

VARIAÇÕES MICROESTRUTURAIS EM FILMES FINOS DE CdTe DEPOSITADOS PELO MÉTODO DE CAMADAS ELEMENTARES EMPILHADAS E RECOZIDOS EM PRESENÇA DE CdCl₂.

L.R. Cruz*, C.L. Ferreira e S.M. Lima

Instituto Militar de Engenharia, Departamento de Engenharia Mecânica e de Materiais, Laboratório de Filmes Finos
Praça General Tibúrcio, 80 - Urca, 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
*email: imes4lro@epq.ime.eb.br

Palavras-chave: CdTe, CdCl₂, células solares.

Resumo

O CdTe é a camada absorvedora da célula fotovoltaica CdS/CdTe. Uma das etapas de fabricação desta célula é o tratamento térmico do CdTe em presença de CdCl₂. Este trabalho tem por finalidade descrever o procedimento experimental utilizado neste tratamento térmico, assim como apresentar as variações microestruturais observadas nestes filmes decorrentes do tratamento. O processo envolve a aplicação de gotas de uma solução de CdCl₂ sobre a superfície do filme de CdTe e o posterior recozimento. Os resultados mostraram que este tratamento promoveu o aumento dos grãos e uma melhora da cristalinidade do filme, sem afetar a orientação cristalina.

Abstract

CdTe is the active layer of the CdS/CdTe solar cell. During cell processing, the CdTe layer is submitted to a heat treatment in the presence of CdCl₂. This paper describes the experimental procedure used to carry out this heat treatment. Also, this work discusses the microstructural changes observed after heat treatment. Small drops of a CdCl₂ solution were applied on the surface of CdTe film, followed by a heat treatment in air. The results showed that this treatment promoted grain growth and better crystallinity, and did not have any effect on the orientation of the films.

1. Introdução

O telureto de cádmio (CdTe) é um dos materiais policristalinos mais promissores para células solares de filmes finos. As células de CdTe são do tipo heterojunção e o sulfeto de cádmio (CdS) é o material tipo n utilizado nesta junção. Após a deposição, o CdTe é um semicondutor com alta resistividade e alta concentração de defeitos. Estas características eram responsáveis pela baixa eficiência das células de CdS/CdTe. Na tentativa de solucionar estes inconvenientes, foi desenvolvido, no início dos anos 80, um tratamento térmico-químico, após a deposição do CdTe, que reduzia a densidade de defeitos. A partir de então, estudos relacionados a este tratamento, o qual é realizado na presença de uma solução saturada de cloreto de cádmio (CdCl₂), vêm sendo desenvolvidos. Os principais efeitos do tratamento reportados na literatura [1, 2]

são crescimento dos grãos, redução na densidade de defeitos no interior da banda proibida e densificação do filme. Estas melhoras nas propriedades físicas do CdTe têm sido responsáveis por um grande aumento na eficiência da célula. O objetivo deste trabalho é descrever o procedimento utilizado para realizar este tratamento térmico assim como apresentar e discutir as variações microestruturais observadas.

2. Procedimento Experimental

Os filmes de CdTe investigados neste trabalho foram depositados pela técnica de camadas elementares empilhadas (SEL - "Stacked Elemental Layers") sobre substratos de CdS/SnO₂/vidro, a fim de simular a estrutura da célula. 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 espessuras das camadas de Cd e de Te eram, respectivamente, 0,13 e 0,20 µm [3]. As espessuras dos filmes de CdTe, CdS e SnO₂ eram, respectivamente, 2,2, 0,1 e 1,0 µm. Os filmes foram submetidos a dois tratamentos térmicos, na faixa de 400 °C a 430 °C: i) em ar e ii) em ar na presença de uma solução saturada de CdCl₂ em metanol. Estes tratamentos foram realizados simultaneamente e tinham por objetivo isolar o efeito do CdCl₂. A vantagem de se realizar o tratamento em ar é que se pode, durante o tratamento, converter a característica do filme de n para p, pela incorporação de oxigênio [4].

