

PROCESSAMENTO DE FILMES FINOS FOTOVOLTAICOS DE CdTe PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES: MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DE ABSORÇÃO

C.A.C. Dias¹; I.G. Mattoso¹; H.R. Moutinho²; L.R. Cruz^{1*}

¹IME - Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80 - Urca - 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

²NREL - National Renewable Energy Laboratory, 1617 Cole Boulevard, Golden, CO 80401, USA.

Recebido: 3 de agosto de 2004; Revisado: 6 de dezembro de 2004

Palavras-chave: Telureto de cádmio, Evaporação térmica, Células solares.

RESUMO

Neste trabalho utilizou-se a técnica de evaporação térmica resistiva a vácuo na fabricação de filmes finos de telureto de cádmio para aplicações fotovoltaicas. Os filmes foram obtidos por evaporação do CdTe, através do aquecimento de uma única fonte plana, fazendo-se variar dois parâmetros de deposição, a taxa de deposição e a temperatura do substrato. Foi observada uma forte influência da temperatura do substrato na composição e nas propriedades microestruturais e ópticas das amostras. O aumento da temperatura do substrato favoreceu o aumento do grão e o crescimento de filmes com composição mais próxima da estequiométrica. O aumento da temperatura do substrato também contribuiu para reduzir a concentração de defeitos no interior da banda proibida. Os filmes depositados a uma taxa de 1,9 Å/s são de baixa qualidade devido à presença de óxidos, enquanto que os filmes depositados a uma taxa de 10,5 Å/s são de melhor qualidade devido à inexistência dessas fases e à cristalinidade apresentada, caracterizada por uma acentuada textura na direção (1 1 1). Os melhores filmes obtidos foram os produzidos a uma taxa de 10,5 Å/s em substratos mantidos a 300°C.

ABSTRACT

In this work, the vacuum thermal evaporation technique was used in cadmium telluride thin film deposition for photovoltaic applications. The films were obtained by heating a single evaporation source and using different deposition rates and substrate temperatures. A strong influence of the temperature of the substrate on the composition and on the microstructural and optical properties of the films was observed. The increase of substrate temperature favored the increase of grain size and the growth of stoichiometric films. Increasing the substrate temperature also contributed to reduce defect density. A 1.9 Å/s deposition rate yielded low-quality films due to the formation of oxide phases. Films deposited at 10.5 Å/s had better quality, due to the absence of oxide phases and to better crystallinity, revealed by a strong (1 1 1) texture. The best films were those deposited at 10.5 Å/s on substrates whose temperature was kept at 300°C.

1. INTRODUÇÃO

Com a crise energética, a demanda de fontes alternativas de energia é crescente em todo o mundo. A energia solar é uma alternativa interessante, pois é limpa e inesgotável. Os sistemas comerciais fotovoltaicos podem converter de 10-13% da radiação solar em eletricidade. O custo da eletricidade gerada por estes sistemas caiu de 15 a 20 vezes desde o início de sua comercialização e, hoje, módulos fotovoltaicos vêm sendo vendidos por US\$ 3.0/Wp. A despeito de o mercado fotovoltaico estar dominado pelo silício, a tecnologia de filmes finos vem ganhando espaço nos últimos anos. Os argumentos utilizados para justificar os investimentos nesta tecnologia são baseados na pequena quantidade de matéria prima utilizada, no potencial para produção em larga escala e no baixo custo de produção [1]. Contudo, as eficiências de conversão alcançadas pelas células de filmes finos, em escala de laboratório, são os maiores indicadores de que, a médio prazo, elas se tornem uma alternativa viável para aplicações terrestres. Neste cenário, as células de filme fino mais promissoras e já comercializadas em pequena escala (além da de silício amorfo, que já é comercializada há muitos anos), são as de seleneto de cobre-índio e a de telureto de cádmio (CdTe).

