# DEPOSIÇÃO DE FILMES DE CdTe POR CO-DEPOSIÇÃO DE FONTES ELEMENTARES

M.C.R. Ribeiro<sup>1\*</sup>; L.R.O. Cruz<sup>2</sup>; R.R. Avillez<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Pontificia Universidade Católica, Rua Marquês de São Vicente, 225 – DCMM,22453-900 - Rio de Janeiro - RJ - Brasil 2 Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80 – DEMM, 22290-270 - Rio de Janeiro - RJ - Brasil

Recebido: 1 de agosto de 2004; Revisado: 6 de dezembro de 2004

Palavras-chave: deposição de filmes finos, telureto de cádmio, modelo termodinâmico.

### RESUMO

O objetivo do presente trabalho é a deposição de filmes de Telureto de Cádmio a partir de duas fontes de materiais, Cd e Te, com base no uso de diagramas de potenciais termodinâmicos para avaliar as condições de deposição. Em especial, o método proposto permite avaliar a influência de contaminantes gasosos, tais como, por exemplo, oxigênio e vapor de água, sobre as fases condensadas. O método pode ser aplicado para a deposição de outros compostos estequiométricos que também sejam mais estáveis que os elementos que os compõem. O equipamento utilizado na deposição utiliza uma técnica alternativa onde as temperaturas de fonte e de substrato são as mesmas.

### ABSTRACT

The objective of the present work is deposition of Cadmiun Telurides films from two sources of materials, Cd and Te, on the basis of the use of diagrams of thermodynamic potentials to evaluate the deposition conditions. In special, the considered method allows to evaluate the influence of gaseous contaminantes, such as, for example, oxygen and water vapor, on the condensed phases. The method can be applied for the deposition of other stoichiometric composites that also are more steady than the elements that compose them. The equipment used in the deposition uses an alternative technique where the temperatures of source and substrate are the same ones.

### 1. INTRODUÇÃO

O Telureto de Cádmio (CdTe) é um dos materiais mais promissores para fabricação de células solares de filme fino devido ao valor de sua banda proibida, 1,45 eV, que apresenta a energia ideal para conversão de energia solar. A fabricação comercial de células de CdTe requer que estas células atinjam patamares mínimos de 10% de eficiência e permaneçam estáveis por um longo tempo. Para poder competir com a tecnologia mais tradicional das células de silício, o processo precisa ser robusto e capaz de ser realizado numa linha de produção de alta velocidade, empregar substratos baratos e consumir pouca matéria prima. O programa Thermo-Calc [1] foi empregado para calcular diagramas de potenciais termodinâmicos, muitas vezes denominados de diagramas de predominância, para avaliar as melhores condições de deposição do CdTe. Estes diagramas possuem uma relação direta com as pressões parciais do oxigênio e do vapor de telúrio. A premissa fundamental é a existência de uma faixa de temperatura e pressão total em que cádmio e telúrio podem ser evaporados, mas o telureto de cádmio permanece como fase sólida. Além disso, considera-se que a presença de oxigênio e vapor de água como gases residuais do sistema de vácuo possuem efeito sobre a formação das fases condensadas, podendo formar óxidos condensados e reduzir a quantidade de CdTe.

No caso de processos físicos de deposição, como o de evaporação térmica, é de fundamental importância o conhecimento e o controle dos gases residuais e dos possíveis contaminantes presentes no sistema de deposição. Uma avaliação termodinâmica das condições de deposição na presença destes resíduos pode ser de grande utilidade para fornecer os parâmetros ótimos de deposição.

Filmes finos para células solares podem ser depositados por uma variedade de processos que levam a diferentes taxas de deposição e qualidades de material. A tecnologia de filme fino geralmente permite alta produção com reduzido consumo de material e de energia durante o processo de fabricação.