Os tratamentos térmicos conduzidos na presença de CdCl₂ foram precedidos de duas etapas:

a) Preparação da solução: a literatura [5] mostra que o tratamento é feito com uma solução geralmente saturada de CdCl₂ (puro) ou CdCl₂ hidratado (CdCl₂ + 1/2H₂O) em metanol. Para este trabalho, optou-se por usar a solução saturada de CdCl₂ (puro) na forma de pó. Para se obter uma solução saturada de CdCl₂ em metanol mistura-se 1,7 g de CdCl₂ (puro) com 100 ml de metanol [6]. Esta solução foi aquecida em uma placa quente a aproximadamente 80 °C e, ao mesmo tempo, homogeneizada com agitação magnética, 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. 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 garantiu a supersaturação da solução.

b) Aplicação da solução de CdCl₂ nas amostras: inicialmente, duas amostras idênticas foram selecionadas, lavadas em metanol e secas em ar quente. Em seguida, gotas da solução foram aplicadas na superfície de uma das amostras. Cuidados foram tomados para não misturar novamente a solução e coletá-la da parte superior da mistura. Posteriormente, esta amostra foi aquecida em uma placa mantida a aproximadamente 80 °C para que o metanol evaporasse e permanecesse apenas o CdCl₂ na superfície do filme. Após a evaporação completa do metanol, ambas as amostras foram inseridas no forno e procedeu-se ao tratamento térmico. Os tratamentos térmicos em ar e em ar na presença de CdCl₂ foram realizados em um forno tubular construído no próprio laboratório. Este forno foi fabricado 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 1. A alimentação do forno foi feita através de uma fonte de corrente, também fabricada no laboratório. Um controlador de temperatura, marca NOVUS, modelo N2000, permitiu, juntamente com o termopar 1, que se atingisse e controlasse as rampas previamente programadas.

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

A morfologia dos filmes foi observada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da JEOL, modelo JSM 5800LV, e as análises de difração de raios x (DRX) foram feitas em um difratômetro da Siemens, modelo D5000.

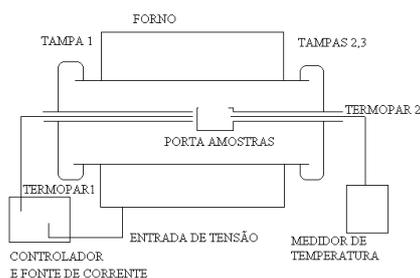


Figura 1 - Esquema do forno tubular construído para tratamento térmico dos

3. Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra a micrografia de um filme de CdTe como depositado. A superfície do filme é composta de aglomerados de pequenos grãos. O efeito do tratamento térmico na morfologia deste filme pode ser observado na Figura 3, a qual mostra as micrografias do filme tratado a 420 °C, durante 60 min: a) sem CdCl₂ e b) na presença de CdCl₂.

