro se existe alguma correlação entre a eficiência da célula solar e a orientação cristalina do CdTe.

Rohatgi e colaboradores¹² estudaram o efeito do tratamento com CdCl₂ em amostras depositadas por deposição química a vapor a partir de metal orgânico (MOCVD) e concluíram que este tratamento promove crescimento de grão, reduz a recombinação dos portadores e aumenta a eficiência da célula de 2% para 9%.

Em outro trabalho, Rohatgi e colaboradores³⁸ descrevem que o tratamento com CdCl₂ a 400 °C melhora as propriedades da célula solar. Contudo, produz defeitos aceitadores, possivelmente complexos de defeitos relacionados com o cloro, os quais limitam a eficiência destas células. É sugerido um recozimento térmico rápido (RTP) realizado a 700 °C durante 5 s, o qual contribui para aumentar o tamanho de grão dos filmes finos de CdTe, na presença de baixas concentrações de CdCl₂, reduzindo assim os defeitos relacionados ao cloro.

Moutinho e colaboradores³⁹ analisaram filmes finos de CdTe depositados pelas técnicas de evaporação resistiva a vácuo, pulverização catódica e CSS, tratados com CdCl₂ a 300 °C, 350 °C, 400 °C e 450 °C durante 30 minutos. Eles concluíram que a melhor resposta ao tratamento foi a 400 °C, independentemente da técnica de deposição e do substrato utilizado. Eles sugeriram que o CdCl₂ age como um agente fluxante, decrescendo a temperatura necessária à recristalização dos grãos de CdTe.

Compaan e colaboradores⁴⁰ observaram que o melhor desempenho da célula solar de CdTe/CdS era obtido após tratamento com CdCl₂ a 400 °C. Neste mesmo trabalho foi desenvolvido um método para aplicar o CdCl₂ por deposição a laser. Apesar de este método ser satisfatório, é mais comumente empregado o método de mergulhar as amostras em solução de CdCl₂ ou o método de pingar gotas desta mesma solução.

Basol e colaboradores¹⁷ desenvolveram um processo chamado TCJF (conversão de tipo-formação da junção) que transforma o CdTe tipo n em tipo p com tratamento térmico em uma atmosfera de oxigênio em torno de 400 °C. Com isso, eles atribuem ao oxigênio o papel de converter a camada n para p. O oxigênio é conhecido por dar aos filmes finos de CdTe o caráter tipo p, pois dopantes extrínsecos tais como fósforo, arsênio, antimônio e ouro são extremamente difíceis de serem introduzidos devido ao efeito de auto-compensação do CdTe. Segundo Basol¹⁷, os efeitos do tratamento térmico e do oxigênio na camada CdTe já vêm sendo estudados desde 1960, quando mostrou-se que, recozendo CdTe tipo p em ar a 200 °C, ocorre um aumento de sua condutividade p. O oxigênio é conhecido por introduzir estados aceitadores e transformar a condutividade do CdTe tipo n em tipo p, mas o modo como estes aceitadores interagem com o filme fino ainda não está claro. Apesar de a conversão de condutividade poder ser obtida por tratamento térmico em várias atmosferas, inclusive hidrogênio, as células solares de filmes finos de CdTe recozidas em ar, na média, apresentam melhor eficiência⁴¹.

A conversão de condutividade pelo oxigênio também ocorre com outros materiais⁴². Neste caso, os modelos mostram que o fenômeno da conversão ocorre nos contornos de grão. No entanto, estes modelos não foram aplicados ao CdTe.

5. MÉTODO EXPERIMENTAL

5.1. PROCESSAMENTO

5.1.1. DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

Dois conjuntos de amostras foram estudados neste trabalho: amostras de CdTe depositadas pela técnica SEL e amostras de CdTe depositadas pela técnica CSS. O objetivo era comparar os efeitos do tratamento nas propriedades dos filmes obtidos pelas duas técnicas. As amostras de CdTe depositadas pela técnica SEL foram fabricadas no laboratório de filmes finos do IME e possuem a seguinte estrutura: CdTe/CdS/SnO₂/vidro. A camada de SnO₂ possui espessura de 1 µm, a de CdS possui 0,1 µm e a de CdTe 2-2,5 µm. Na técnica SEL, camadas alternadas de Cd e Te são depositadas em um substrato mantido à temperatura ambiente. A formação do CdTe ocorre com a reação entre as camadas através de recozimento. As amostras depositadas pela técnica CSS foram fornecidas pelo National Renewable Energy Laboratory com a seguinte estrutura: CdTe/CdS/SnO₂/vidro. As espessuras de SnO₂, CdS e CdTe são respectivamente 1 µm, 0,08 µm e 1,8-2,2 µm.

A primeira etapa do trabalho consistiu em analisar as características estruturais e morfológicas das amostras como recebidas através de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Análises de catodoluminescência (CL) também foram realizadas nestas amostras.

Em seguida, as amostras de um mesmo conjunto foram submetidas a dois tratamentos

térmicos distintos: tratamento térmico em ar e tratamento térmico em ar na presença de uma solução de CdCl_2 . O objetivo destes dois tratamentos foi isolar o efeito do CdCl_2 .

As temperaturas e tempos de tratamento térmico em ar na presença de CdCl_2 foram escolhidos com base na literatura^{11,27,39} e em estudos anteriores realizados no laboratório de filmes finos do IME⁴³. Foram escolhidas, então, para as amostras depositadas pelas técnicas SEL e CSS, as temperaturas de 400 °C, 410 °C, 420 °C e 430 °C, com tempos de tratamento de 30 e 60 minutos, para que se pudesse determinar a temperatura ótima de tratamento. Os tratamentos térmicos em ar foram feitos a 420 °C durante 60 minutos para a amostra depositada pela técnica SEL e a 430 °C durante 30 minutos para a amostra depositada pela técnica CSS.

5.1.2. TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os tratamentos térmicos conduzidos na presença de CdCl_2 foram precedidos pelas duas etapas descritas a seguir.

a- PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO

A literatura^{11,13} mostra que o tratamento é feito com uma solução geralmente saturada de CdCl_2 (puro) ou CdCl_2 hidratado ($\text{CdCl}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O}$) em metanol. Para este trabalho, optou-se por usar a solução saturada de CdCl_2 (puro) na forma de pó. Para se obter uma solução saturada de CdCl_2 em metanol são necessários 1,7 g de CdCl_2 (puro) para cada 100 ml de metanol (CH_2OH)⁴⁴. Na verdade, a quantidade de CdCl_2 usada foi de 0,9475 g, devidamente

pesada em uma balança calibrada. Esta quantidade foi misturada a 50 ml de metanol. Posteriormente, a solução foi aquecida em uma placa quente a aproximadamente 80 °C e, ao mesmo tempo, misturada através de um misturador magnético, até o CdCl₂ se dissolver completamente no metanol. Esta dissolução é observada quando a mistura inicialmente de cor branca com o pó de CdCl₂ precipitado passa a incolor. Ainda assim, a mistura permaneceu aquecida e agitada por mais 1 hora para garantir a completa dissolução. Após este tempo, a mistura foi deixada em repouso na temperatura ambiente até o dia seguinte, quando podia ser observado o excesso de CdCl₂ depositado no fundo do recipiente. Isto garantia a supersaturação da solução.

b- APLICAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CdCl₂ NAS AMOSTRAS

Inicialmente as amostras foram lavadas em metanol e secas em ar quente. Em seguida, gotas da solução foram aplicadas na superfície das amostras. Cuidados foram tomados para não misturar novamente a solução e coletá-la da parte superior da mistura. Posteriormente, as amostras foram aquecidas em uma placa mantida a aproximadamente 80 °C para que o metanol evaporasse e permanecesse apenas o CdCl₂ na superfície do filme. As amostras apresentavam uma superfície uniformemente esbranquiçada, o que indicava que o CdCl₂ ficou depositado sobre o filme. Esta uniformidade foi conseguida com 2 gotas de solução em cada amostra pois, inicialmente, tinha sido aplicada 1 gota sobre a amostra e observava-se algumas manchas escuras na superfície, resultado da não uniformidade da deposição do CdCl₂.

Após a aplicação da solução de CdCl₂ na superfície das amostras procedeu-se aos tratamentos térmicos.

Os tratamentos térmicos em ar e em ar na presença de CdCl₂ foram realizados em um

forno tubular construído na seção de Química do IME. Este forno foi construído a partir de um cilindro de metal, ao redor do qual uma resistência de 12 Ω foi enrolada juntamente com lã e papel alumínio de modo a conservar o calor. A partir deste forno, montou-se o sistema esquematizado na figura 5.1.

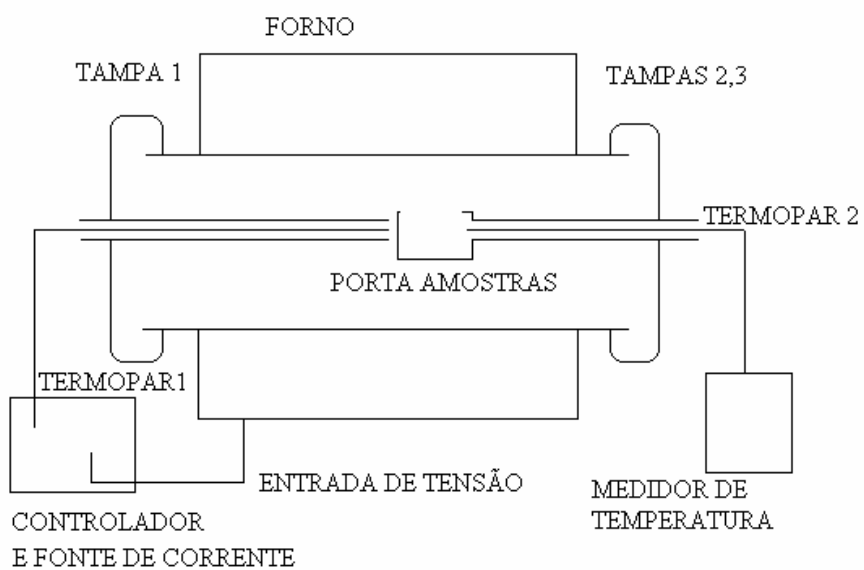


Figura 5.1: Esquema do forno tubular construído para tratamento térmico dos filmes de CdTe.

A alimentação do forno era feita através de uma fonte de corrente fabricada pelo laboratório de filmes finos do IME. Um controlador de temperatura, marca NOVUS, modelo N2000, permitia, juntamente com o termopar 1, que se atingisse e controlasse as rampas previamente programadas.

As amostras foram colocadas no interior de um tubo de pirex, o qual era posteriormente inserido no forno. Nas laterais do tubo foram colocadas tampas de teflon com puxadores. Em uma das tampas, tampa 1, era inserido até o centro do forno o termopar 1, ligado ao controlador. A outra tampa, tampa 2, era constituída por um tubo em cuja extremidade encontrava-se o porta-amostras. No interior deste tubo inseria-se o termopar 2, o qual monitorava a temperatura das amostras. Inicialmente programava-se o controlador com a rampa de aquecimento desejada. Durante o aquecimento do forno até a temperatura de interesse, uma flange cega, a tampa 3, era colocada na outra extremidade do forno. Após a temperatura de tratamento térmico ser alcançada, a tampa 3 era removida e substituída pelo conjunto constituído pela tampa 2. A partir de então, o tempo de tratamento térmico era monitorizado.

Os termopares foram devidamente calibrados utilizando-se os pontos de fusão e ebulição da água. Observou-se uma diferença de temperatura de 1 °C e em toda medida de temperatura foi considerada esta diferença.

A figura 5.2 ilustra o conjunto utilizado para o tratamento térmico.

(a)

(b)

Figura 5.2: Fotografia do conjunto utilizado para o tratamento térmico dos filmes de CdTe.

a) Vista Geral; b) Vista do tubo pirex com porta-amostras.

5.2. MÉTODOS DE ANÁLISE

5.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

O método de difração de raios X com ângulo de incidência rasante é normalmente empregado para análise estrutural de filmes finos, já que permite o controle da profundidade da penetração do feixe na amostra. Neste método, o ângulo de incidência (θ) é desacoplado do ângulo percorrido pelo detetor (2θ) e permanece fixo em valores bem pequenos (valores típicos são da ordem de 1 grau). Isto garante uma baixa profundidade de penetração e um grande volume irradiado. No método de difração de raios X com ângulos acoplados, chamado de Bragg- Bretano⁴⁵, que é o método convencional de medida de raios X, o feixe incidente penetra a uma profundidade que geralmente atinge o substrato, não permitindo a obtenção de informações da amostra com pequenas espessuras, como são os filmes finos. As amostras deste trabalho são suficientemente espessas para análises através da técnica convencional de difração com θ - 2θ acoplados. Assim, optou-se, por fazer as análises utilizando esta técnica.

As análises foram feitas em um difratômetro da Siemens modelo D5000, com radiação K_{α} do cobre (que possui comprimento de onda de 1,5406 Å), com passo de 0,02° e tempo de permanência de 1 segundo. O aparelho era eletronicamente calibrado através de um programa do próprio equipamento. Antes de cada varredura, a calibração era verificada, medindo-se a difração do plano (101) (ângulo 26,651°) de um padrão de quartzo. As pequenas diferenças observadas eram corrigidas para cada varredura.

5.2.1.1. PARÂMETRO DE REDE

O parâmetro de rede, a , do CdTe cúbico, de acordo com o JCPDS é 6,481 Å. No sistema cúbico, o parâmetro de rede é calculado através da equação⁴⁵:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (5.1)$$

onde d_{hkl} é a distância interplanar do plano de índice hkl. A distância d_{hkl} é calculada pela lei de Bragg⁴⁵:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (5.2)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação e θ é o ângulo de Bragg. A radiação utilizada foi a K_α do cobre, com $\lambda=1,5406$ Å.

Um problema na obtenção do parâmetro de rede é a precisão na medida. Isto porque valores precisos de a são obtidos para 2θ próximos de 180° . Isto pode ser demonstrado diferenciando a lei de Bragg:

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta \theta}{\tan \theta}, \quad (5.3)$$

onde $\Delta \theta$ é o erro em θ e Δd é o erro em d . Para um determinado $\Delta \theta$, valores mais precisos de parâmetro de rede são obtidos de maiores ângulos de difração, visto que o erro em d , e consequentemente o erro em a , depende da tangente do ângulo que, quanto maior, levará a um erro menor.

As variações nos valores dos parâmetros de rede são devido a erros que podem ser sistemáticos ou aleatórios. O erro sistemático é aquele erro que varia de forma regular com algum parâmetro, como posição da amostra e absorção do material. Estes erros são difíceis de serem evitados e variam de forma sistemática com o ângulo θ , diminuindo e se aproximando de zero à medida que θ se aproxima de 90° . Então, para ângulos maiores, o erro sistemático é próximo de zero.

Os erros aleatórios provêm, por exemplo, da maneira de medir as posições dos picos, ou seja da incerteza nas medidas destas posições angulares no espectro de difração e decrescem à medida que θ aumenta, devido a dependência de a com o $\text{sen}\theta$.