A tecnologia de deposição pode ser considerada como a base principal da criação de dispositivos microeletrônicos, já que todos são baseados em estruturas criadas por deposição de filme fino. Os engenheiros eletrônicos requisitam continuamente filmes sofisticados de gualidade melhorada para dispositivos, requerendo uma evolução rápida da tecnologia de deposição. Sistemas e controladores de processo, além da compreensão melhorada da física e da química dos filmes, das superfícies, das interfaces e das microestruturas são responsáveis pelos avanços notáveis na produção de filmes. Uma compreensão fundamental melhor dos materiais conduz às aplicações expandidas e aos projetos novos dos dispositivos que incorporam estes materiais. Um bom exemplo da importância crucial da tecnologia de deposição é a fabricação de dispositivos de semicondutor, uma indústria totalmente dependente da formação de filmes finos de uma variedade de materiais a partir de deposição de gás, vapor, líquido ou fase sólida em diferentes substratos [2].

# 2. AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA

A síntese dos compostos do grupo IIA-VIB é facilitada pelas entalpias de formação,  $\Delta H_f$ , fortemente negativas deste

<sup>\*</sup> mriccio@dcmm.puc-rio.br

compostos e pressões de vapor  $(p_v)$  dos compostos muito baixas em relação aos seus elementos constituintes. A reação de equilíbrio para o sólido CdTe e os vapores Cd e Te é a seguinte [3]:

$$Cd(g) + \frac{1}{2}Te_2(g) \Leftrightarrow CdTe(s)$$

A constante de dissociação  $K_{CdTe}$  pode ser calculada a partir das pressões parciais dos elementos em equilíbrio com o composto na temperatura desejada.

$$K_{CdTe} = p_{Cd} x (p_{Te2})^{1/2}$$

Quando a câmara contiver Cádmio e Telúrio com o produto das pressões parciais  $p_{Cd}$  e  $p_{Te2}$  maiores que a constante de equilíbrio, ocorre a formação de CdTe.

A Figura 1, obtida com o programa Thermo-Calc [1], mostra as pressões de vapor do Cd, Te<sub>2</sub> e CdTe em equilíbrio com suas fases condensadas estáveis em função da temperatura. Os dados termodinâmicos foram obtidos do banco de dados SUB94 do programa Thermo-Calc [1]. Pode-se observar que a pressão de vapor do cádmio monoatômico e do vapor de telúrio diatômico, sua forma predominante na fase gasosa, é muito maior que a pressão de vapor do CdTe, reforçando a proposta do presente trabalho de depositar este composto pela evaporação dos elementos que o compõe. Este gráfico também permite definir uma janela de temperatura e pressão que garante a evaporação do cádmio e do telúrio e minimiza qualquer evaporação do composto formado sobre os substratos. Para cada temperatura escolhida, a pressão total precisa ser inferior à pressão de vapor do Te, elemento com menor pressão de vapor, e superior à pressão de vapor do CdTe. Para uma temperatura de 800 K (527°C), obtém-se a partir do gráfico, que a pressão total precisa se situar entre  $2x10^4$  e 3 mbar; enquanto que a 600 K deve estar abaixo de 2x10<sup>-4</sup> mbar  $(1,5x10^{-3} \text{ torr})$ . Dessa forma, foi decidida a temperatura na faixa de 500°C onde a primeira condição pode ser facilmente obtida com bomba de vácuo mecânica enquanto a segunda estaria numa condição limite em que uma bomba de vácuo difusora talvez fosse necessária.

A presença de oxigênio, ou vapor de água, residual na atmosfera do volume de deposição pode causar a formação de óxidos de cádmio, CdO, de telúrio, TeO<sub>2</sub>, e o óxido ternário CdTeO<sub>3</sub>. Todos estes óxidos são isolantes elétricos e podem reduzir a eficiência das células solares de CdTe. A Figura 2 mostra os diagramas de potencial termodinâmico do gás oxigênio versus o potencial termodinâmico das espécies gasosas Te<sub>2</sub> e Cd para diferentes temperaturas. Os potenciais termodinâmicos estão definidos na forma

$$\ln acr(esp\'ecie\_gasosa,gas) = \frac{\mu}{RT},$$

onde  $\mu$  é o potencial termodinâmico, R é a constante dos gases ideais (8,3144 J/mol.K) e T é a temperatura absoluta (K). As cores empregadas nos gráficos servem somente como auxílio para identificar as regiões onde cada fase é estável.