As células de CdTe são do tipo heterojunção e utilizam o sulfeto de cádmio (CdS) como o material tipo n da junção. A maior eficiência em laboratório até hoje reportada é 16,4% e foi obtida em 2001, no NREL/USA [2]. A perspectiva de aumento desta eficiência é grande porque o CdTe é um material fotovoltaico com propriedades de absorção excelentes: a banda proibida é direta, da ordem 1,5 eV, próxima do valor ideal para máxima eficiência teórica; o coeficiente de absorção ótica é elevado, da ordem de 10^4cm^{-1} , o que permite que espessuras da ordem de 1 μm sejam suficientes para absorver a maior parte dos fótons incidentes [3]. O controle do processo de fabricação do CdTe é fundamentalmente importante, uma vez que o desempenho dos dispositivos fotovoltaicos é função das propriedades físicas dos materiais, as quais dependem expressivamente das condições de deposição. O Laboratório de Filmes Finos do IME vem crescendo as camadas componentes desta célula por diversas técnicas [4-6] visando à obtenção de filmes com propriedades adequadas à fabricação do dispositivo. Os filmes de CdTe vêm sendo produzidos por duas técnicas: sublimação em espaço reduzido [7] e evaporação térmica a vácuo,

* leilacruz@ime.eb.br

sendo esta última abordada neste artigo. A vantagem de se produzir CdTe por esta técnica reside na facilidade do processamento. O objetivo deste trabalho é estudar o efeito dos parâmetros de processo, tais como a taxa de deposição e a temperatura de substrato, na microestrutura e nas propriedades óticas de filmes fotovoltaicos de CdTe obtidos pelo método de evaporação térmica resistiva a vácuo.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os filmes de CdTe foram depositados através da sublimação do composto, na forma granulada e com pureza 5N, em um sistema de evaporação a alto vácuo (10^{-6} Torr) da Balzers, equipado com bomba criogênica. O cadinho utilizado como fonte de evaporação era de quartzo e seu formato era de uma moringa, semelhante a uma célula de Knudsen. O aquecimento indireto do cadinho foi realizado através de uma cesta helicoidal de tungstênio, no interior da qual o mesmo foi inserido. Os substratos utilizados foram lâminas de vidro comum nas dimensões de 1,4 cm x 0,7 cm. As lâminas foram limpas com éter de petróleo, detergente neutro e água deionizada. A distância fonte-substrato foi de 18,5 cm. As deposições foram realizadas com duas taxas: 1,9 Å/s e 10,5 Å/s. Estas taxas de deposição foram controladas e medidas através de um monitor de espessura provido de um cristal de quartzo SYCON, modelo STM-100/MF. As temperaturas do substrato foram variadas desde a temperatura ambiente ($\approx 40^\circ\text{C}$, o que correspondia à condição de substrato sem aquecimento) até 300°C . Não foi possível crescer filmes com taxas de 1,9 Å/s utilizando temperaturas de substrato maiores que 250°C , devido à intensa re-evaporação dos elementos sobre o substrato. Filmes nestas temperaturas elevadas somente foram obtidos quando a taxa de deposição foi aumentada para 10,5 Å/s. A espessura dos filmes ficou na faixa de 2000 Å a 4500 Å.

A cristalinidade dos filmes foi avaliada por difração de raios X (DRX) em dois difratômetros: um Siemens D5000 e um de mesa, da MINIFLEX RIGAKU. As análises foram feitas no modo Bragg-Brentano. As propriedades óticas foram estudadas utilizando-se os espectros de transmitância e refletância dos filmes de CdTe obtidos em um espectrofotômetro de feixe duplo, modelo CARY 500 da Varian. Estes espectros permitiram obter o coeficiente de absorção e a banda proibida dos filmes de CdTe. A morfologia superficial dos filmes foi observada em um microscópio de força atômica (MFA), modelo Dimension 3100, da Digital Instruments. A análise da composição das amostras foi realizada através da técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS), utilizando um detector de raios X fabricado pela NORAN, modelo 688A-1SSS, acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da JEOL, modelo 5800LV. O tamanho de grão foi obtido pelo método do intercepto linear (ASTM E-112).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra os espectros de DRX de filmes de CdTe crescidos com duas taxas de deposição distintas, 1,9 Å/s e 10,5 Å/s, e com duas temperaturas de substrato, temperatura ambiente (T_{amb}) e 250°C . As linhas pontilhadas mostram as posições das reflexões referentes à fase cúbica do CdTe, a blenda do zinco, segundo o cartão 15-770 do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). No processo conduzido com taxa de deposição de 1,9 Å/s, pode-se verificar que, na temperatura ambiente, os filmes obtidos são formados por fases óxidas, contendo pouca quantidade cristalina de CdTe. Com o aumento da temperatura do substrato, observa-se o aparecimento dos demais picos de CdTe, identificados segundo o JCPDS, apesar de as fases óxidas ainda estarem presentes. Este comportamento é também observado por outros autores que estudaram o efeito da temperatura do substrato nas propriedades estruturais de filmes de CdTe [8-10]. Os filmes depositados com taxa de 10,5 Å/s não apresentaram fases extras, independentemente da temperatura de crescimento. Os filmes possuem uma forte orientação na direção (111), a qual decresce com o aumento da temperatura do substrato.