Para determinar o parâmetro de rede com maior precisão usa-se a extrapolação através de uma função sugerida por Taylor e Sinclair⁴⁶. Para obter esta função, estes autores consideraram várias fontes de erros sistemáticos e obtiveram a seguinte expressão:

$$\frac{\Delta d}{d} = K \left(\frac{\cos^2 \theta}{\text{sen} \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right), \quad (5.4)$$

onde K é uma constante relacionada com cada um dos erros sistemáticos considerados.

No sistema cúbico, $\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a}$. Assim, a equação (5.4) pode ser escrita como:

$$a = a_0 + a_0 K \left(\frac{\cos^2 \theta}{\text{sen} \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right), \quad (5.5)$$

onde a_0 é o valor mais preciso de a . A equação (5.5) mostra que a varia linearmente com

$f(\theta) = \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta}$ e que o valor mais preciso de a é obtido pelo coeficiente linear da

reta. Os valores de a versus $f(\theta)$ são plotados e uma reta é traçada pelo ajuste linear, obtendo assim o valor do parâmetro de rede mais preciso.

5.2.1.2. MEDIDA DA ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL

Cada grão em um material policristalino normalmente apresenta a orientação cristalográfica dos seus planos diferente da dos grãos vizinhos. Em qualquer conjunto de grãos existe um maior número de orientações cristalográficas dos grãos iguais que é chamada orientação preferencial.

Uma medida da orientação preferencial pode ser feita através da intensidade integrada dos picos de difração, ou seja, a área deste pico, que é comparada à intensidade do cartão JCPDS. Esta medida é fornecida pelo parâmetro C_i , coeficiente de textura ou grau de orientação, obtido pela expressão³⁹:

$$C_i = \frac{\frac{I_i}{I_{0i}}}{\left(\frac{1}{N}\right) \sum \frac{I_i}{I_{0i}}}, \quad (5.6)$$

onde I_i é a área sob o pico i normalizada em relação ao pico mais intenso, I_{0i} é a área sob o pico de uma amostra padrão completamente randômica (valor do JCPDS) e N é o número de picos. Quando C_i é maior que 1, significa que a direção i é a direção preferencial de crescimento.

Para analisar a orientação preferencial de cada amostra como um todo, o desvio padrão de todos os valores de C_i em relação a uma amostra randômica é calculado pela seguinte expressão³⁹:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (C_i - 1)^2}{N}} \quad (5.7)$$

Os valores de σ são usados para comparar o grau de orientação entre amostras. O valor zero indica uma amostra completamente randômica. Valores superiores a zero indicam amostras com texturas bem definidas.

5.2.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROMETRIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

A morfologia e a seção transversal das amostras foram analisadas em um MEV da JEOL modelo JSM 5800LV.

A técnica de EDS permitiu a análise da composição de uma amostra em termos qualitativos, mas não quantitativos, pois não se dispunha de um padrão. Esta técnica faz uso dos raios X característicos dos elementos que compõem a amostra, que são emitidos quando o feixe de elétrons incidente faz com que um elétron de uma camada mais externa do material preencha a vacância deixada pelo elétron que é liberado devido à incidência deste feixe eletrônico; assim há uma liberação de energia na forma de raios X, que permite a identificação dos elementos que compõem o material. As análises de EDS foram feitas em um acessório da NORAN INSTRUMENTS, modelo 688 A, acoplado ao MEV.

5.2.2.1. MEDIDA DE TAMANHO DE GRÃO

O tamanho de grão foi medido pelo método das secantes aleatórias⁴⁷, onde o diâmetro médio do grão D , é dado por:

$$D = \frac{\pi L}{2 n} , \quad (5.8)$$

onde L é o tamanho da linha e n o número de pontos interceptados pela linha com os grãos. As interseções com os contornos de grão são contadas como um ponto, as interseções entre três grãos são contadas como 1,5 ponto, as interseções tangentes ao grão são contadas como 1,5 ponto e o início e final da linha dentro dos grãos é contado como 0,5 ponto.

5.2.3. CATODOLUMINESCÊNCIA (CL)

O MEV é amplamente usado na microcaracterização de materiais, incluindo os semicondutores, já que fornece alta resolução espacial e contraste. A medida de catodoluminescência é feita mais frequentemente em um MEV equipado com acessórios de detecção de CL. A catodoluminescência consiste na emissão de luz do material como resultado do bombardeio de um feixe de elétrons, oferecendo um método não destrutivo e sem contato com alta resolução para a microcaracterização de materiais luminescentes. O sinal CL é formado pela detecção dos fótons que são emitidos do material, resultado de transições eletrônicas entre as bandas de condução e valência, ou seja, os elétrons migram da banda de condução para a banda de valência liberando energia na forma de fótons⁴⁸. Outras transições que contribuem para o sinal CL são aquelas que começam e/ou terminam em níveis de impureza (aceitadores e doadores) localizados próximo às bandas de condução e de valência. Outras transições, que envolvem a presença de defeitos localizados em níveis profundos, são chamadas de não-radiativas (não emitem fótons) e não contribuem para o sinal CL. Os níveis profundos (níveis localizados próximos ao meio da banda proibida) são mais efetivos no processo de recombinação do que os níveis rasos. Isto significa que em um material que possua uma grande quantidade destes defeitos, o processo de recombinação ocorrerá em grande parte através deles, o que implicará em uma redução do tempo de vida do portador minoritário. A eliminação destes defeitos, associada a um aparecimento do sinal CL, normalmente implica em um aumento do tempo de vida do portador.

O acessório de detecção CL fornece os espectros de CL sobrepostos à imagem de elétrons secundários do MEV, o que permite mapear as regiões defeituosas do material. Um decréscimo do sinal CL indica a presença de defeitos não radiativos ou a passagem do feixe

de elétrons por um contorno de grão, uma vez que os contornos de grão constituem o principal mecanismo de recombinação de portadores³⁹.

As análises de CL foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura da ZEISS, modelo DSM 960, equipado com acessório de CL.

6. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

6.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROMETRIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

A morfologia da superfície dos filmes finos de CdTe pode ser observada nas micrografias apresentadas a seguir.

A figura 6.1 mostra a superfície de um filme fino de CdTe depositado pela técnica SEL. Pode-se observar que a superfície do filme é formada por aglomerados de pequenos grãos. Análises anteriores realizadas por microscopia de força atômica⁴³ mostraram que o tamanho de grão no interior do aglomerado é aproximadamente 20 nm. Devido a isso, a morfologia tem sido denominada de aglomerados de nanogrãos.

A figura 6.2 mostra a superfície de um filme fino de CdTe depositado pela técnica CSS. Conforme descrito no item 4.2.1, esta técnica utiliza altas temperaturas de substrato. Isto ocasionou a formação de grãos bem maiores do que aqueles observados nos filmes depositados pela técnica SEL. Um outro aspecto a ser destacado é a forma facetada destes grãos.

O tamanho de grão foi medido pelo método das Secantes Aleatórias, descrito no item 5.2.2.1 e ilustrado na figura 6.2. De acordo com este método, o tamanho de grão da amostra CSS como recebida é 1,2 μm .

As figuras 6.3 e 6.4 mostram, respectivamente, as morfologias das amostras depositadas pela técnica SEL, tratadas com CdCl_2 a 400 °C durante 30 e 60 minutos. Pode-se observar que a estrutura de aglomerados de grãos começa a ser desfeita após o tratamento

durante 30 minutos. Este efeito é mais evidente quando o tempo de tratamento aumenta para 60 minutos, o que resultou em grãos com tamanho de 0,7 μm . Isto foi observado também nas amostras tratadas com CdCl_2 a 410 $^\circ\text{C}$ e 420 $^\circ\text{C}$, indicando que o tempo de 60 minutos é mais eficiente para o tratamento térmico. Por isso, optou-se por tratar as amostras depositadas pela técnica SEL durante 60 minutos. Verifica-se também a presença de resíduos de CdCl_2 na superfície da amostra da figura 6.4.

As figuras 6.5 e 6.6 mostram, respectivamente, a morfologia das amostras depositadas pelo método CSS, tratadas com CdCl_2 a 400 $^\circ\text{C}$ durante 30 e 60 minutos. Verifica-se que o tratamento modifica a morfologia dos grãos, tornando-os arredondados. Nestas amostras não foram observadas variações significativas no tamanho de grão ($\approx 1,2 \mu\text{m}$) devido ao tempo de tratamento térmico. Isto deve-se ao fato de que a técnica CSS já fornece filmes com grãos grandes. Por isso, não foi necessário aumentar o tempo de tratamento para estas amostras.

As figuras 6.7 e 6.8 mostram as micrografias dos filmes de CdTe depositados pela técnica SEL, tratados com CdCl_2 a 410 $^\circ\text{C}$ e 420 $^\circ\text{C}$ durante 60 minutos. Comparando-se estas figuras com a figura 6.4, constata-se que os grãos aumentam gradativamente conforme a temperatura de tratamento aumenta. O tamanho de grão aumentou de 0,8 μm na temperatura de 410 $^\circ\text{C}$ para 1,2 μm na temperatura de 420 $^\circ\text{C}$.

A figura 6.9 mostra a superfície de um filme de CdTe depositado pela técnica SEL, recozido em ar a 420 $^\circ\text{C}$, durante 60 minutos, sem o CdCl_2 . Observa-se que embora a estrutura de aglomerados de grãos já comece a desaparecer, o tamanho de grão não varia muito, o que significa que a temperatura não é a única responsável pelo aumento dos grãos observado na figura 6.8. Conclui-se que o CdCl_2 é o responsável por este aumento. Resultados semelhantes foram encontrados por H. Moutinho e colaboradores³⁹ e L. Cruz e colaboradores²⁹.

A figura 6.10 mostra a superfície de um filme de CdTe depositado pela técnica SEL e tratado com CdCl₂ a 430 °C por 60 minutos. A superfície desta amostra apresenta-se completamente coberta por bastões, provavelmente óxidos, o que impossibilitou a avaliação do tamanho de grão. Estes bastões também foram observados em menor quantidade nas demais amostras depositadas pelas técnicas SEL e CSS. Portanto, para as amostras depositadas pela técnica SEL, a temperatura de 420 °C foi a que favoreceu a formação de filmes com a melhor morfologia.

As figuras 6.11 e 6.12 mostram, respectivamente, as micrografias das amostras depositadas pela técnica CSS, tratadas com CdCl₂ a 410 °C e 430 °C, durante 30 minutos. Comparando-se estas figuras com a figura 6.5, verifica-se que o tamanho de grão aumenta com a temperatura e que os grãos mantêm a forma arredondada. O tamanho de grão nestes filmes variou de 1,2 µm para 2,1 µm, com os tratamentos realizados a 410 °C e 430 °C, respectivamente. Para as amostras depositadas pela técnica CSS, somente a 430 °C houve um aumento significativo do grão.

A figura 6.13 apresenta a superfície de um filme de CdTe depositado pela técnica CSS, recozido a 430 °C, durante 30 minutos, sem CdCl₂. Uma comparação com a figura 6.2 mostra que a morfologia facetada e o tamanho de grão são semelhantes aos da amostra como recebida (≈ 1,2 µm), o que é um forte indicativo de que a temperatura sozinha não promove o aumento dos grãos nem modifica a morfologia do filme e que o CdCl₂ é que promove estas variações. Comportamento semelhante foi observado na análise das amostras depositadas pela técnica SEL.

A figura 6.14 mostra o espectro de EDS de uma amostra CdTe/CdS/SnO₂/vidro tratada com CdCl₂. Pode-se observar a presença do cloro, o que confirma que o método de pingar gotas da solução com CdCl₂ na superfície do filme é eficaz.

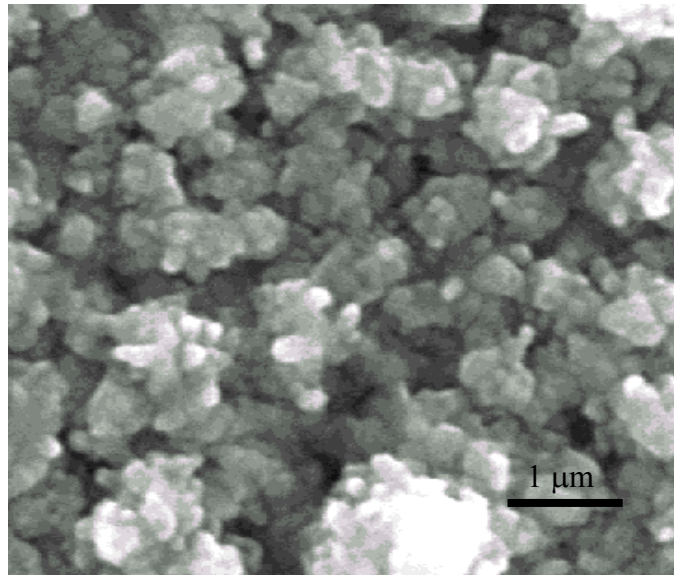


Figura 6.1: Micrografia de um filme de CdTe como recebido, depositado pela técnica SEL.

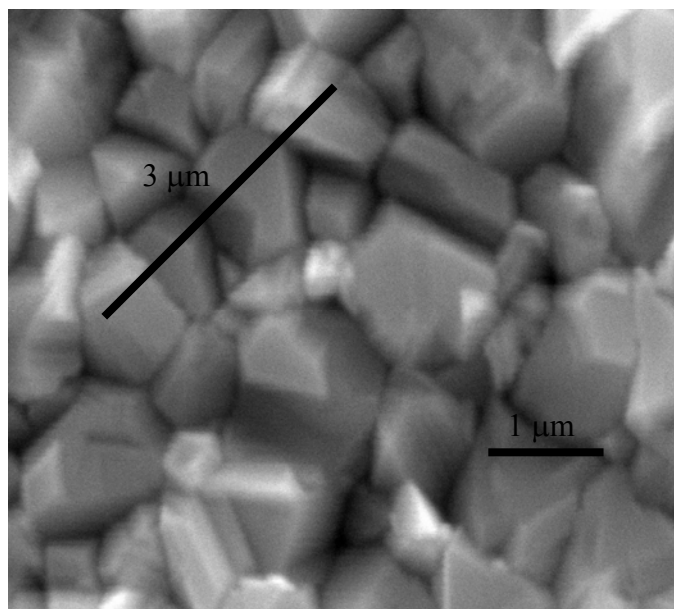


Figura 6.2: Micrografia de um filme de CdTe como recebido, depositado pela técnica CSS.

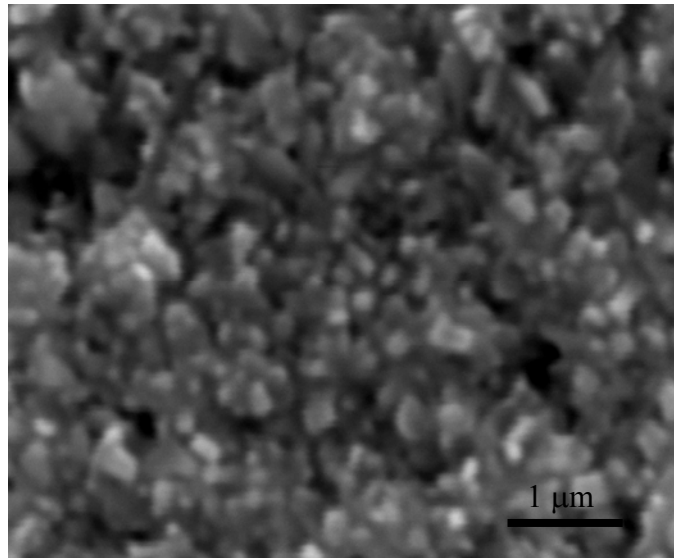


Figura 6.3: Micrografia de um filme de CdTe (técnica SEL) tratado com CdCl₂ a 400 °C por 30 minutos.