Figura 1 – Pressões de vapor de Cd, Te e CdTe em equilíbrio com suas fases condensadas em função da temperatura.

Esta figura mostra que existem janelas bem definidas para a deposição do CdTe. Além disso, o aumento da pressão favorece a formação do CdTe, aumentando a região em que esta fase é estável na presença de um potencial de telúrio ou cádmio. Com o aumento da temperatura, a região de estabilidade do composto CdTe diminui, mas maiores pressões totais são possíveis dentro do recipiente de deposição.

O maior potencial termodinâmico de oxigênio depende dos potenciais das espécies gasosas Cd e Te<sub>2</sub>. Pode-se observar que o oxigênio possui uma particularmente importante influência como contaminante gasoso, pois dependendo da sua pressão parcial pode formar diferentes tipos de óxidos. A Figuras 2 mostra a necessidade de se obter uma atmosfera com baixíssimas pressões parciais de oxigênio.

A influência do vapor de água pode ser avaliada, numa primeira aproximação, com os diagramas acima, lembrando que a água se decompõe nas espécies gasosas hidrogênio,  $H_2$ , e oxigênio,  $O_2$ , e que esta reação depende da temperatura. Do ponto de vista termodinâmico, a presença inicial de vapor de água (sem a presença de hidrogênio) irá contribuir para o aumento da pressão parcial do oxigênio e, portanto, dificultar a deposição do CdTe.

Os resultados acima mostram a necessidade de se manter baixíssimas pressões parciais de oxigênio e água, valores que são impossíveis de se obter somente com uma bomba de vácuo. No entanto, estes valores podem ser alcançados se, no interior do sistema fechado de deposição, for colocado algum material que seja forte formador de óxido, ou o sistema for submetido a várias purgas com gás inerte.

No projeto, foi escolhido o Nitrogênio ultra-puro 99,999% da AGA como gás de purga.

## 3. DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

A deposição de um filme de elementos do grupo II-VI por evaporação envolve três etapas básicas: evaporação da carga, transporte de massa através da fase vapor e cristalização a partir da fase vapor (condensação do vapor). Diversos parâmetros controlam estes diferentes mecanismos, como a estequiometria da carga na etapa de evaporação, o fluxo de difusão no transporte de massas e a supersaturação durante a cristalização, que dependem eles mesmos, por sua vez, das temperaturas da fonte, do ponto de condensação e das dimensões geométricas da câmara. O crescimento da fase vapor é difícil de controlar por causa dos numerosos mecanismos envolvidos: reações químicas nas zonas da fonte e da condensação que podem algumas vezes ser restringida, transferência da massa e de calor dentro da fase gasosa e inibição dos sítios de nucleação por moléculas absorvidas ou pela dissipação da energia no sólido em conseqüência da transformação gás-sólido.



Figura 2 – Diagramas de potencial do gás oxigênio versus o potencial das espécies gasosas Te<sub>2</sub> e Cd mostrando as fases presentes para T=800 K e P=100/10/1/0,1Pa. As setas representam o aumento da pressão na câmara de reação.

### 3.1 VAPORIZAÇÃO

A taxa de vaporização da fonte pode ser controlada variando a temperatura da fonte e a pressão total, de uma maneira similar à sublimação em espaço fechado, e também variando a taxa de fluxo do gás portador [3].