Os resultados mostram que a taxa de deposição desempenha um papel fundamental na qualidade dos filmes de CdTe, uma vez que os filmes depositados com taxa de 1,9 Å/s são caracterizados por possuírem uma grande quantidade de fases óxidas enquanto que filmes depositados com taxa de 10,5 Å/s são desprovidos destas fases indesejáveis e apresentam uma forte orientação cristalina determinada pelo plano (111). Dois fatores podem estar diretamente relacionados com a melhora na qualidade destes filmes: o primeiro está relacionado ao tempo de deposição, pois com o aumento da taxa de deposição de 1,9 Å/s para 10,5 Å/s, o tempo necessário para obter filmes de mesma espessura era reduzido em cinco vezes, fazendo com que a taxa de 10,5 Å/s fosse mais vantajosa em termos práticos de rendimento e saturação da bomba criogênica, que conseqüentemente refletia na qualidade do vácuo. A segunda causa é a concentração de partículas próximas ao substrato, pois com uma taxa de deposição tão pequena como 1,9 Å/s, espera-se que a concentração de moléculas próximas ao substrato seja menor, aumentando, portanto, a probabilidade destas reagirem com o oxigênio residual do sistema.

O efeito da taxa de deposição e da temperatura do substrato sobre a morfologia superficial dos filmes também foi investigado. A Figura 2 mostra a morfologia de filmes de CdTe depositados com taxas de 1,9 Å/s e 10,5 Å/s, em diferentes temperaturas de substrato. Independentemente da taxa, os filmes depositados à temperatura ambiente possuem grãos equiaxiais, arredondados, os quais estão uniformemente distribuídos com tamanho em torno de 300 Å. Observa-se também que, independentemente da taxa, o tamanho de grão aumenta com a temperatura do substrato, alcançando valores na faixa de 800-900 Å nos filmes depositados a 250°C . A forma do grão também é afetada pelo aumento da temperatura, mudando de arredondada para facetada. O crescimento dos grãos com o aumento da temperatura do substrato é um efeito bem conhecido na literatura, sendo também observa-

do por outros autores [11]. Sendo um processo termicamente ativado, o crescimento de grão é favorecido pelo aumento da temperatura, o qual promove uma maior mobilidade dos átomos na superfície do substrato.

Um outro comportamento importante a ser observado na Figura 2 se refere ao efeito da taxa de deposição sobre o tamanho de grão. Nota-se que os filmes depositados em altas temperaturas e com taxa de 10,5 Å/s possuem grãos ligeiramente menores que os filmes crescidos com taxa de 1,9 Å/s. Isto sugere que, com o aumento da taxa de deposição, a taxa de nucleação se tornou maior, provocando assim a formação de filmes com grãos menores. Na verdade, existem dois fatores contribuindo de formas opostas para a cinética de crescimento de grão: o aumento da temperatura e o aumento da taxa de nucleação. Esta hipótese é sustentada pelo fato de se observar, nos filmes depositados com 10,5 Å/s, aglomerados de pequenos de grãos dispersos na matriz de grãos maiores, limitando o crescimento dos grãos. Este efeito é bem aparente na temperatura de 210°C.