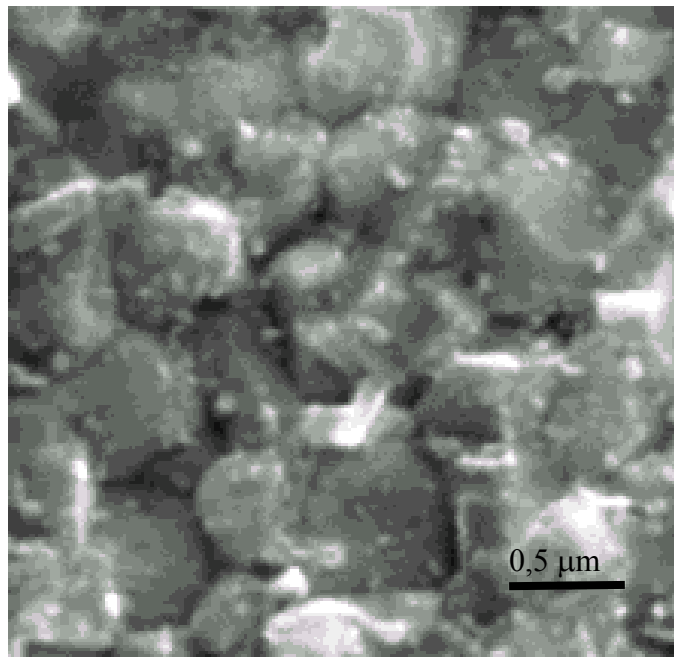


Figura 6.4: Micrografia de um filme de CdTe (técnica SEL) tratado com CdCl₂ a 400 °C por 60 minutos.

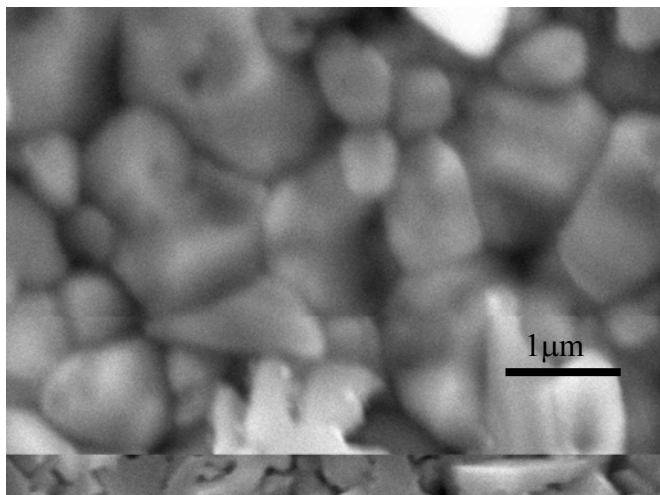


Figura 6.5: Micrografia de um filme de CdTe (técnica CSS) tratado com CdCl₂ a 400 °C por 30 minutos.

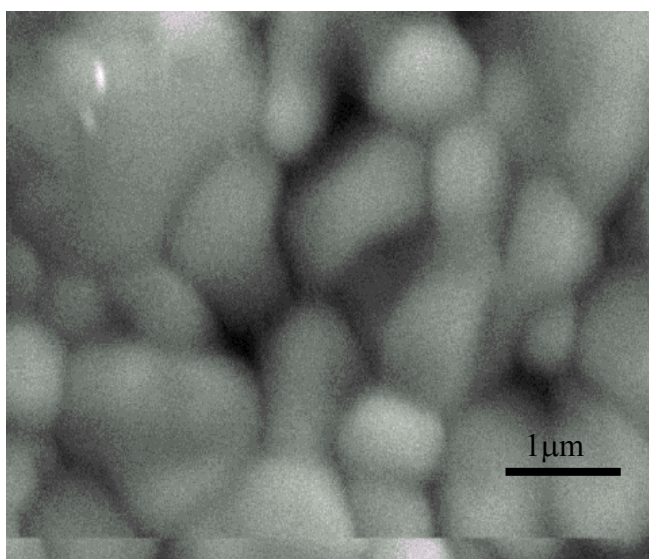


Figura 6.6: Micrografia de um filme de CdTe (técnica CSS) tratado com CdCl₂ a 400 °C por 60 minutos.

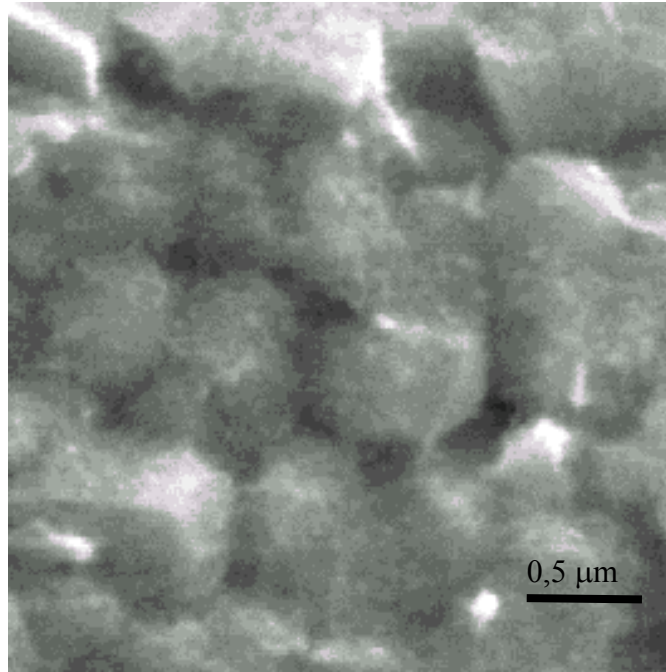


Figura 6.7: Micrografia de um filme de CdTe (técnica SEL) tratado com CdCl₂ a 410 °C por 60 minutos.

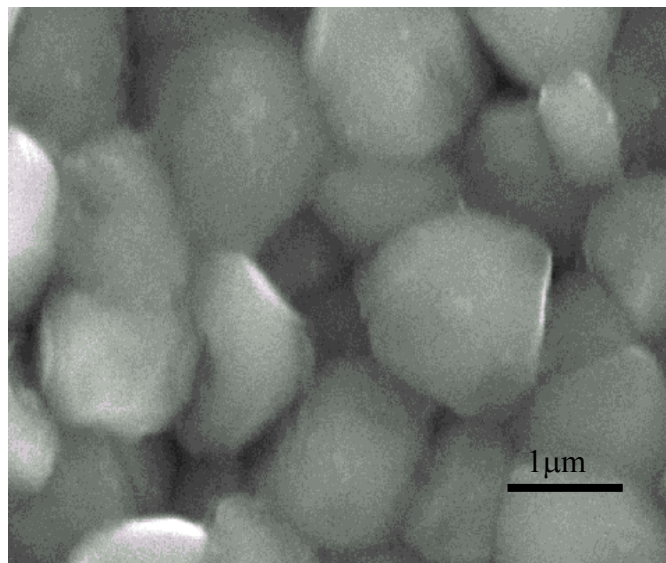


Figura 6.8: Micrografia de um filme de CdTe (técnica SEL) tratado com CdCl₂ a 420 °C por 60 minutos.

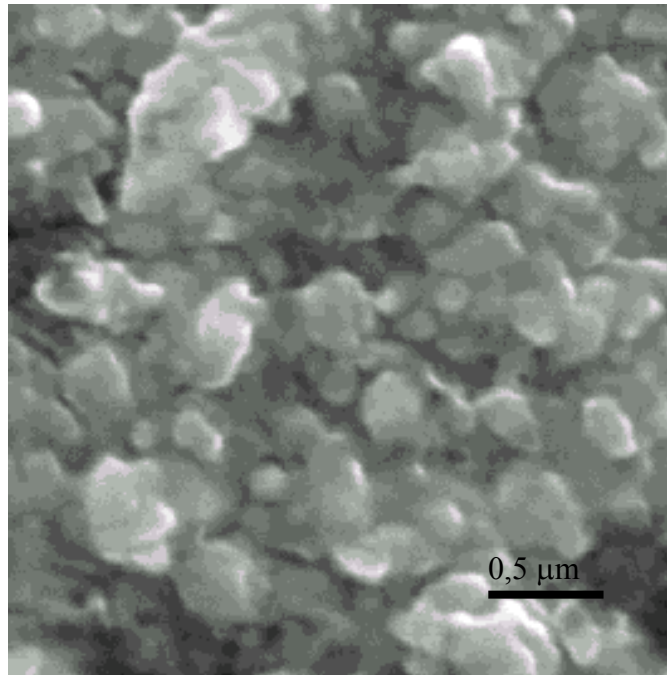


Figura 6.9: Micrografia de um filme de CdTe (técnica SEL) recozido sem CdCl₂ a 420 °C por 60 minutos.

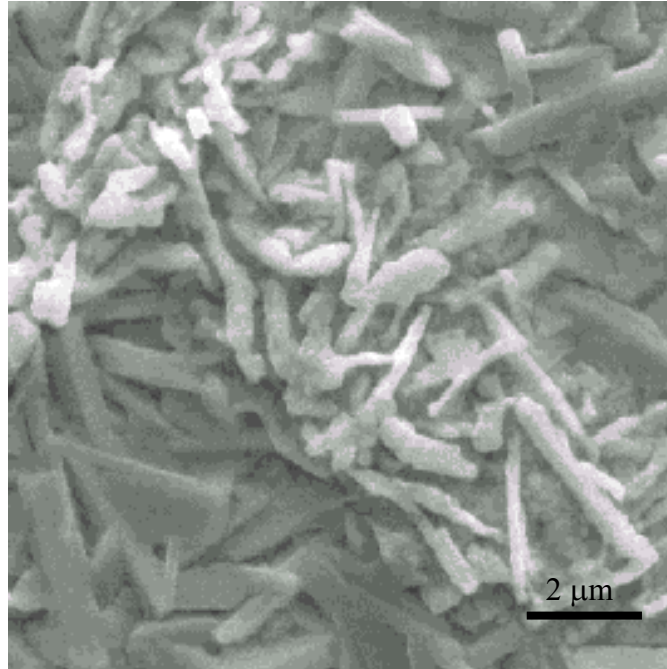


Figura 6.10: Micrografia de um filme de CdTe (técnica SEL) tratado com CdCl₂ a 430 °C por 60 minutos.

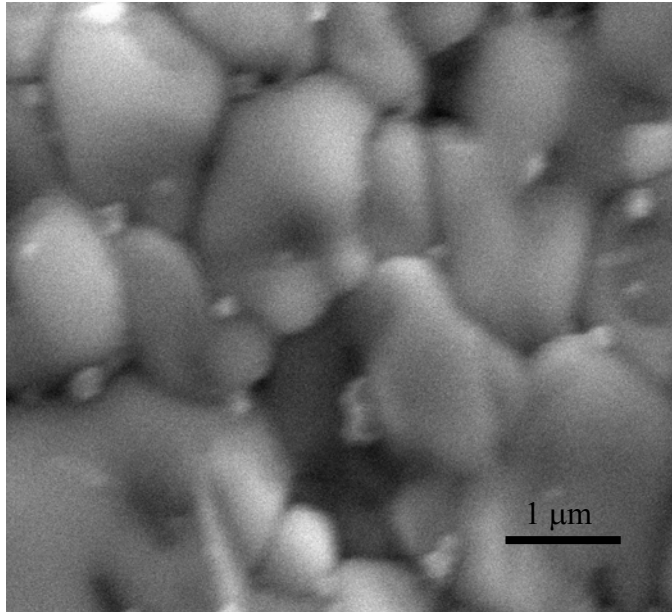


Figura 6.11: Micrografia de um filme de CdTe (técnica CSS) tratado com CdCl₂ a 410 °C por 30 minutos.

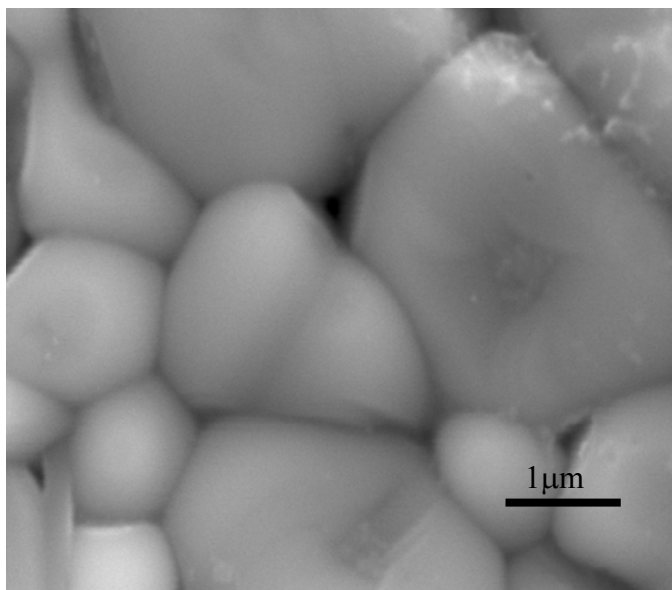


Figura 6.12: Micrografia de um filme de CdTe (técnica CSS) tratado com CdCl₂ a 430 °C por 30 minutos.

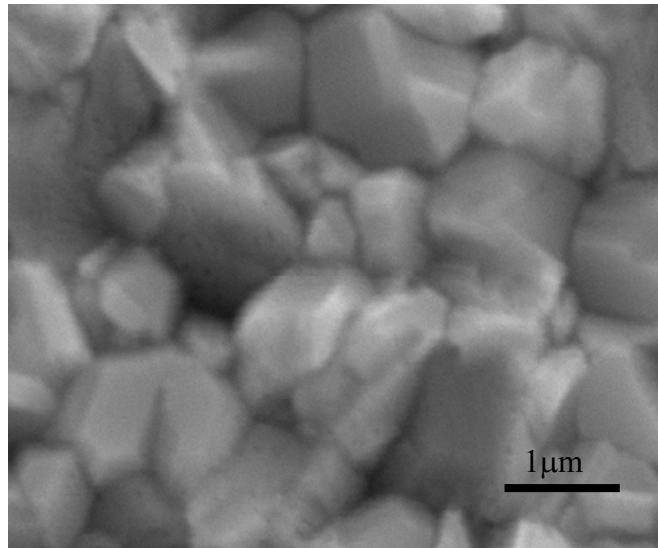


Figura 6.13: Micrografia de um filme de CdTe (técnica CSS) recozido sem CdCl₂ a 430 °C por 30 minutos.

Figura 6.14: Espectro de EDS de uma amostra CdTe/CdS/SnO₂/vidro tratada com CdCl₂.

6.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

6.2.1. ESTRUTURA CRISTALINA

A) AMOSTRAS DEPOSITADAS PELA TÉCNICA SEL

O espectro de DRX da amostra depositada pela técnica SEL está mostrado na figura 6.15. De acordo com o Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), os picos mostrados no espectro correspondem à fase cúbica do CdTe. Os picos extras correspondem ao SnO₂ do substrato.