A partir de cálculos realizados no programa Thermocalc para a pressão de trabalho (P=0,01Pa), obtemos alguns parâmetros termodinâmicos de interesse para a reação Cd(s) + Te(s)  $\Rightarrow$  CdTe(s) como P<sub>i</sub>xT.

## 3.2 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO

O crescimento de cristal é geralmente compreendido e descrito em função de uma transição de fase do estado líquido ou vapor ao estado sólido.

A morfologia de um filme fino é influenciada pela estrutura e propriedades do substrato, pelas condições que prevalecem durante a deposição e pelas propriedades de transporte de massa tal como taxas de difusão nas diferentes orientações cristalográficas [4].

Seria extremamente útil poder prever a microestrutura (tamanho de grão, forma de grão, orientação de grão, textura, vazios, densidade de discordâncias, rugosidade) de filmes finos policristalinos como função de suas condições de deposição (temperatura, distribuição de fluxo, método de deposição, geometria de substrato, materiais) [5].

A deposição de uma nova fase sobre superfícies sólidas envolve três processos superfíciais sucessivos [6]:

- A adsorção do monômero a partir da fase gasosa;
- A formação de núcleos estáveis (nucleação) e
- O crescimento de ilhas estáveis.

O crescimento da fase do vapor em tubos fechados é dificil de controlar por causa dos numerosos mecanismos envolvidos:

- reações químicas na fonte e nas zonas de condensação que podem às vezes ser restritivas
- transferência da massa e de calor dentro da fase gasosa
- inibição dos locais de nucleação por moléculas absorvidas ou pela dissipação de energia no sólido em conseqüência da transformação gas-sólido.

Deve ser notado que, contrário ao processo de solidificação a partir de um fundido, onde a separação de fases e os fenômenos de nucleação podem ser totalmente tratados por equilíbrio termodinâmico; a solidificação a partir de um vapor binário envolve vários processos de não equilíbrio interdependentes como a restrição de mobilidade de partículas a uma zona de crescimento aproximadamente bidimensional no caso de deposição a baixa temperatura; diferentes mobilidades de diferentes materiais na zona de crescimento; a incorporação de defeitos, a formação de ilhas e a formação de colunas e vazios devido ao efeito de auto-sombreamento [7].

## 3.2.1 CO-DEPOSIÇÃO

A situação onde A e B são depositados simultaneamente é denominada co-deposição. Na maior parte, a co-deposição não conduz a uma distribuição homogênea dos componentes. Os processos de deposição dos materiais são determinados preferencialmente pela concentração, pelas mobilidades e pelas energias de superfície dos materiais envolvidos e pelos parâmetros do processo. É esta variedade de influências agindo simultaneamente que faz a distribuição de fases em filmes co-depositados pouco previsível. A co-

deposição real pode somente ser conseguida pelo uso de duas fontes componentes [8].

Os filmes preparados por codeposição (ou deposição reativa) tendem a apresentar uma maior concentração de contaminantes. A mobilidade do filme é alta, enquanto a do contaminante, como óxidos, é baixa nas condições de deposição. Conseqüentemente, cristais tridimensionais do filme se desenvolvem durante a condensação enquanto o contaminante desenvolve camadas bidimensionais. Essas fases formadas podem se situar nos contornos de grão dos filmes policristalinos ou os cristais de filmes podem se encontrar dispersos na fase contaminante que é, em muitos casos, um composto amorfo.

A maioria das propriedades de cristais de semicondutor é sabida ser fortemente influenciada pelas concentrações de impurezas residuais na câmara durante a deposição. Conseqüentemente, a fabricação de CdTe a partir de substâncias de alta pureza iniciais e com baixa concentração de impurezas gasosas (oxigênio, hidrogênio, etc..) é de interesse e importância [9].

Durante uma deposição real, a presença de impurezas no caminho das partículas que deverão ser depositadas é inevitável. Possíveis fontes de impurezas são o gás residual na câmara de vácuo e traços de elementos contidos nos gases de processo.