As propriedades óticas dos filmes também foram investigadas. Os coeficientes de absorção ótica (α) de filmes de CdTe depositados a 1,9 Å/s e 10,5 Å/s, em diferentes temperaturas de substrato, são mostrados respectivamente nas Figuras 3 e 4. Os valores do coeficiente de absorção foram obtidos a partir dos respectivos espectros de transmitância e refletância dos filmes utilizando-se a seguinte equação [12]:

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln \frac{T_{f,s}(1-R_s)}{T_s(1-R_{f,s})} \quad (1)$$

onde: t é a espessura do filme; $T_{f,s}$ é a transmitância do conjunto filme/substrato; T_s é a transmitância do substrato; $R_{f,s}$ é a refletância do conjunto filme/substrato; R_s é a refletância do substrato. Observa-se que o efeito da temperatura dos substratos na absorção ótica foi o mesmo para ambas as taxas de deposição, ou seja, com o aumento da temperatura do substrato nota-se que a aresta de absorção fundamental fica mais definida, indicando uma redução na densidade de defeitos no interior da banda proibida.

A energia da banda proibida dos filmes foi obtida a partir dos valores fornecidos pela Equação 1 e com o auxílio da seguinte relação [13]:

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

onde c é uma constante, α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton e E_g é o valor da banda proibida. Um gráfico de α^2 em função da energia do fóton, $E = h\nu$, fornece o valor de E_g na interseção com o eixo $\alpha^2 = 0$. A Figura 5 ilustra o método de obtenção de E_g . Estes valores são apresentados na Tabela A para filmes de CdTe depositados com taxas de 1,9 Å/s e 10,5 Å/s, em diferentes temperaturas de substrato. Os valores estão próximos do valor teórico de 1,5 eV [3]. Para ambas as taxas, verifica-se que o valor da banda proibida se aproxima do valor teórico quando os filmes são depositados em temperaturas elevadas e que o mesmo decresce quando os filmes são depositados à temperatura ambiente.

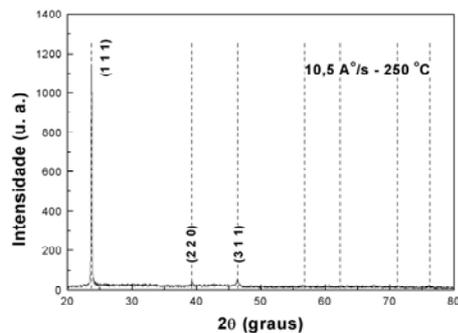
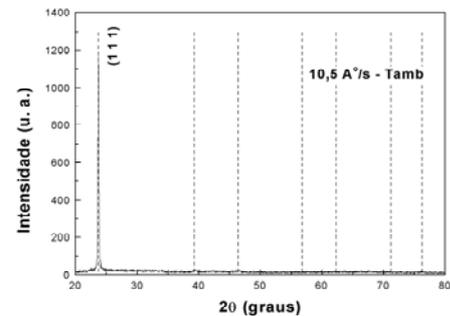
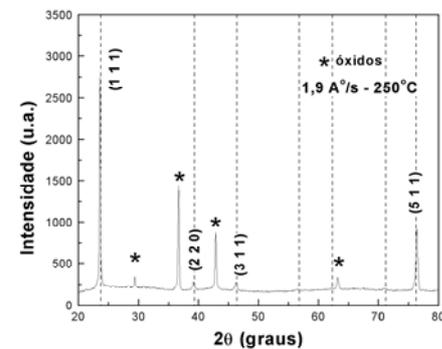
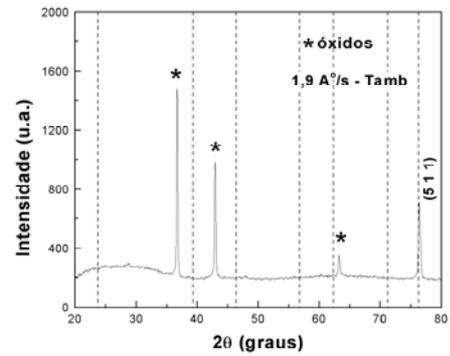


Figura 1 - Espectros de DRX de filmes de CdTe depositados com taxas de 1,9 Å/s e 10,5 Å/s, em diferentes temperaturas de substrato.