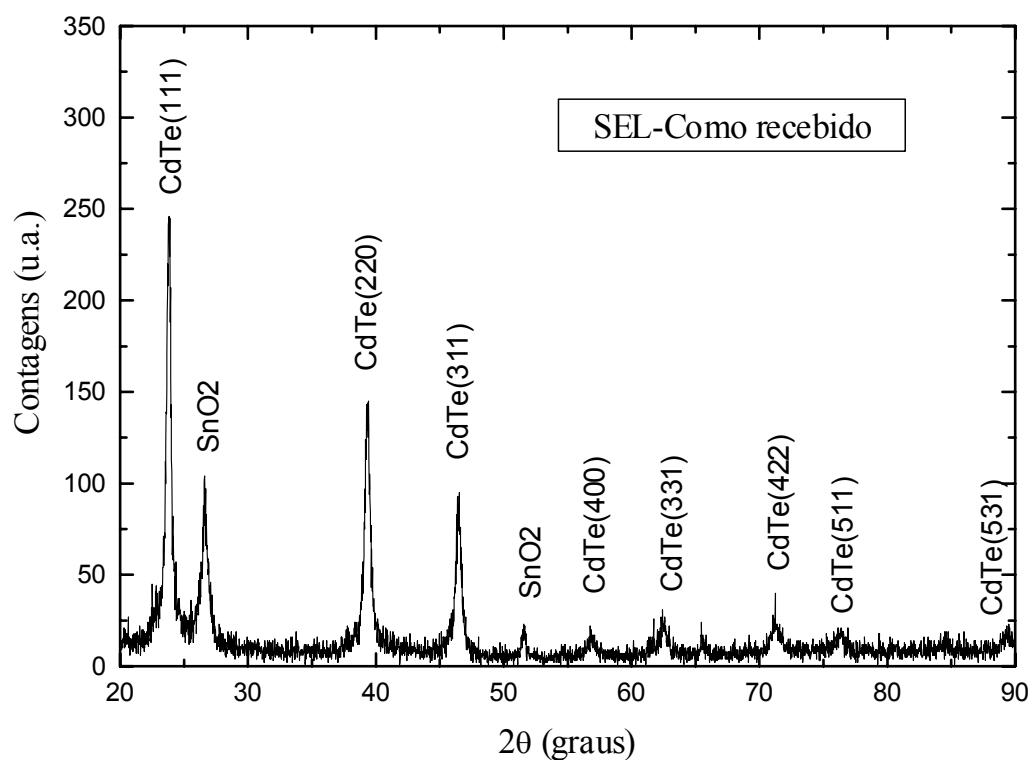


Figura 6.15: Espectro de difração de raios x do filme de CdTe (técnica SEL) como recebido.

O espectro de DRX da amostra depositada pela técnica SEL, recozida a 420 °C, durante 60 minutos, sem CdCl₂, é mostrado na figura 6.16. Além dos picos referentes às fases do CdTe e SnO₂, observa-se o aparecimento de picos de óxidos, provenientes da atmosfera de recozimento (ar).

As figuras 6.17 e 6.18 apresentam os espectros de DRX das amostras depositadas pela técnica SEL e tratadas com CdCl₂ a 400 °C e 430 °C, durante 60 minutos.

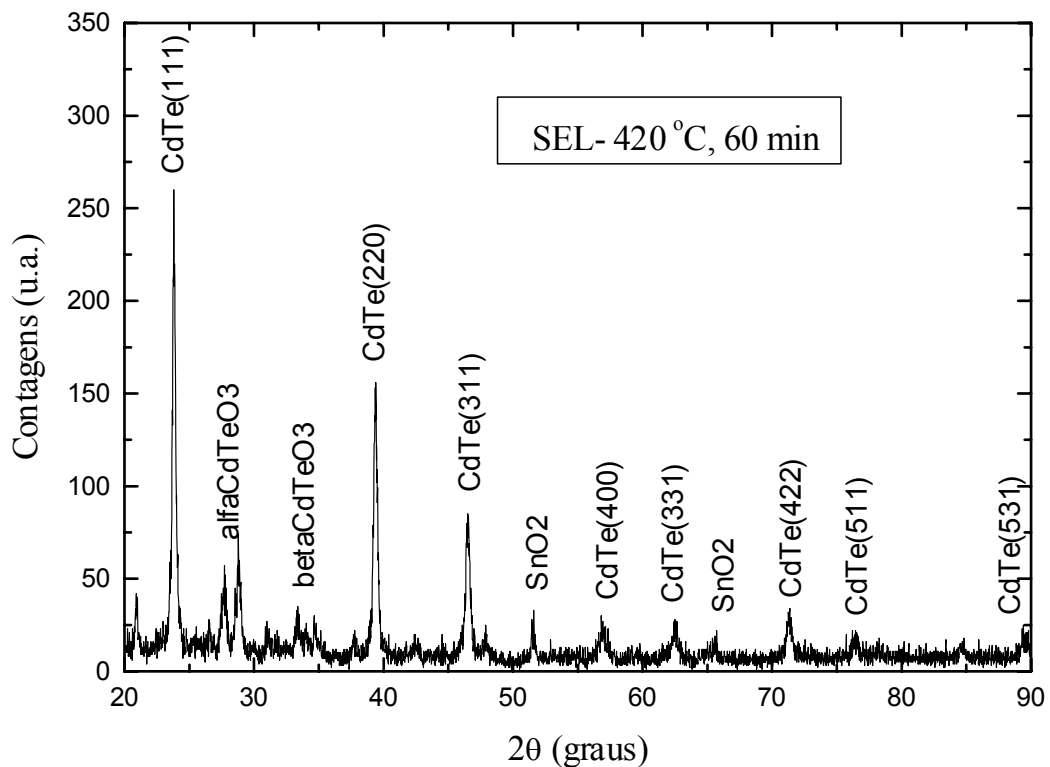


Figura 6.16: Espectro de difração de raios x do filme de CdTe (técnica SEL) recozido sem CdCl₂ a 420 °C por 60 minutos.

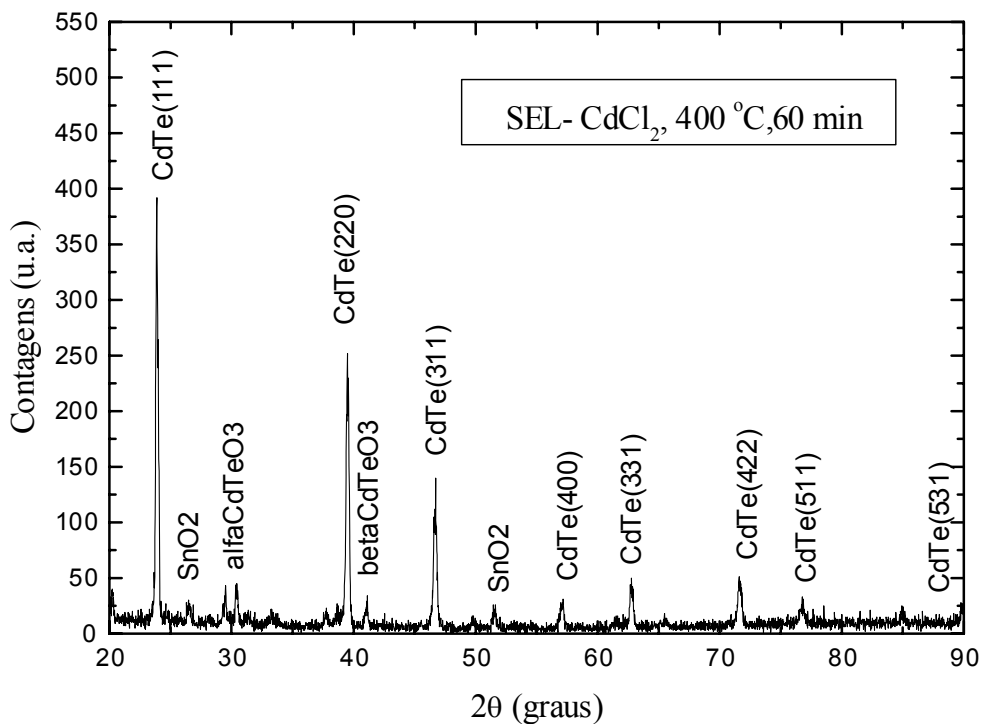


Figura 6.17: Espectro de difração de raios x do filme de CdTe (técnica SEL) tratado com CdCl₂ a 400 °C por 60 minutos.

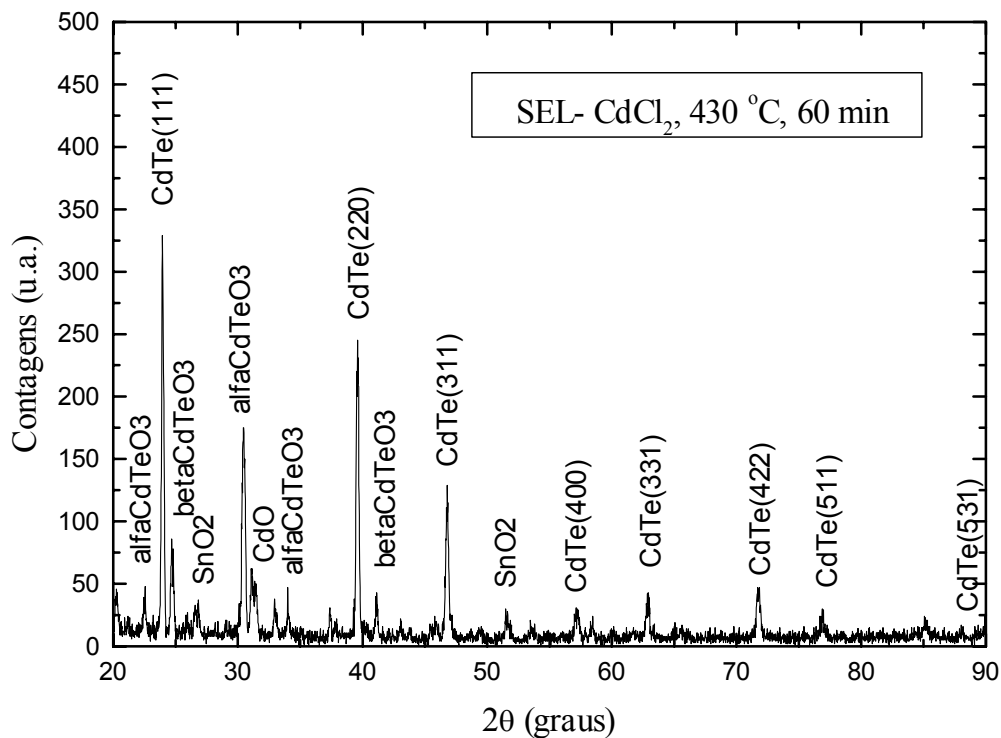


Figura 6.18: Espectro de difração de raios x do filme de CdTe (técnica SEL) tratado com CdCl₂ a 430 °C por 60 minutos.

Observa-se que o aumento da temperatura de tratamento favorece o aumento da quantidade de óxidos.

Comparando-se os espectros apresentados nas figuras 6.15 a 6.18, observa-se que os espectros das amostras como recebida e recozida apresentam a mesma largura do pico e que após o tratamento com CdCl_2 esta largura diminui. Isto indica uma melhora na cristalinidade dos filmes, associada à redução das tensões não homogêneas e ao aumento do grão. A figura 6.19 apresenta uma superposição dos picos (111) do CdTe para as diversas condições de tratamento. Observa-se que ocorre um deslocamento do pico de CdTe para a direita, como resultado do tratamento com CdCl_2 (observar que o recozimento sem CdCl_2 não modificou a posição do pico). Isto significa que o tratamento afeta a rede cristalina do CdTe. A melhora na cristalinidade evidenciada pelo aumento da intensidade e redução da largura a meia altura do pico de difração do CdTe também pode ser constatada nesta figura.

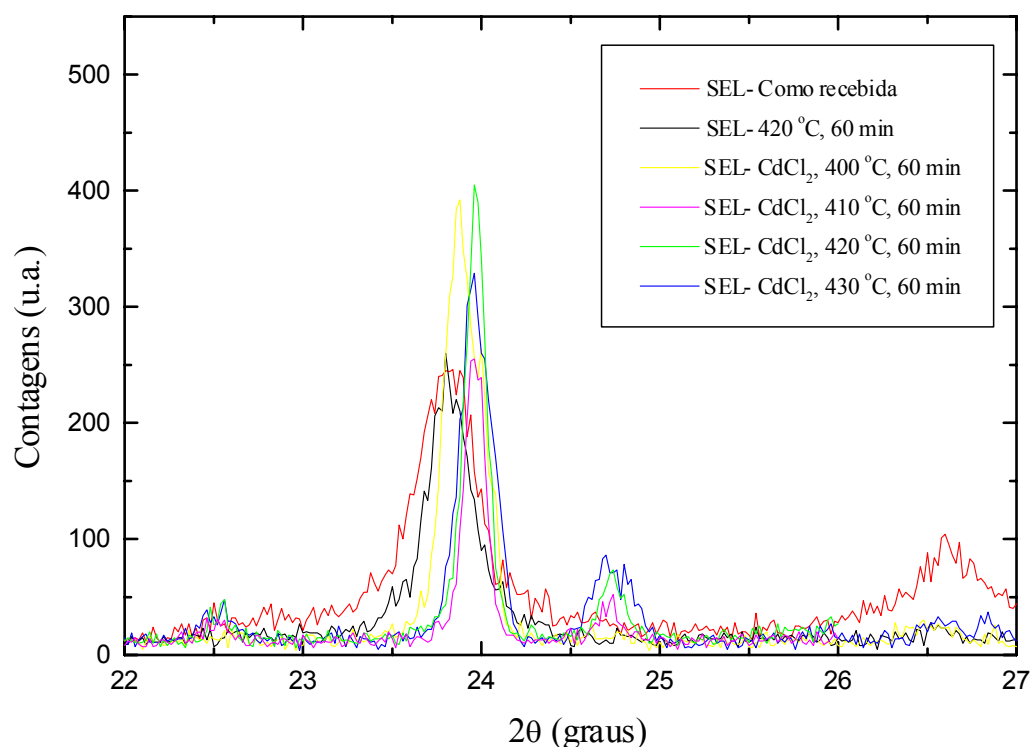


Figura 6.19: Pico (111) do filme de CdTe depositado pela técnica SEL nas diversas condições de tratamento.

B) AMOSTRAS DEPOSITADAS PELA TÉCNICA CSS

Nas figuras 6.20 e 6.21 são apresentados, respectivamente, os espectros de DRX dos filmes depositados pela técnica CSS como recebido e recozido sem CdCl_2 a $430\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Nas figuras 6.22 e 6.23 são apresentados, respectivamente, os espectros de DRX dos filmes tratados com CdCl_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$ e $430\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos.

Os espectros das amostras como recebida e recozida sem CdCl_2 a $430\text{ }^\circ\text{C}$ são semelhantes. Ambos apresentam uma forte orientação na direção (111). Após o tratamento com CdCl_2 , a intensidade do pico (111) decresce e, além disso, todos os picos se deslocam para a direita do espectro. Este deslocamento pode ser visto na figura 6.24, que mostra uma superposição do pico (111) do CdTe para as diversas condições de tratamento. Os deslocamentos e variações nas intensidades dos picos de CdTe serão discutidos no capítulo 7.