## 4. MODELAGEM TEÓRICA DA TRANSFERÊN-CIA DE MASSA DE CdTe

## 4.1 LIVRE CAMINHO MÉDIO

O livre caminho médio (Equação 1) é uma característica importante de um gás, sendo usado para definir as várias regiões de fluxo do gás e o mecanismo dominante de transporte de massas.

$$\lambda(cm) = \frac{1}{\sqrt{2}} x \frac{kT}{\pi d^2} x \frac{1}{P}$$
(1)

onde k = 1,03 x  $10^{-22}$  torr.l/K=1,03 x  $10^{-19}$  torr.cm<sup>3</sup>/K e d é o diâmetro da molécula.

A partir da equação 1, calcula-se o livre caminho médio para o Cd e o Te a T= $500^{\circ}$ C e P= $10^{-4}$  mbar.

Para as condições estabelecidas, foi escolhida a distância fonte-substrato do equipamento de deposição (12mm), de forma a se ter o livre caminho médio maior que o comprimento do sistema,  $\lambda/d>>>1$ , ocorrendo o regime de fluxo molecular onde r, a taxa de fluxo em moles por unidade de tempo, pode ser expressa pela equação 2 [10].

$$\Phi = \frac{a_V PS}{\sqrt{2\pi MRT}}$$
(2)

Onde:

P – pressão de equilíbrio do gás

M – massa molecular do gás

R – constante dos gases

T – temperatura S – área da seção do tubo  $a_V$  – coeficiente de vaporização

Neste caso, partimos de Cd(s) e Te(s), obtendo diretamente CdTe(s):

 $\begin{array}{ll} Cd(s) \Leftrightarrow Cd(g) & [A] \\ Te(s) \Leftrightarrow Te_2(g) + Te_3(g) + Te_4(g) + ... + Te_7(g) \end{array}$ 

A partir de cálculos no thermocalc, verificamos que a espécie  $Te_2(g)$  é a maior parte dos gases de Te. Por isso, aproximaremos para:

$$Te(s) \Leftrightarrow Te_2(g)$$
 [B]

Para uma deposição estequiométrica e lembrando que a fase de vapor Te é, na verdade Te<sub>2</sub>, uma molécula diatômica, é necessária a relação  $\Phi_{Cd} = 2 \Phi_{Te2}$ .

O transporte de massas e o crescimento dos cristais em sistemas com transporte de vapor são normalmente limitados pela difusão, que depende das pressões parciais dos gases constituintes e residuais na câmara [3]. No caso apresentado, o limitante será o fluxo de Te<sub>2</sub>, visto ser bem menor que o de Cd.

Devem ser consideradas as limitações cinéticas principalmente devido à temperatura, reações na fase vapor e tamanho de fonte.

É indicado o uso de fontes "moídas" de forma a aumentar a taxa de evaporação e liberar partículas de óxidos presentes.

Assumindo que cada átomo que alcance o substrato adere a ele, e que o fluxo é constante e igual ao fluxo inicial, o tempo para formar uma monocamada de Cd (ou Te) é:

$$t_j = \frac{n}{F_j}$$

onde n é o número de átomos por unidade de área requerida para formar uma monocamada  $(6,3x10^{14} \text{cm}^{-2})$  e  $F_j$  é o fluxo de difusão.

O cadinho foi projetado de forma a se ter a melhor distribuição e aproveitamento dos vapores das fontes elementares como mostra a figura 3.