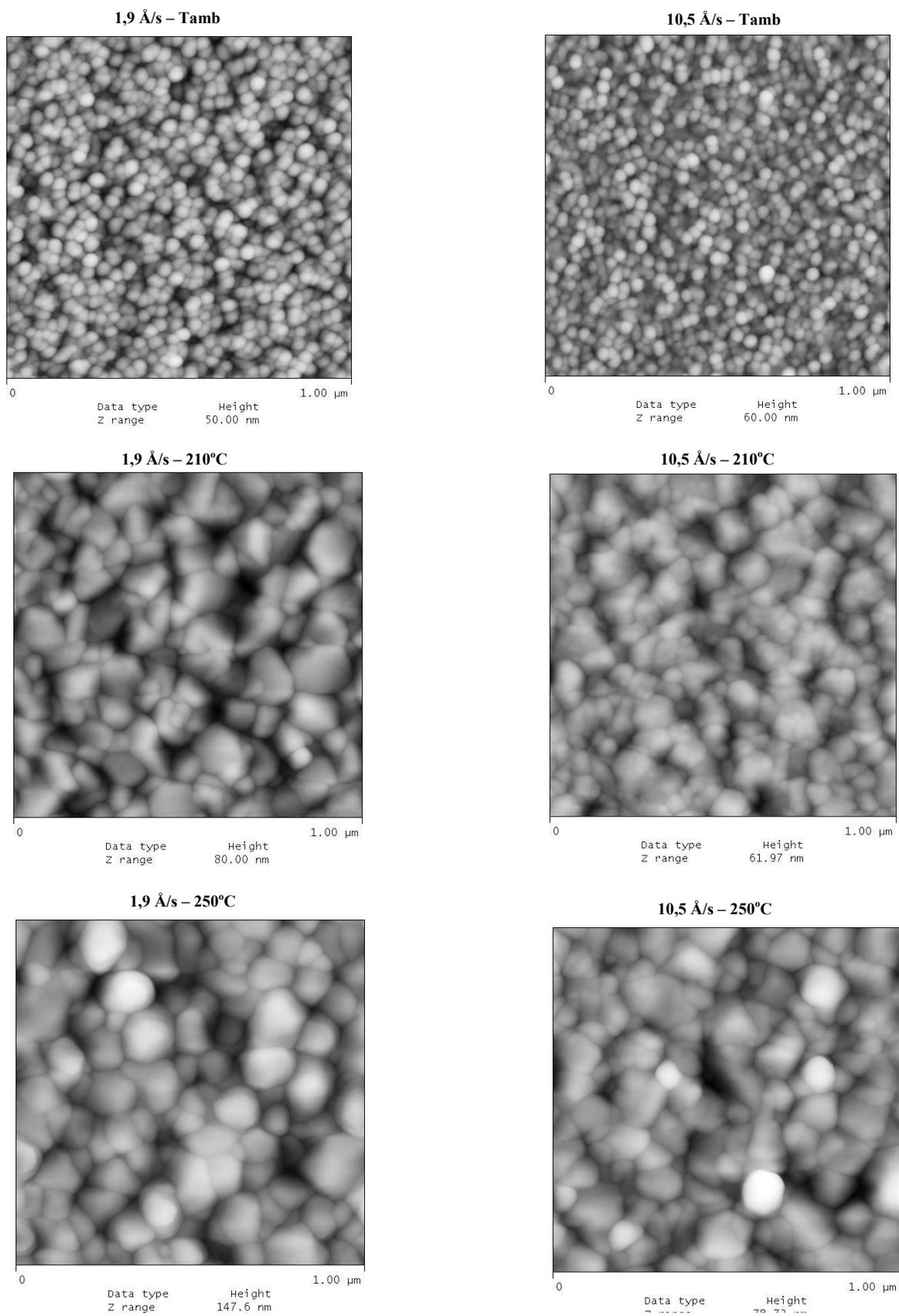


Figura 2 - Imagens de MFA de filmes de CdTe depositados com taxas de 1,9 Å/s e 10,5 Å/s, em diferentes temperaturas de substrato.