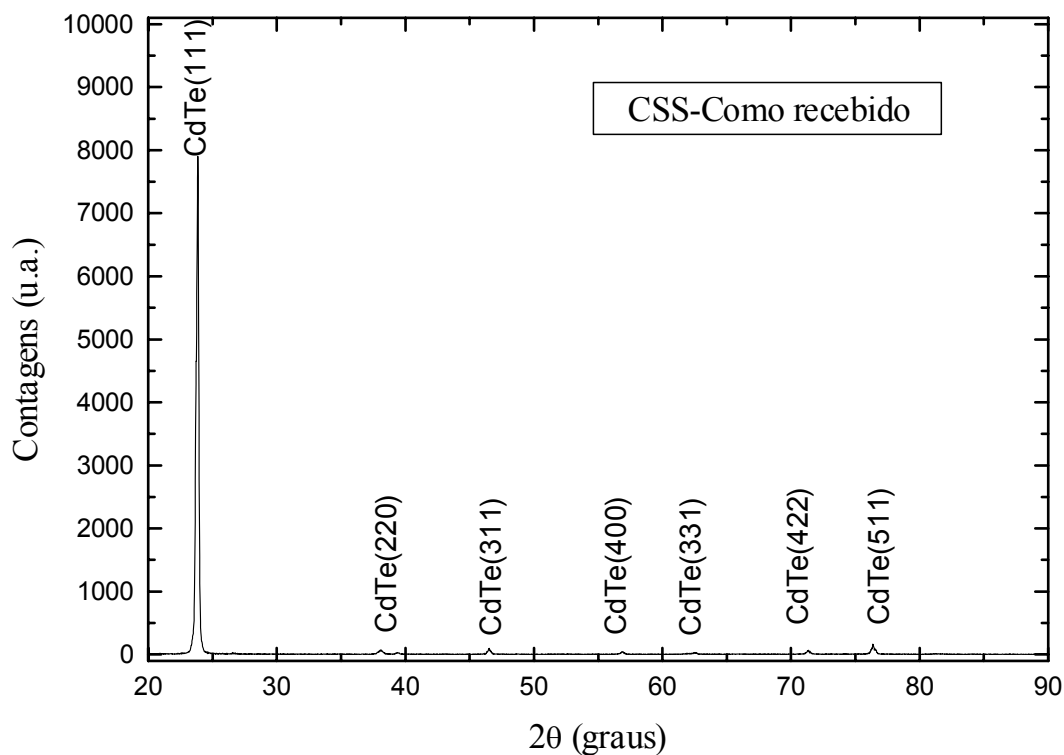


Figura 6.20: Espectro de difração de raios x do filme de CdTe (técnica CSS) como recebido.

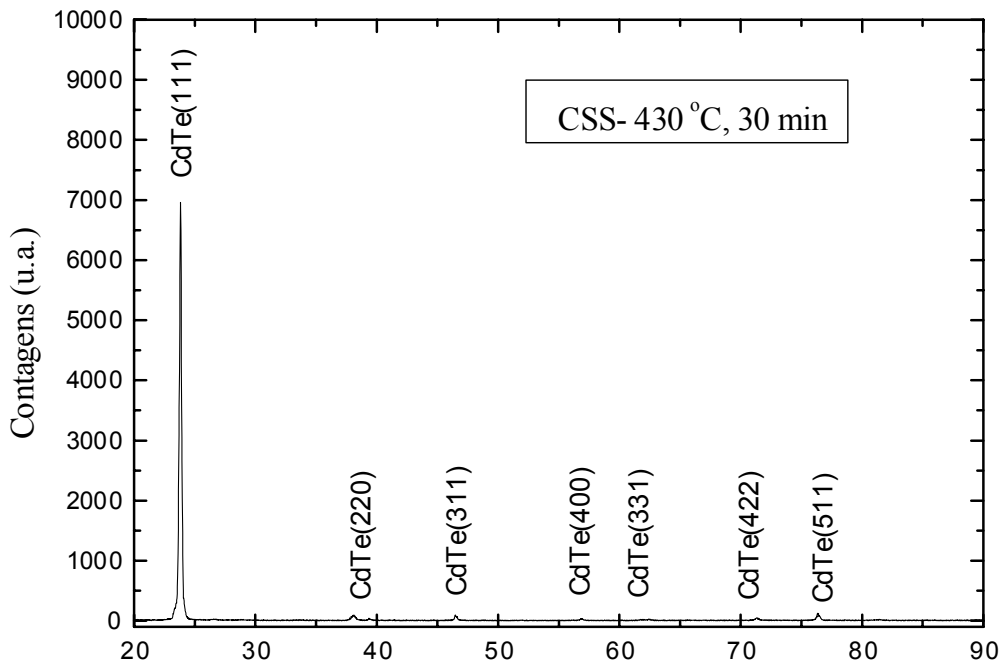


Figura 6.21: Espectro de difração de raios x do filme de CdTe (técnica CSS) recozido sem CdCl_2 a 430 °C por 30 minutos.

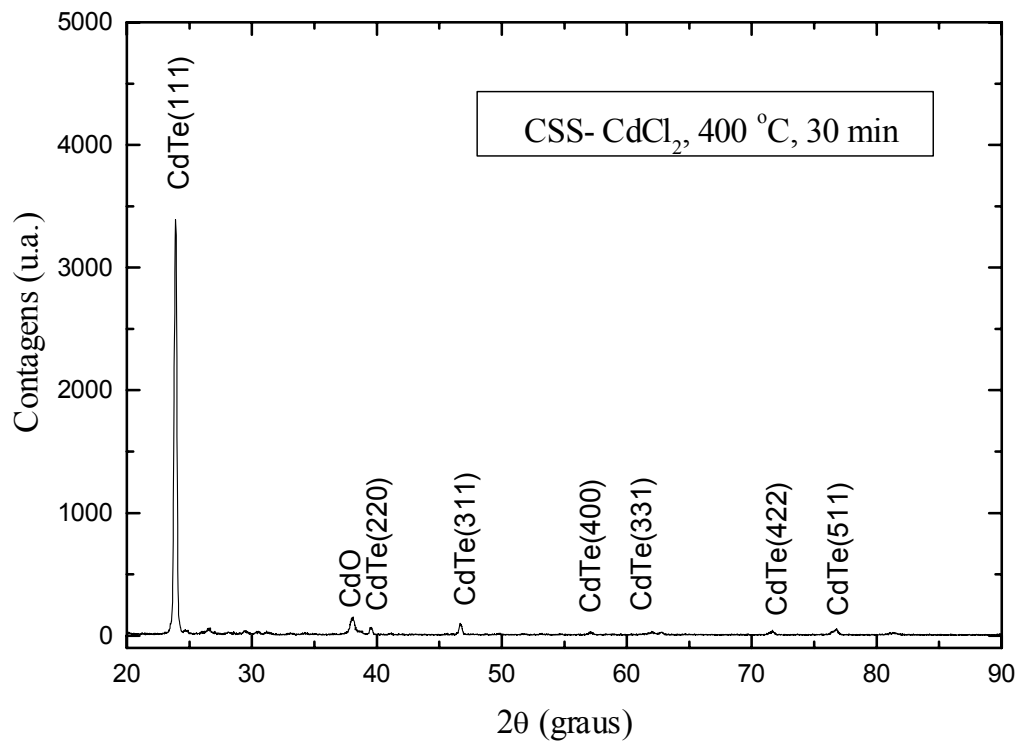


Figura 6.22: Espectro de difração de raios x do filme de CdTe (técnica CSS) tratado com CdCl_2 a 400 °C por 30 minutos.

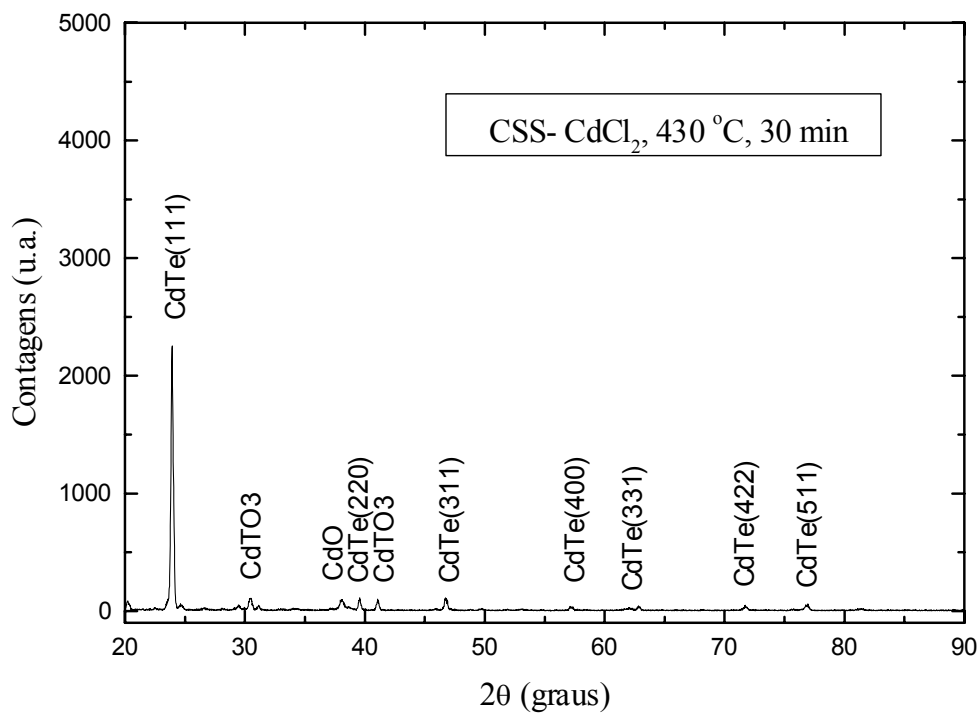


Figura 6.23: Espectro de difração de raios x do filme de CdTe (técnica CSS) tratado com CdCl₂ a 430 °C por 30 minutos.

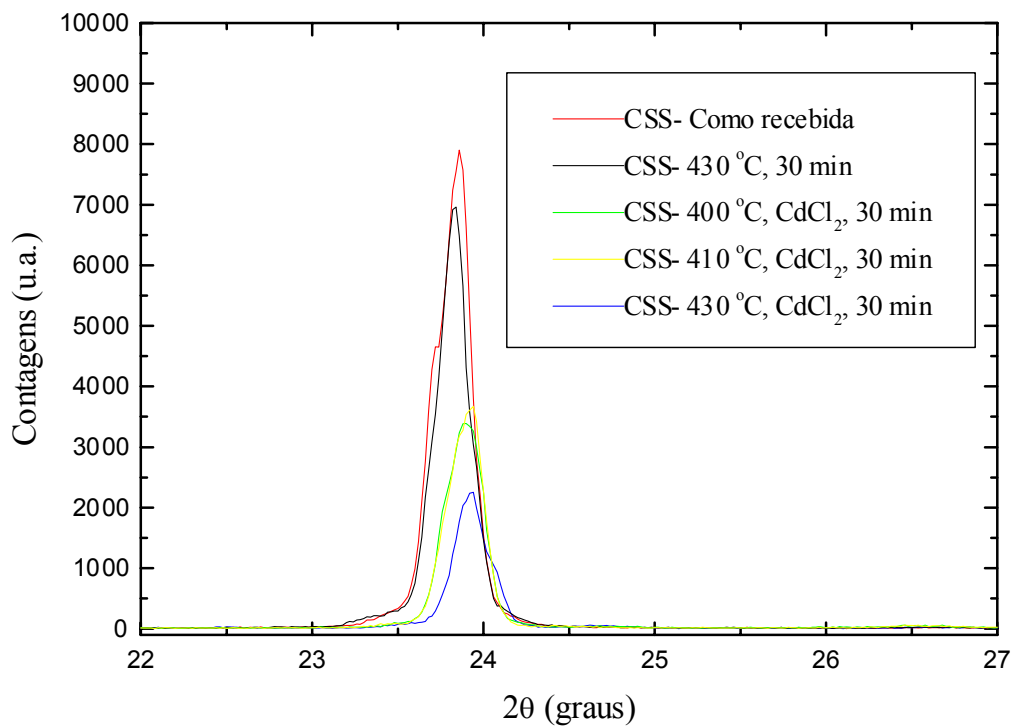


Figura 6.24: Pico (111) do CdTe depositado pela técnica CSS nas diversas condições de tratamento.

6.2.2. PARÂMETRO DE REDE

A figura 6.25 exemplifica como se obteve o parâmetro de rede das amostras investigadas neste trabalho, utilizando o ajuste da função descrita na equação 5.5. A tabela 6.1 apresenta os dados necessários à construção deste gráfico.

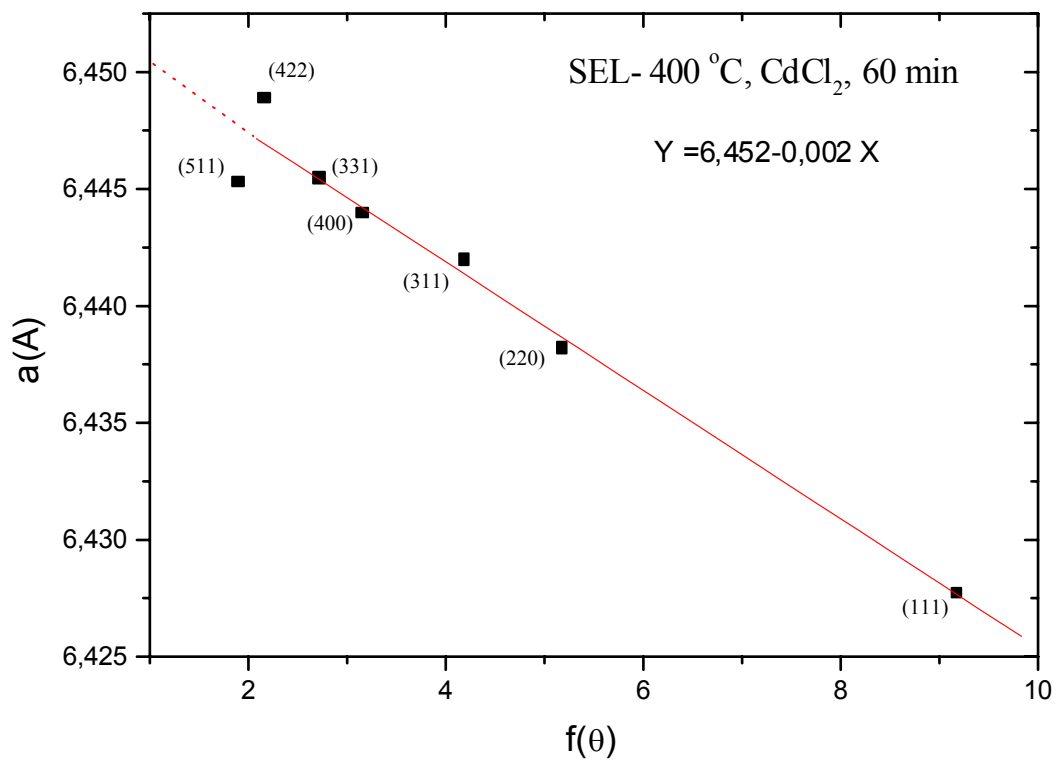


Figura 6.25: Obtenção do parâmetro de rede de um filme de CdTe.