# Figura 3 – Distribuição esquemática do vapor de Cd e Te no substrato

# 5. SISTEMA DE DEPOSIÇÃO

Um sistema de deposição de vapores de Cd e Te foi projetado para as seguintes condições: gerar vapores de Cd e Te<sub>2</sub> a partir dos materiais fonte Cd e Te metálicos com 5N de pureza, com controle de temperatura da fonte e operação de vácuo grosseiro para reduzir exigências de bombeamento. Os modelos foram desenvolvidos estimando o transporte de Cd e Te para a fase gasosa e para fora da fonte em direção ao substrato em linha reta. Um sistema completo de deposição foi projetado e construído para verificar a aplicabilidade do modelo termodinâmico. No projeto, o gás de purga foi o Nitrogênio ultrapuro 99,999% da AGA. Mantendo as fontes de Cd e Te a uma mesma temperatura que o substrato, as fontes se vaporizam e ocorrem depósitos no substrato.

Uma vantagem da operação nesta escala de pressão sobre um processo de alto vácuo é a supressão da re-evaporação do filme durante o resfriamento do substrato. Um diagrama esquemático do equipamento usado para a deposição dos filmes de CdTe pela técnica proposta é mostrado esquematicamente na figura 4. A câmara de reação utilizada foi um tubo de quartzo onde foram montados os cadinhos de grafite contendo Cádmio e Telúrio separadamente e o substrato, com a distância fonte-substrato de 12mm. As pressões de vapor dos elementos variam exponencialmente com a temperatura, sendo crítico o seu controle. O sistema utiliza um forno tubular para  $1100^{0}$ C da Combustol com um controlador de temperatura acoplado Therma TH9079MP para aquecimento das fontes e geração de vapores e aquecimento do substrato.

O processo do transporte de vapor foi modelado estimando a dependência do fluxo na temperatura da fonte e a pressão total para uma geometria simplificada. Isto requereu o desenvolvimento de um balanço de massas e uma estimativa das taxas de transferência de massa no sistema. As taxas de transferência de massa foram estimadas calculando o tempo de difusão característico como no item Cálculo de fluxo de [9].

Após o carregamento com pequenos pedaços de Cd e Te, o tubo de vidro era conectado a um sistema do vácuo e levado a uma pressão de aproximadamente  $1 \times 10^{-4}$ mbar, medido através de um medidor Pirani TPR010 da Balzers. Este é conectado, através de válvulas apropriadas, a um sistema de vácuo em que a pressão é mantida sob controle. Foi utilizada uma bomba de duplo estágio Balzers DUO capaz de chegar a  $10^{-4}$  mbar.

Após o vácuo preliminar, a carga de Cd e Te passava por um aquecimento de 200<sup>o</sup>C por aproximadamente 1 h, para remover os traços da umidade. Após esse, a ampola era purgada por algumas vezes. O perfil de temperatura é obtido com um forno, inexistindo um gradiente térmico entre a zona da fonte e do substrato. Deve ser lembrado que quanto mais elevada a temperatura do processo, mais elevada a taxa de difusão das impurezas das paredes do recipiente de quartzo. Nós desenvolvemos uma deposição permitindo a temperatura de 500°C. A técnica desenvolvida exclui a possibilidade de despressurização da ampola e minimiza a contaminação do material por impurezas das paredes do recipiente. A deposição e o crescimento do cristal são simultâneos [11].

O desvio da estequiometria é removido porque o componente em excesso (Cd ou Te) apresenta, em qualquer temperatura, uma pressão parcial de vapor maior do que aquela que ocorre para o CdTe estequiométrico. Enquanto o componente em excesso sublima, seu gradiente de pressão parcial no limite entre as duas zonas fornecerá a força motriz para a remoção do componente em excesso pela efusão (condensação) e subseqüente condensação na zona mais fria. Uma vantagem do nosso procedimento é que o volume é extremamente reduzido, o que favorece o processo efusivo ao limitar a perda de material de Cd e Te [12].

Um sistema de deposição, por mais que se tenha cuidado de resfriar as paredes, permite a deposição dos materiais fonte em várias áreas da câmara. Examinando as pressões de vapor dos elementos Cd e Te, verificamos que eles sublimam facilmente ( $Pv_{Cd}$  (Tamb) = 2 x 10<sup>-11</sup>torr). Assim, sempre existirá uma pressão parcial de Cd e Te na câmara, resíduos de seus sólidos. Devido a isso, o sistema utilizado para depositar Cd ou Te só deve ser utilizado para esse fim.