Variações na banda proibida de filmes normalmente estão relacionadas com o desvio da estequiometria. Filmes de CdTe geralmente possuem um excesso de Te, o que garante a sua condutividade tipo p. No caso do CdTe, a literatura [8] relaciona esta variação da banda proibida ao excesso de Te. Em particular, é verificado que a banda proibida se desloca para valores menores devido ao excesso de Te. A fim de verificar esta afirmação, a composição dos filmes foi medida. A Tabela B mostra os percentuais atômicos dos elementos, obtidos por EDS, em filmes de CdTe depositados nas taxas de 1,9 Å/s e 10,5 Å/s, em diferentes temperaturas de substrato. Observa-se que o aumento da temperatura do substrato causa uma redução no excesso de Te, ou seja, favorece a formação de filmes estequiométricos. Este resultado explica, portanto, a variação observada na Tabela A e está de acordo com resultados anteriores [8].

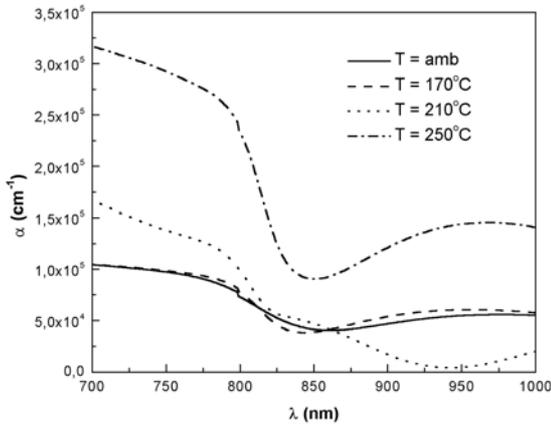


Figura 3 – Coeficiente de absorção óptica de filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s, em diferentes temperaturas de substrato.

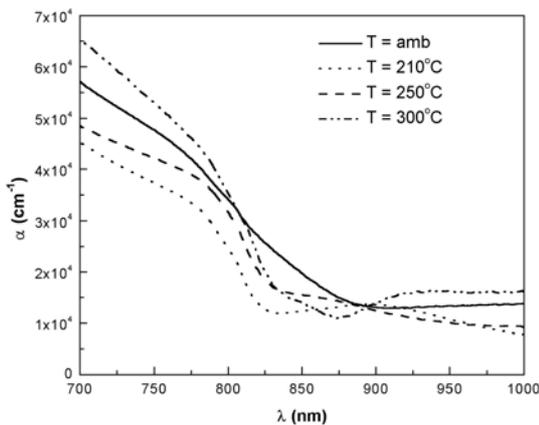


Figura 4 – Coeficiente de absorção óptica de filmes de CdTe depositados com taxa de 10,5 Å/s, em diferentes temperaturas de substrato.

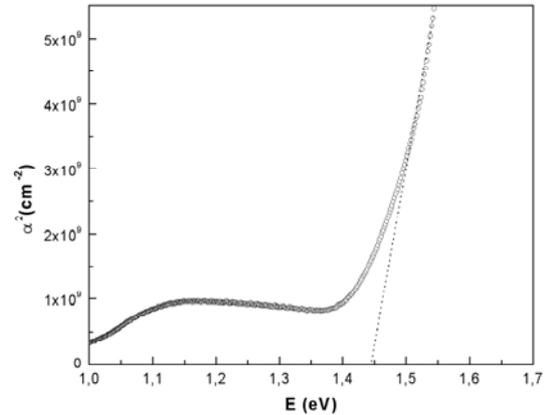


Figura 5 – Método de obtenção da banda proibida de um filme de CdTe depositado com taxa de 10,5 Å/s na temperatura ambiente.

Tabela A - Banda proibida de filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s e 10,5 Å/s, em diferentes temperaturas de substrato.

	1,9 Å/s	10,5 Å/s
T (°C)	$E_g (\pm 0,01\text{eV})$	$E_g (\pm 0,01\text{eV})$
Ambiente	1,45	1,45
170	1,47	*
210	1,48	1,50
250	1,49	1,50
300	----	1,49

* não foi possível obter os espectros de transmitância.