2θ	d	$h^2+k^2+l^2$	$\text{sen } \theta$	$(\cos\theta)^2$	$f(\theta)$	$a(\text{\AA})$
23,96	3,71103	3	0,20757	0,95691	9,18663	6,4277
39,56	2,27624	8	0,33841	0,88548	5,18152	6,43817
46,73	1,94232	11	0,39659	0,84272	4,19145	6,44195
57,13	1,61098	16	0,47816	0,77137	3,16043	6,44393
62,79	1,47869	19	0,52094	0,72863	2,72843	6,44545
71,63	1,31637	24	0,58517	0,65758	2,17571	6,44887
76,78	1,2404	27	0,62101	0,61435	1,90616	6,44529

Tabela 6.1: Valores do parâmetro de rede e função θ relativos ao gráfico da figura 6.25.

Desta forma, obteve-se o parâmetro de rede das amostras depositadas pelas técnicas SEL e CSS. A figura 6.26 mostra as curvas de obtenção dos parâmetros de rede das amostras depositadas pela técnica SEL como recebida, recozida sem CdCl_2 a 420 °C e tratada com CdCl_2 nas temperaturas de 400 °C e 430 °C. As temperaturas de tratamento de 410 °C e 420 °C, por apresentarem seus parâmetros de rede próximos aos das amostras de 400 °C e 430 °C, não fizeram parte da construção do gráfico. Para a amostra como recebida utilizou-se somente os três picos mais intensos devido à grande imprecisão na medida da posição dos demais picos.

A tabela 6.2 mostra os parâmetros de rede obtidos para as amostras depositadas pelas técnicas SEL e CSS. De acordo com esta tabela, o parâmetro de rede das amostras depositadas pela técnica SEL como recebida (6,49 Å) se apresenta próximo ao padrão do pó (6,481 Å). O recozimento a 420 °C provocou um pequeno decréscimo neste valor (6,47 Å), o

que pode significar que a rede do CdTe está sob tensão trativa no plano do filme, possivelmente devido a diferentes coeficientes de expansão térmica entre o filme (CdTe) e o substrato (CdS)²⁹. Utilizou-se somente três algarismos significativos devido à imprecisão nas medidas. Na presença do CdCl₂, o valor decresce para 6,453 Å, sendo que na temperatura mais alta, o valor decresce para 6,449 Å. Para as amostras depositadas pela técnica CSS, os parâmetros de rede das amostras como recebida e recozida sem o CdCl₂ a 430 °C também são próximos, respectivamente 6,474 Å e 6,475 Å. Com o tratamento, o parâmetro de rede sofre uma grande redução (6,448 Å), sendo que na temperatura mais alta esta redução é mais acentuada (6,440 Å). Isto mostra que a presença de CdCl₂ é a responsável pela alteração na rede. As variações nos valores de a podem estar relacionadas com tensões homogêneas no plano de crescimento do filme, com uma possível densificação devido ao aumento de grão, ou com o surgimento de uma nova fase, por exemplo, CdTe_{1-x}S_x, formada a partir da interdifusão do enxofre e telúrio na interface CdS/CdTe²⁶.

Os resultados acima estão próximos aos valores obtidos por L. Cruz e colaboradores²⁹. Eles mostraram que o aumento do grão e a densificação ocorrem em filmes de CdTe depositados pela técnica SEL sobre vidro e sobre CdS/SnO₂/vidro. Eles não verificaram variações em a nos filmes depositados sobre vidro, mas verificaram naqueles depositados sobre CdS/SnO₂/vidro. Isto indica que as variações em a não estão relacionadas com a densificação do filme.

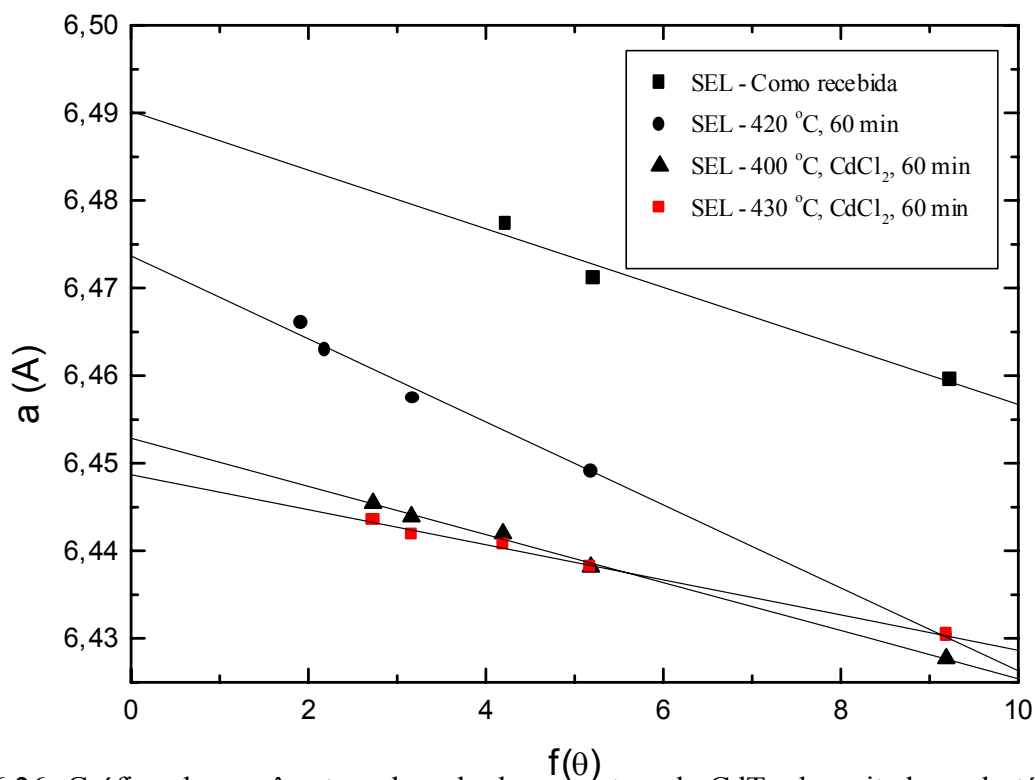


Figura 6.26: Gráfico dos parâmetros de rede das amostras de CdTe depositadas pela técnica SEL.

AMOSTRA SEL	a(Å)	AMOSTRA CSS	a(Å)
Como recebida	6,49	Como recebida	6,474
420 °C, 60 min	6,47	430 °C, 30 min	6,475
400 °C, CdCl ₂ ,60min	6,453	400 °C CdCl ₂ ,30min	6,448
410 °C, CdCl ₂ ,60min	6,453	410 °C CdCl ₂ ,30min	6,447
420 °C, CdCl ₂ ,60min	6,453	430 °C CdCl ₂ ,30min	6,440
430 °C, CdCl ₂ ,60min	6,449		

Tabela 6.2: Valores dos parâmetros de rede das amostras depositadas pelas técnicas SEL e CSS submetidas às diversas condições de tratamento.

6.2.3. ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL

As tabelas 6.3 e 6.4 ilustram a aplicação da expressão (5.6) na obtenção dos coeficientes de textura. A tabela 6.3 mostra os coeficientes de textura de uma amostra depositada pela técnica SEL, nesta amostra existe uma pequena orientação nas direções (422) e (400), embora a amostra seja praticamente aleatória (estas variações em torno de 1 podem ser devido a erros na determinação da área dos picos de menor intensidade). Esta aleatoriedade também está presente nas outras amostras depositadas pela técnica SEL, seja como recebida, recozida sem CdCl_2 ou tratada com CdCl_2 nas diversas temperaturas utilizadas neste trabalho.

A tabela 6.4 mostra os coeficientes de textura de uma amostra depositada pela técnica CSS. Nesta amostra se observa uma forte orientação na direção (111), com coeficiente de textura maior que 1 somente nesta direção. O mesmo comportamento foi observado nas outras amostras, independentemente da amostra ser como recebida, recozida sem CdCl_2 ou tratada com CdCl_2 nas diversas temperaturas utilizadas neste trabalho.

As tabelas 6.5 e 6.6 apresentam, respectivamente, para as amostras depositadas pelas técnicas CSS e SEL, os valores do coeficiente de textura para as diversas condições de tratamento. A fim de comparar o efeito das condições de processamento na orientação preferencial das amostras, os valores do desvio padrão, σ , obtido da equação 6.8, também são apresentados.

hkl	Área Absoluta	Área Normalizada	Área do Cartão	I_i/I_{o_i}	C_i
111	59,4	98,34437	100	0,98344	0,4628
220	60,4	100	60	1,66667	0,78431
311	36	59,60264	30	1,98675	0,93494
400	9,8	16,22516	6	2,70419	1,27256
331	10,4	17,21854	10	1,72185	0,81028
422	19,4	32,1192	10	3,21192	1,51149

Tabela 6.3: Valores do coeficiente de textura dos picos da amostra de CdTe depositada pela técnica SEL e tratada com CdCl₂ na temperatura de 400°C.

hkl	Área Absoluta	Área Normalizada	Área do Cartão	I_i/I_{o_i}	C_i
111	2023,66	100	100	1	4,7619
220	11,84	0,6	60	0,01	0,04762
311	27,83027	1,37	30	0,04567	0,21746
400	11,006	0,54	6	0,09	0,42857
331	6,8683	0,33	10	0,033	0,15714
422	17,06	0,84	10	0,084	0,4

Tabela 6.4: Valores do coeficiente de textura dos picos da amostra de CdTe como recebida depositada pela técnica CSS.

COEFICIENTE DE TEXTURA (C)							σ
Amostras	(111)	(220)	(311)	(400)	(331)	(422)	
Como recebida	4,8	0,05	0,2	0,4	0,2	0,4	1,7
430 °C, 30 min	4,5	0,03	0,2	0,5	0,1	0,5	1,6
400 °C, CdCl ₂ ,30min	3,8	0,09	0,5	0,8	0,2	0,6	1,3
410 °C, CdCl ₂ ,30min	3,8	0,2	0,6	0,6	0,4	0,6	1,2
430 °C, CdCl ₂ ,30min	2,9	0,2	0,6	0,7	0,4	1,1	0,9

Tabela 6.5: Valores do coeficiente de textura e desvio padrão das amostras de CdTe depositadas pela técnica CSS.

COEFICIENTE DE TEXTURA (C)							σ
Amostras	(111)	(220)	(311)	(400)	(331)	(422)	
Como Recebida	1,2	1,2	1,5	0,8	0,6	0,8	0,3
420 °C, 60 min	0,4	0,6	0,8	1,2	0,9	1,5	0,4
400 °C, CdCl ₂ ,60min	0,5	0,8	0,9	1,3	0,8	1,5	0,3
410 °C, CdCl ₂ ,60min	0,4	0,8	1,1	1,4	0,8	1,4	0,4
420 °C, CdCl ₂ ,60min	0,4	0,8	1,0	1,7	0,8	1,2	0,4
430 °C, CdCl ₂ ,60min	0,4	0,9	1,1	1,2	0,7	1,7	0,4

Tabela 6.6: Valores do coeficiente de textura e desvio padrão das amostras de CdTe depositadas pela técnica SEL.

De acordo com as tabelas 6.5 e 6.6 todas as amostras depositadas pela técnica CSS apresentam orientação preferencial na direção (111), o que pode ser constatado tanto pelo valor de C, que é maior que 1, quanto pelo valor de σ , que é maior que zero. Além disso, pode-se verificar que os valores de σ para as amostras como recebida e recozida são iguais. Entretanto, após o tratamento com CdCl₂ os valores de σ são menores e diminuem à medida que a temperatura de tratamento aumenta. O decréscimo no valor de σ está diretamente relacionado com a presença de CdCl₂, uma vez que o valor de σ da amostra recozida sem CdCl₂ é o mesmo da amostra como recebida. Este decréscimo em σ deve ser analisado conjuntamente com o decréscimo observado no parâmetro de rede, também ocasionado pela

presença de CdCl_2 . Conforme pode ser observado nas tabelas 6.2 e 6.5, as variações em σ ocorrem somente quando o parâmetro a varia, indicando que σ pode estar mudando devido a uma variação na composição do filme.

Uma análise da orientação preferencial das amostras de CdTe depositadas pela técnica SEL mostra que todas as amostras apresentam os maiores valores de C próximos de 1 e valores de σ próximos de zero, o que indica que elas são completamente randômicas. O tratamento com CdCl_2 , portanto, não influenciou esta aleatoriedade. Os valores de σ ligeiramente diferentes de zero podem ser devido a erros na determinação da área dos picos de menor intensidade.

6.3. CATODOLUMINESCÊNCIA (CL)

A figura 6.27 e 6.28 mostram os sinais de CL sobrepostos à imagem de MEV das amostras como recebidas, depositadas pelas técnicas SEL e CSS, respectivamente. A linha horizontal inferior representa o local de varredura do feixe eletrônico. A linha superior representa o sinal de CL. Pode-se observar, para ambas as amostras, que não há sinal CL, o que indica que a quantidade de defeitos não-radiativos é grande ou que a recombinação nos contornos de grão é grande. Em materiais policristalinos, os contornos de grão são as principais causas do decréscimo do tempo de vida dos portadores³⁹.

As figuras 6.29 e 6.30 apresentam o sinal de CL sobreposto à imagem de MEV de amostras recozidas sem CdCl_2 e depositadas respectivamente pela técnicas SEL e CSS. Pode-se constatar que ainda não há sinal de CL. Entretanto, na amostra depositada pela técnica SEL, há uma pequena variação em torno do sinal nulo, quando comparada com a amostra

como recebida. Esta pequena variação do sinal pode estar relacionada com a mudança observada na morfologia desta amostra (figura 6.9), quando foi verificado que o recozimento provocou o desaparecimento da morfologia de aglomerados de grãos.

Os sinais de CL das amostras depositadas pela técnica SEL e tratadas com CdCl_2 por 60 minutos a $400\text{ }^\circ\text{C}$, $410\text{ }^\circ\text{C}$, $420\text{ }^\circ\text{C}$ são apresentadas, respectivamente nas figuras 6.31 a 6.33. Observa-se que, a partir de $410\text{ }^\circ\text{C}$, começam a surgir variações no sinal CL, indicando que o tratamento nestas temperaturas provavelmente está diminuindo a densidade de defeitos não radiativos. Na verdade, o surgimento deste sinal está mais relacionado com o aumento de grão observado nas figuras 6.7 e 6.8, como resultado do tratamento.

O sinal de CL de uma amostra depositada pela técnica CSS e tratada na presença de CdCl_2 a $430\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos é mostrada na figura 6.34. Uma comparação deste sinal com o da mesma amostra, recozida sem CdCl_2 , a $430\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos (figura 6.30) leva à conclusão de que o CdCl_2 é o responsável pelo aparecimento do sinal CL.