### Figura 4 - Esquema do sistema de deposição

## 5.1 SUBSTRATO

O substrato mais barato possível para células solares a filme fino é o vidro comercial. Conseqüentemente, as temperaturas do substrato são limitadas a aproximadamente 500°C pelo ponto de fusão de tal vidro. Este vidro tem uma superfície extremamente plana e pode ser comprado dos distribuidores sob medida para ser usado [13].

Os filmes de CdTe foram depositados sobre substratos de vidro (27mm x 77mm x 1mm). A presença de sujeira na superfície do substrato pode dificultar a nucleação uniforme do CdTe durante os estágios iniciais de nucleação, assim uma limpeza era realizada nos substratos antes do carregamento.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 6.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A evolução da morfologia e microestrutura dos filmes produzidos em função das condições de deposição foi es-

tudada através da técnica de difração de raios-X comum  $\theta\text{-}2\theta.$ 

Os espectros de CdTe em pó exibem picos agudos em  $2\theta$  igual a  $23,7^0$ ,  $39,3^0$  e  $46,6^0$  que correspondem a difração dos planos (111), (220) e (311) da fase cúbica, respectivamente [13].

Os filmes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura com imagem secundária de elétrons, usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo DSE960, de Zeiss, no modo de elétrons secundários (SE). Os filmes também foram analisados por difração de raio X (XRD). Medidas simétricas de XRD (0-20) foram feitas com a geometria Bragg-Brentano e monocromador de cristal de grafite, usando os raios X ka de cobre (1.5406 Å). Varreduras de alto-ângulo foram feitas em 40KV e 30mA em um sistema Siemens-D5000. As varreduras foram adquiridas em passos de 0.02 a 2 s por passo. As amostras foram montadas de modo que o feixe de raios-X fosse mantido somente no filme de CdTe. Os parâmetros da deposição, como previstos pela termodinâmica, permitiram a formação de filmes de CdTe nos substratos de vidro, como confirmado pelos resultados de XRD mostrados na figura 5. Os dados da varredura foram atenuados seguido pela aplicação da correção de Rietveld [o refino da estrutura por mínimos quadrados foi realizado aplicando o programa TOPAS V2.1 [14] baseado no método de Rietveld]. Os picos foram posicionados com relação aos padrões de pó publicados pelo "International Committee for Diffraction Data" (ICDD) [15]. Os sete picos observados nos difratogramas da figura 5 correspondem aos planos (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (3 3 1), (4 2 2) e (5 11) da fase cúbica do CdTe. Todos os filmes depositados mostram o pico mais elevado próximo a 24°, sugerindo que a estrutura cristalina do filme de CdTe é zincblende com orientação (1 1 1). Nenhum pico correspondente a Cd metálico, ou a Te, ou a outros compostos foi observado. A direção [1 1 1 ] é a direção compacta da estrutura zincblende e este tipo de crescimento texturado tem sido observado freqüentemente em filmes policristalinos de CdTe crescidos sobre substratos amorfos [16].



Figura 5 - Difratograma dos filmes de CdTe

## 6.2 MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA

As micrografias obtidas no MEV indicaram uma morfologia facetada do grão. A utilização dos substratos foi menor do que a esperada pela geometria de distribuição dos vapores, como em [3] devendo em parte à perda de vapores pelo bombeamento.



Figura 6 - Morfologia dos filmes de CdTe

A morfologia da superfície de filmes de CdTe é mostrada na figura 6. A superfície é composta de grãos de tamanho variado e de alguns buracos. De acordo com a literatura [17], esta morfologia poderia conduzir a um curto ou grande escapamento de corrente do dispositivo. Esta mesma literatura mostra que uma célula solar "boa" é caracterizada por uma camada compacta com grandes cristalitos na escala da espessura do filme enquanto uma célula solar "ruim" mostra um grande número de pequenos cristalitos com muitos furos, que se deve ao controle insuficiente da nucleação e subseqüente crescimento do filme.