Tabela B - Percentuais atômicos de Cd e Te em filmes de CdTe depositados com taxa de 1,9 Å/s e 10,5 Å/s, em diferentes temperaturas de substrato.

	1,9 Å/s		10,5 Å/s	
T (°C)	% at. Cd	% at. Te	% at. Cd	% at. Te
Ambiente	47,7	52,3	47,0	53,0
170	49,6	50,4	48,2	51,8
210	48,6	51,4	46,8	53,2
250	49,1	50,9	50,1	49,9
300	---	---	49,1	50,9

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se o efeito da taxa de deposição e da temperatura do substrato na microestrutura e na absorção de filmes finos de CdTe processados pela técnica de evaporação térmica resistiva a vácuo. A taxa de deposição influenciou fortemente a cristalinidade dos filmes: filmes depositados à taxa de 10,5 Å/s não possuem fases extras e são mais cristalinos e orientados que os depositados à taxa de 1,9 Å/s. O aumento da temperatura do substrato contribuiu para o aumento do tamanho de grão, para a melhora da cristalinidade dos filmes e para uma transição fundamental (aresta de

absorção) mais definida. Estes resultados são particularmente importantes para o aumento do tempo de vida do portador na camada absorvedora da célula e, conseqüentemente, para a produção de células solares mais eficientes. Os melhores filmes produzidos neste trabalho, que foram obtidos a uma taxa de 10,5 Å/s em substratos aquecidos a 300°C, possuem propriedades adequadas à fabricação de células solares.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem: à CAPES, pelo apoio financeiro; a Ronaldo Pedro da Silva, do DCMM da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, e Armando Biondo, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, pelos espectros de raios X; ao Instituto Nacional de Tecnologia e ao Núcleo de Catalise, da COPPE, pelos espectros de absorção ótica.

BIBLIOGRAFIA

1. KAZMERSKI, L.L., *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 1 (1/2) (1997) 71. Revisado e atualizado pelo autor, maio/2000, em *Photovoltaic Devices: a 2000 Overview*, publicação interna do National Renewable Energy Laboratory, em <http://www.nrel.gov>.
2. WU, X.; KEANE, J.C.; DHERE, R.G.; DEHART, C.; ALBIN, D.S.; DUDA, A.; GESSERT, T.A.; ASHER, S.; LEVI, D.H., *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Munich, Germany, 2001, p. 995.
3. ZANIO, N., *Semiconductors and Semimetals*, vol. 13, Wiley, New York, 1978.
4. CRUZ, L.R.; LEGNANI, C.; MATOSO, I.G.; FERREIRA, C.L.; MOUTINHO, H.R., *Materials Research Bulletin* 39 (2004) 993.
5. CRUZ, L.R.; MATSON, R.; AVILLEZ, R.R., *Material Letters* 47 (1-2) (2001) 63.
6. DIAS, C.A.C., *Caracterização de Filmes Finos de CdTe Depositados pela Técnica de Evaporação Térmica Resistiva a Vácuo*. Dissertação de Mestrado (2003). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.
7. PINHEIRO, W.A.; CRUZ, L.R.; FERREIRA, C.L., *Resumos do XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, Poços de Caldas, MG, 2004, p. 309.
8. SATHYAMOORTHY, R.; NARAYANDASS, S.K.; MANGALARAJ, D., *Solar Energy Materials and Solar Cells* 76 (2003) 339.
9. ASHOUR, A., *Journal of Materials Science: Material in Electronics* 5 (1994) 47.
10. LEE, J.; PARK, Y.; YANG, K., *Jpn. J. Appl. Physics* 40 (2001) 6741.
11. SETO, S.; YAMADA, S.; SUZUKI, K., *Solar Energy Materials and Solar Cells* 67 (2001) 167.
12. PANKOVE, J.J., *Optical Process in Semiconductors*, Dover Publications Inc., New York, 1971.
13. BUBE, R.H. *Photoconductivity of Solids*, Wiley, New York, 1960.