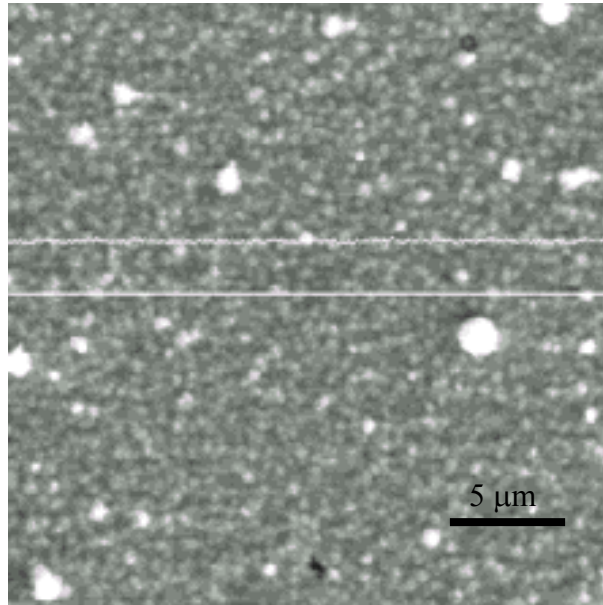


Figura 6.27: Sinal CL de um filme de CdTe (técnica SEL) como recebido.

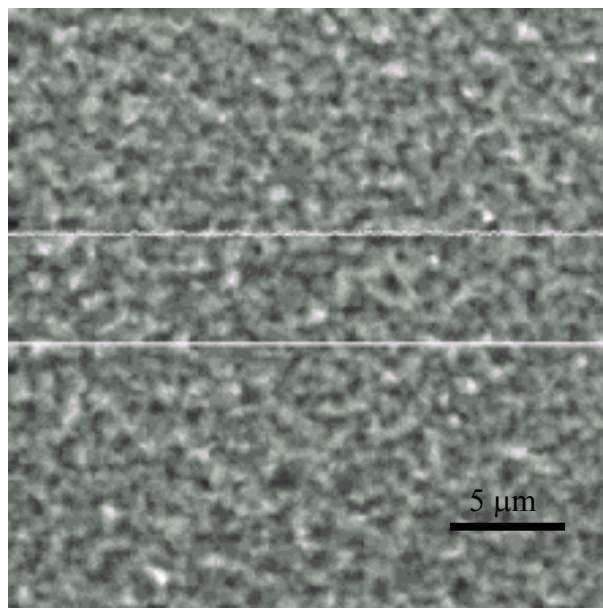


Figura 6.28: Sinal CL de um filme de CdTe (técnica CSS) como recebido.

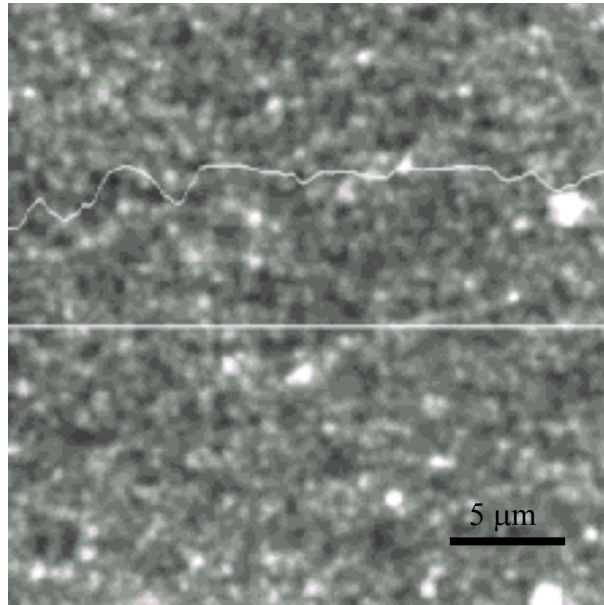


Figura 6.29: Sinal CL de um filme de CdTe (técnica SEL) recozido sem CdCl₂ a 420 °C por 60 minutos.

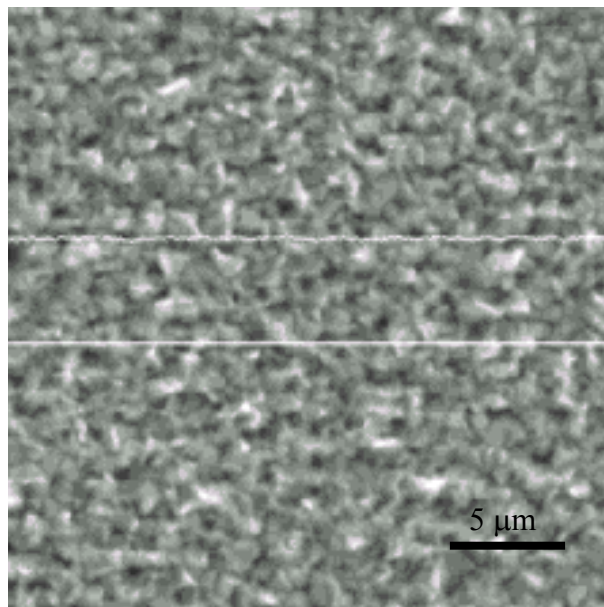


Figura 6.30: Sinal CL de um filme de CdTe (técnica CSS) recozido sem CdCl₂ a 430 °C por 30 minutos.

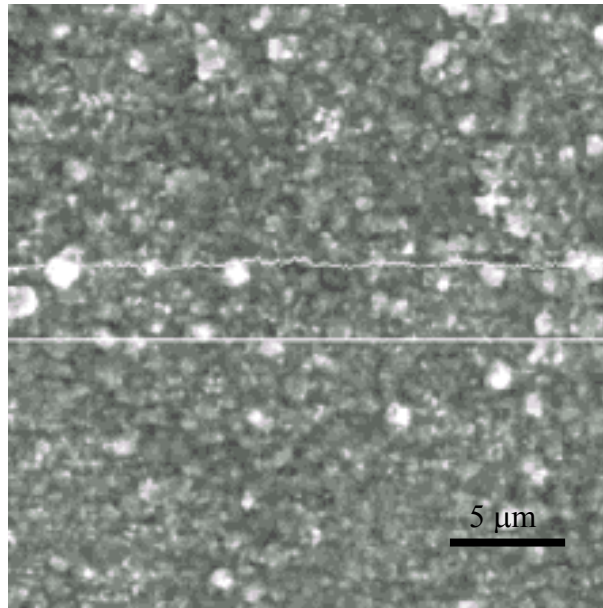


Figura 6.31: Sinal CL de um filme de CdTe (técnica SEL) tratado com CdCl₂ a 400 °C por 60 minutos.

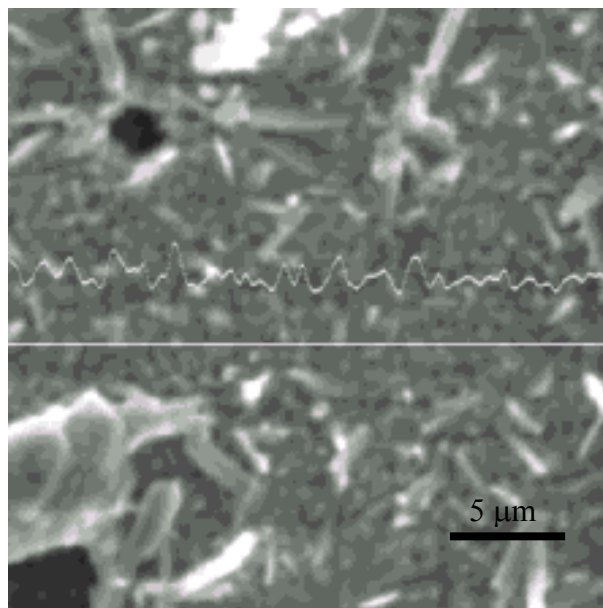


Figura 6.32: Sinal CL de um filme de CdTe (técnica SEL) tratado com CdCl₂ a 410 °C por 60 minutos.

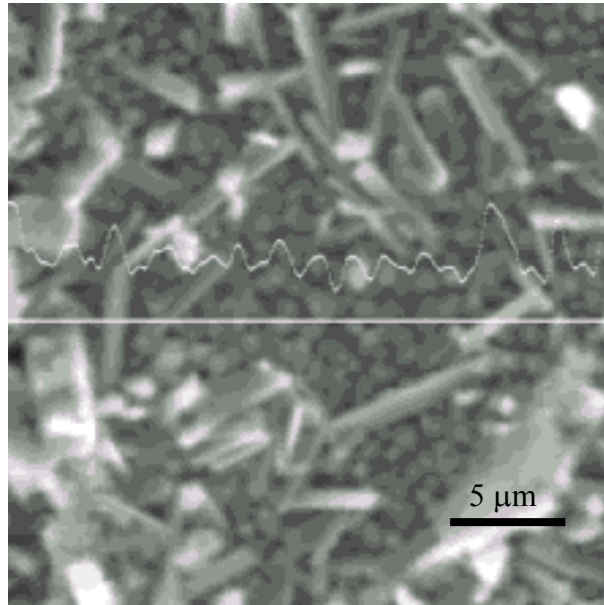


Figura 6.33: Sinal CL de um filme de CdTe (técnica SEL) tratado com CdCl_2 a $420\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos.

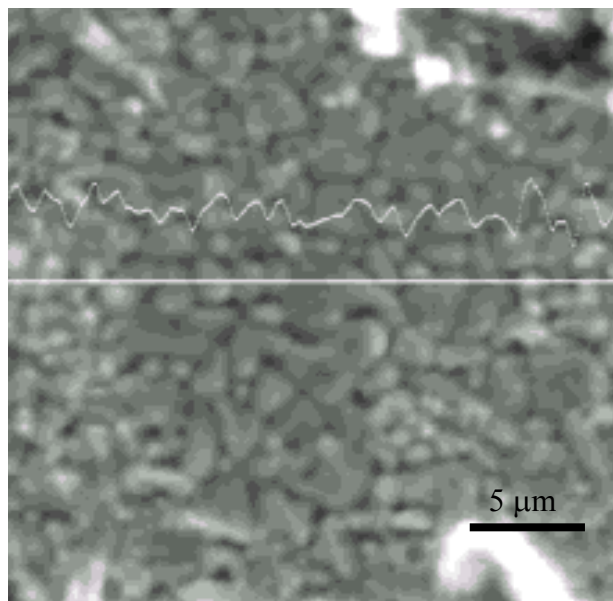


Figura 6.34: Sinal CL de um filme de CdTe (técnica CSS) tratado com CdCl_2 a $430\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos.

7. DISCUSSÃO

Os resultados apresentados mostraram que a temperatura de tratamento não é o único fator responsável pelo aumento dos grãos. Para as amostras crescidas por ambas as técnicas, SEL e CSS, conclui-se que o CdCl_2 é que promove tal aumento. Segundo a literatura³⁹, o CdCl_2 age como um “agente fluxante” decrescendo a temperatura necessária para a formação e crescimento dos grãos de CdTe . Esta teoria é confirmada por Rohatgi³⁸ que, ao fazer um tratamento térmico rápido (RTP) em filmes de CdTe a 700 °C por 5 segundos, sem CdCl_2 , verificou um aumento de grão semelhante ao dos filmes tratados com CdCl_2 em baixas temperaturas.

O tratamento com CdCl_2 provocou aumento do tamanho de grão nas amostras depositadas por ambas as técnicas sendo que, para a técnica SEL, este aumento foi mais evidente. Isto é provavelmente devido ao tamanho de grão inicial destas amostras, o qual é muito menor (dezenas de nanômetros) do que o das amostras CSS (1,2 μm). Assim, a densidade de contornos de grão nas amostras depositadas pela técnica SEL é muito maior, o que faz com que a difusão do CdCl_2 nestas amostras seja maior. Um parâmetro de processamento importante para as amostras depositadas pela técnica SEL foi o tempo de tratamento térmico. O aumento de grão foi mais significativo a 60 minutos do que a 30 minutos, não ocorrendo o mesmo para as amostras CSS, que apresentaram praticamente a mesma morfologia em 30 e 60 minutos. Isto também pode ser explicado pela grande diferença entre os tamanhos de grão das amostras como recebidas, depositadas pelas duas técnicas. O aumento de grão observado após o tratamento com CdCl_2 também foi evidenciado no decréscimo da largura à meia altura dos picos de difração dos filmes depositados pela técnica SEL.

O tratamento com CdCl_2 em ar provocou o aparecimento de bastões, provavelmente óxidos, na superfície dos filmes (figura 6.10). Com o objetivo de verificar se a atmosfera de tratamento era responsável pela formação destes supostos óxidos, realizou-se um tratamento térmico com CdCl_2 em médio vácuo com atmosfera de argônio. A pressão total foi de 10^{-1} torr. O resultado é apresentado na figura 6.35, onde pode ser observada a morfologia do filme tratado. Verifica-se que os bastões desapareceram, indicando que eles sejam óxidos.

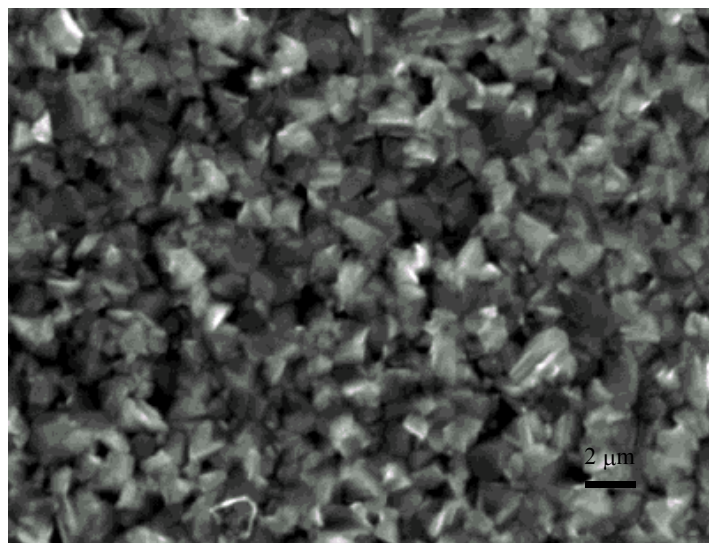


Figura 6.35: Micrografia de um filme de CdTe (técnica CSS) tratado com CdCl_2 a $430\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos em vácuo.

As análises de CL das amostras depositadas pelas técnicas SEL e CSS mostraram que as amostras como recebidas não apresentaram sinal CL. A ausência de um sinal de CL geralmente é atribuída à alta densidade de defeitos não radiativos na banda proibida do material, o que faz com que a recombinação dos portadores minoritários nos níveis profundos da banda seja mais eficiente que a recombinação nos níveis rasos da banda proibida³⁹. No

caso de amostras policristalinas, o contorno de grão é o principal centro de recombinação não radiativa. A amostra depositada pela técnica SEL recozida sem CdCl_2 a $420\text{ }^\circ\text{C}$ apresentou uma pequena variação do sinal em torno do zero, provavelmente relacionada ao desaparecimento do aglomerado de grãos observado na análise da morfologia destas amostras (figura 6.9). Após o tratamento começa a aparecer o sinal CL. As amostras tratadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram um sinal pequeno de luminescência, similar ao das amostras não tratadas. As amostras tratadas a $410\text{ }^\circ\text{C}$ e $420\text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram sinal de CL maior, provavelmente resultado do aumento de grão ou da redução dos defeitos localizados nos níveis profundos. A eliminação dos níveis profundos é importante para materiais usados em aplicações fotovoltaicas, já que o aumento no tempo de vida dos portadores melhora a eficiência da célula solar. Resultados semelhantes foram encontrados por Matson e colaboradores³⁵, que atribuem ao tratamento com CdCl_2 a redução das perdas por recombinação, especialmente nos contornos de grão, e a passivação dos defeitos.