### 6.2.1 PROCESSAMENTO DIGITAL DE IMAGENS

O processamento digital de imagens permite quantificar informações contidas nas imagens, no caso deste trabalho era interessante definir a sua morfologia e a distribuição de ilhas.

As amostras foram processadas utilizando o programa KS400, da Zeiss, sendo obtido um tamanho médio de grão de 0,58µm.

### 7. CONCLUSÃO

Nós mostramos que filmes de CdTe podem ser produzidos por esta técnica modificada do método "closed space sublimation" usando temperaturas iguais para fonte e substrato, mais baixo do que as temperaturas usadas no processo padrão e partindo de elementos ao invés de compostos. Este processo novo é atrativo para as aplicações industriais, onde a economia é um fator importante.

# 8. BIBLIOGRAFIA

- 1. Programa Thermo-Calc, version N on WinNT, Copyright (1993, 2000), Foundation for Computational Thermodynamics, Estocolmo, Suécia.
- SESHAN, K., Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques - Principles, Methods, Equipment and Applications, William Andrew Publishing, New York, 2002.
- MCCANDLESS, B.E.; BIRKMIRE, R.W.; BUCHANAN, W.A.; FIELDS, S.; HANKET, G.M., Proceedings of the 29th IEEE PV Specialists Conference, NO, Louisiana, 2002, 547-550.
- GILMER, G.H.; HUANG, H.; DE LA RUBIA, T.D.; TORRE, J.D.; BAUMANN, F., *Thin Solid Films* 365 (2000) 189-200.
- 5. ADAMS, J.B.; WANG, Z.; LI, Y., *Thin Solid Films* 365 (2000) 201-210.
- 6. EISENMENGER-SITTNER, C., *Journal of Crystal Growth* 218 (2000) 103-114.
- 7. EISENMENGER-SITTNER, C.; BANGERT, H.; BERGAUER, A., *Journal of Crystal Growth* 186 (1998) 151-165.
- 8. EISENMENGER-SITTNER, C., Vacuum 61 (2001) 183-191.

- KRINITSYN, P.G.; POPOV, S.P.; CHULZHANOV, Y.A., Chemistry for Sustainable Development 8 (2000) 167-170.
- 10. L'VOV, B.V., Thermochimica Acta 373 (2001) 97-124.
- 11. ZHA, M.; BISSOLI, F.; ZAPPETTINI, A.; ZUCCALLI, G.; ZANOTTI, L.; PAORICI, C., *Journal* of Crystal Growth 237-239 (2002) 1720–1725.
- FEREKIDES, C.S.; MARINSKIY, D.; VISWANATHAN, V.; TETALI, B.; PALEKIS, V.; SELVARAJ, P.; MOREL, D.L., *Thin Solid Films* 361-362 (2000) 520-526.
- SATHYAMOORTHY, R.; NARAYANDASS, S.K.; MANGALARAJ, D., Solar Energy Materials and Solar Cells 76 (2003) 339-346.
- Manual do usuário, TOPAS V2.1: General profile and structure analysis software for powder diffraction data, Karlsruhe, Germany (2000).
- 15. Banco de dados do ICDD-JCPDS: http://www.icdd.com.
- 16. LEE, J.H.; LIM, D.G.; YI, J.S., Solar Energy Materials and Solar Cells 75 (2003) 235-242.
- FRITSCHE, J.; GUNST, S.; GOLUSDA, E.; LEJARD, M.C.; THIBEN, A.; MAYER, T.; KLEIN, A.; WENDT, R.; GEGENWART, R.; BONNET, D.; JAEGERMANN, W., *Thin Solid Films* 387 (2001) 161-164.