Em relação às amostras depositadas pela técnica CSS, resultados semelhantes foram observados, ou seja, as amostras recozidas sem o CdCl_2 não apresentaram qualquer sinal CL, enquanto as amostras tratadas na presença de CdCl_2 apresentaram sinal de CL. A melhora observada nestas propriedades luminescentes é atribuída à eliminação dos defeitos, uma vez que não foram observadas grandes variações no tamanho de grão resultantes do tratamento. Isto vem reforçar o papel do CdCl_2 como um agente passivador de defeitos no interior da banda. A literatura⁴³ sugere que a incorporação do cloro à rede do CdTe transforma os defeitos profundos existentes no interior da banda proibida em defeitos rasos localizados próximos à banda de valência. Estes novos complexos de defeitos, por introduzirem níveis rasos, reduzem o processo de recombinação, aumentando o tempo de vida dos portadores e melhorando a luminescência.

De acordo com a tabela 6.2, as amostras depositadas pela técnica SEL como recebida e recozida sem CdCl_2 possuem parâmetros de rede próximos aos do padrão do pó (6,481 Å). Já as amostras tratadas com CdCl_2 , nas diversas temperaturas, apresentam valores de parâmetro de rede menores que o padrão do pó. Comportamento semelhante é observado nos valores de a das amostras depositadas pela técnica CSS. Este decréscimo em a é resultado do deslocamento observado nos picos de difração do CdTe. As variações observadas nos valores de a poderiam estar relacionadas com o aparecimento de tensões homogêneas provenientes da introdução do cloro. Entretanto, neste trabalho, observou-se que o tratamento com CdCl_2 melhora as propriedades estruturais e luminescentes dos filmes. Os filmes que apresentaram os melhores sinais CL foram os que sofreram a maior redução em a . Portanto, o decréscimo no valor do parâmetro de rede provavelmente não está relacionado com a introdução de tensões e sim com a formação de uma nova fase. Este decréscimo no valor do parâmetro de rede após o tratamento com CdCl_2 também é observado na literatura²⁹ e é atribuído ao surgimento da fase $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$, que é formada como resultado da difusão do S do CdS para a camada de CdTe.

A análise da orientação preferencial dos filmes depositados pela técnica SEL mostrou que estes estão orientados de maneira aleatória e que o tratamento não influencia esta aleatoriedade. A formação de filmes randômicos pela técnica SEL pode estar associada à temperatura utilizada durante a reação entre as camadas de Cd e Te (≈ 350 °C). Já nos filmes depositados pela técnica CSS foram utilizadas temperaturas de substrato da ordem de 500 °C, o que, provavelmente, levou à formação de filmes orientados.

Os resultados mostraram que o recozimento sem CdCl_2 não afetou nem o grau de orientação preferencial, C_{111} , nem o parâmetro de rede, a , dos filmes depositados pela técnica CSS.

Quando o tratamento foi realizado na presença de CdCl_2 , dois efeitos foram observados: o decréscimo no valor do coeficiente de textura, C_{111} , (também evidenciado por um decréscimo no valor de σ) e o decréscimo no valor de a .

A tabela 7.1 apresenta os valores de C_{111} , σ e a dos filmes depositados pela técnica CSS, nas várias condições de tratamento.

AMOSTRA	C_{111}	$a(\text{Å})$	σ
Como recebida	4,8	6,474	1,7
430°C sem CdCl_2	4,5	6,475	1,6
400°C com CdCl_2	3,8	6,448	1,3
410°C com CdCl_2	3,8	6,447	1,2
430°C com CdCl_2	2,9	6,440	0,9

Tabela 7.1: Valores de coeficiente de textura do pico (111), parâmetro de rede e desvio padrão de filmes de CdTe depositados pela técnica CSS.

Se o decréscimo em a é causado pela formação de uma nova fase, isto é, uma nova composição (CdTe muda para $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$), o decréscimo em C_{111} e em σ está, na verdade, relacionado com a mudança na composição e não com um decréscimo na textura (111) como poderia parecer à primeira vista. Após o tratamento com CdCl_2 a composição do filme muda; logo, a intensidade do feixe difratado também muda. Portanto, a variação na intensidade dos picos (111) está relacionada com a variação na composição. A tabela 7.1 mostra que o coeficiente de textura de filmes com uma mesma composição (mesmo valor de a) é igual, mostrando que o tratamento com CdCl_2 não afeta a orientação preferencial do filme.

Estes resultados são diferentes da literatura³⁶. Al-Allak e colaboradores³⁶ observaram que a orientação preferencial é modificada após recozimento sem CdCl₂ e tratamento com CdCl₂. Os filmes como recebidos apresentaram orientação preferencial na direção (311). Após recozimento em ar sem CdCl₂ a 400 °C por 30 minutos e após tratamento com CdCl₂ a 400 °C por 30 minutos esta orientação se mostra randômica com tendência a se orientar na direção (111).

Comparando-se os resultados obtidos para as duas técnicas, pode-se concluir que as modificações microestruturais decorrentes do tratamento com CdCl₂ foram semelhantes.

No entanto, os filmes depositados pela técnica CSS apresentaram um tamanho de grão maior do que os depositados pela técnica SEL e foram tratados em um tempo menor, o que faz com que eles sejam mais adequados para a aplicação em células solares.

8. CONCLUSÕES

- O tratamento pós-deposição na presença de CdCl_2 afetou as propriedades dos filmes finos de CdTe depositados pelas técnicas SEL e CSS, como foi evidenciado pelas análises de MEV, DRX e CL apresentadas. As variações observadas foram: aumento do tamanho dos grãos, aparecimento do sinal CL e formação da fase $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$. A orientação cristalina não foi afetada por este tratamento.
- As amostras depositadas por ambas as técnicas apresentaram aumento de grão após o tratamento com CdCl_2 . Este aumento foi mais evidente para a técnica SEL, devido o tamanho de grão inicial destas amostras ser muito menor que o das amostras formadas pela técnica CSS.
- O aparecimento do sinal CL nas amostras depositadas pela técnica SEL deve estar mais relacionado com a redução dos contornos de grão. Já nas amostras depositadas pela técnica CSS, o aparecimento do sinal CL deve estar relacionado à redução dos defeitos não radiativos no interior da banda proibida.
- O decréscimo no parâmetro de rede das amostras depositadas por ambas as técnicas, após tratamento com CdCl_2 , foi atribuído à formação da camada de $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$.
- O tratamento com CdCl_2 não modificou a orientação cristalina dos filmes depositados por ambas as técnicas.
- A temperatura ótima de tratamento para as amostras de CdTe depositadas pela técnica SEL foi 420 °C por 60 minutos e para a técnica CSS foi 430 °C por 30 minutos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar os efeitos do tratamento em uma atmosfera de ar e argônio, com pressão entre 10^{-1} e 10^{-3} torr.
- Medir as propriedades elétricas dos filmes de CdTe para avaliar os efeitos do oxigênio proveniente da atmosfera de tratamento.
- Filtrar a solução de CdCl_2 para tentar evitar a presença de partículas de CdCl_2 na superfície dos filmes .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- BRITT, J., FERKIDES, C., Appl. Phys. Lett. **1993**, 62, 22, 2851.
- 2- MILES, R. W., BHATTI, M. T., HYNES, K. M., BAUMANN, A. E., HILL, R., Materials Science and Engineering **1993**, B 16, 250-256.
- 3- BUBE, R. H., MITCHELL, K. W., Journal of Electronic Materials **1993**, 22,17-24.
- 4- FERKIDES, C., BRITT, J., Solar Energy Materials and Solar Cells **1994**, 35, 255-256.
- 5- CHU, T. L., CHU, S. S., Progress in Photovoltaics: Research and Applications **1993**, 1, 31-42.
- 6- DAS, S. K., Solar Energy Materials and Solar Cells **1993**, 29, 277-287.
- 7- BONNET, D., Int. J. Solar Energy **1992**, 12, 1-14.
- 8- FAHRENBRUCH, A L., BUBE, R.H., Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion, Academic Press, Inc., New York, 1983.
- 9- MOON, J. T., PARK, K. C., IM, H. B., Solar Energy Materials **1988**, 18, 53-60.
- 10- AGNIHOTRI, O. P., MOHAMMAD, M. T., Solid State Commun **1983**, 47, 195-199.
- 11- McCANDLESS, B. E., BIRKMIRE, R. W., Solar Cells **1991**, 31, 527-535.
- 12- ROHATGI, A., SUDHARSANAN, R., RINGEL, S. A., MACDOUGAL, M. H., Solar Cells **1991**, 30, 109-122.
- 13- BIRKMIRE, R. W., McCANDLESS, B. E., HEGEDUS, S. S., Int. J. Solar Energy **1992**, 12, 145-154.
- 14- SUNTOLA, T., MRS Bulletin **1993**, XVII(10), 45-47.
- 15- ZANIO, K., Cadmium Telluride, Semiconductors and Semimetals, Academic Press, New York, 1978.

- 16-** ASHOUR, A., EBEID, M. R., EL-KADRY, N., AHMED, M. F., RAMADAN, A. A.,
Applied Surface Science **1995**, 89, 159-168.
- 17-** BASOL, B. M., Int. J. Solar Energy **1992**, 12, 25-35.
- 18-** ABOU-ELFOTOUH, F. A., KAZMERSKI, L. L., WANGENSTEEN, T., ASHOUR, S.,
MOUTINHO, H. R., Solid State Phenomena **1994**, 37-38, 491-496.
- 19-** BASOL, B. M., Int. Solar Electric Technol. **1990**, 588-594.
- 20-** NASSEM, S., Chinese Phys. Lett. **1991**, 8(5), 255-258.
- 21-** BONNET, D., HENRICHS, B., RICHTER, H., Int. J. Solar Energy **1992**, 12, 133-136.
- 22-** NELSON, A. J., HASOON, F., LEVI, D., J. Vac. Sci. Technol. **1994**, A 12(5), 2803-
2807.
- 23-** MOUTINHO, H. R., AHMED-BITAR, R., HASOON, F. S., AHRENKIEL, R. K.,
DUNLAVY, D. J., KEYES, B. M., MASON, A. R., ABOU-ELFOTOUH, F. A.,
BIRKMIRE, R. W., KAZMERSKI, L. L., Proceedings of the 11th E. C. Photovoltaic
Solar Energy Conference **1992**, 991-994.
- 24-** GALLOWAY, S. A., BRINKMAN, A. W., DUROSE, K., Appl. Phys. Lett. **1996**,
68(26), 3725-3727.
- 25-** ROMEO, N., BOSIO, A., CANEVARI, V., Int. J. Solar Energy **1992**, 12, 183-186.
- 26-** MOUTINHO, H. R., AL- JASSIM, M. M., LEVI, D. H., DIPPO, P. C., KAZMERSKI, L.
L., J. Vac. Sci. and Technology **1998**, A 16 (3), 1251-1256.
- 27-** ROHATGI, A., CHOU, H. C., KAMRA, S., BHAT, A. K., Proceedings of AIP
Conference (USA) **1994**, 306, 354-363.
- 28-** ABOU-ELFOTOUH, F. A., MOUTINHO, H. R., HASOON, F. S., AHRENKIEL, R. K.,
LEVI, D., KAZMERSKI, L. L., Publicação Interna do National Renewable Energy
Laboratory.

- 29- CRUZ, L. R., KAZMERSKI, L. L., MOUTINHO, H. R., HASOON, F., DHERE, R. G., AVILLETZ, R.R., *Thin Solid Films* **1999**, 350, 44-48.
- 30- ASHOUR, A., *Journal of Material Science: Materials in Eletronics* **1994**, 5, 47-52.
- 31- LI, X., GESSERT, T. A., MATSON, R. J., HALL, J. F., COUTTS, T. J., *J. Vac. Sci. Technol.* **1994**, A 12(4), 1608-1613.
- 32- VACCARO, P. O, MEYER, G., SAURA, J., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1991**, 24, 1886-1889.
- 33- RINGEL, S. A., SMITH, A. W., MACDOUGAL, M. H., ROHATGI, A., *J. Appl. Phys.* **1991**, 70(2), 881-889.
- 34- AL-JASSIM, M. M., HASOON, F. S., JONES, K. M., KEYES, B. M., MATSON, R. J., MOUTINHO, H. R., *Publicação Interna do National Renewable Energy Laboratory.*
- 35- MATSON, R. J., HASOON, F. S., JONES, K. M., AL-JASSIM, M. M., TOMLINSON, R. D., *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **1994**, 2, 203-209.
- 36- AL-ALLAK, H. M., BRINKMAN, A. W., RICHTER, H., BONNET, D., *Journal of Crystal Growth* **1996**, 159, 910-915.
- 37- LI, K., WEE, A. T., LIN, J., TAN, K. L., *Journal of Materials Science: Materials in Eletronics* **1997**, 8, 125-132.
- 38- ROHATGI, A., CHOU, H. C., BHAT, A., SUDHARSANAN, R., *Proceedings of AIP Conference* **1992**, 243.
- 39- MOUTINHO, H. R., HASOON, F. S., ABULFOTUH, F., KAZMERSKI, L. L., *J. Vac. Sci. Technol.* **1995**, A 13(6), 2877.
- 40- COMPAAN, A., BHAT, A., *Int. J. Solar Energy* **1992**, 12, 155-169.
- 41- BASOL, B. M., *Solar Cells* **1988**, 23, 69-88.
- 42- LECCHENKO, D. I., POSTNOVA, L. I., DIKAREVA, V. V., *Soviet Physics*

- Semiconductors **1994**, 28, 5, 503.
- 43-** CRUZ, L.R., “Processamento de filmes fotovoltaicos de telureto de cádmio produzidos pela técnica de camadas elementares empilhadas”, TESE DE DOUTORADO, PUC/R.J, **1998**.
- 44-** LIDE, D. R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 71st Ed., **1990-1991**, p 4.51.
- 45-** CULLITY, B. D., Elements of X-Ray Diffraction, 2nd Ed., **1978**.
- 46-** TAYLOR, A., SINCLAIR, H., Proc. Phys. Soc. **1945**, 57, 126.
- 47-** METALS HANDBOOK – METALLOGRAPHY **1973**, 8, p. 42.
- 48-** HOLT, D. B., YACOBI B. G., SEM Microcaracterization of Semiconductors, Academic Press, London, **1989**, Cap.8.

Tese apresentada por

SUELAYNE MOREIRA LIMA

E aprovada pelos Srs (as).:

LEILA ROSA DE OLIVEIRA CRUZ – D.C.

RONALDO SÉRGIO DE BIASI – Ph.D.

CARLOS LUIZ FERREIRA – D.C.

JOSÉ BRANT DE CAMPOS – D.C.

IME, RIO DE JANEIRO – RJ, 01 de Março de 2000.