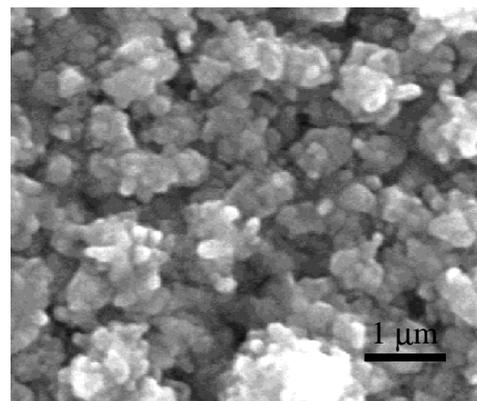
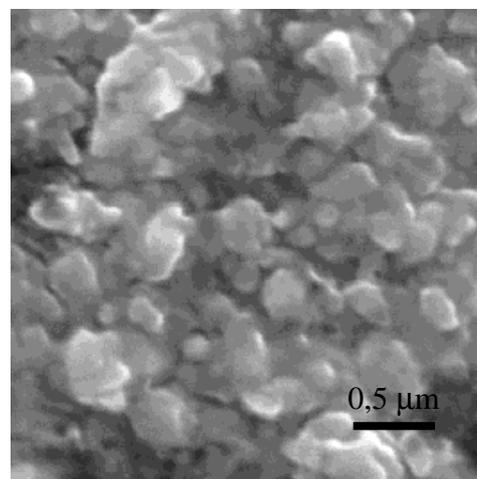
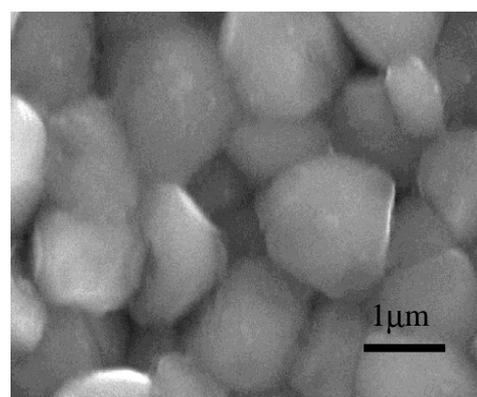


Figura 2 - Micrografia de um filme de CdTe depositado pela técnica SEL.



(a)



(b)

Figura 3 - Morfologia de um filme de CdTe tratado a 420 °C por 60 minutos: a) sem CdCl₂; b) na presença de CdCl₂.

Pode-se verificar que quase nenhuma variação morfológica foi observada resultante do tratamento sem CdCl_2 . Entretanto, após tratamento nas mesmas condições em presença de CdCl_2 , a estrutura de aglomerados desapareceu e o tamanho de grão aumentou para valores acima de $1,0 \mu\text{m}$. Verificou-se também que o tamanho de grão aumentou à medida que a temperatura do tratamento com CdCl_2 aumentou de 400°C até 430°C .

A Figura 4 compara o espectro de DRX de um filme como depositado com o de um filme tratado em presença de CdCl_2 a 430°C , durante 60 minutos. Os picos indexados correspondem à fase cúbica do CdTe ; os picos extras correspondem ao SnO_2 do substrato. Além dos picos referentes às fases do CdTe e SnO_2 , observa-se o aparecimento de picos de óxidos, provenientes da atmosfera de recozimento (ar). A intensidade dos picos de óxidos foi menor para as amostras tratadas em temperaturas menores. Nota-se também que a largura à meia altura dos picos de CdTe diminui após o tratamento com CdCl_2 . Isto indica uma melhora na cristalinidade dos filmes, associada à redução das tensões não homogêneas e ao aumento do grão observado na micrografia apresentada na Figura 3.

Os resultados apresentados mostraram que a temperatura não foi o único fator responsável pelo aumento dos grãos, sendo o CdCl_2 o ativador deste aumento. Segundo a literatura [5], o CdCl_2 age como um “agente fluxante” decrescendo a temperatura necessária para o crescimento dos grãos de CdTe . Esta hipótese é confirmada por Rohatgi [7] que, ao fazer um tratamento térmico rápido 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.

A orientação cristalina preferencial dos filmes de CdTe foi avaliada através da intensidade de cada pico. Uma medida da orientação preferencial pode ser feita através da intensidade integrada dos picos de difração, que é comparada à intensidade de uma amostra padrão completamente randômica (neste caso, foram utilizados os valores do Joint Committee on Powder Diffraction Standards - JCPDS). Esta medida é fornecida pelo parâmetro C_i , coeficiente de textura ou grau de orientação, obtido pela expressão [8]:

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

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 da 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, σ , de todos os valores de C_i em relação a uma amostra randômica foi calculado. 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.

Os valores obtidos de C_i e σ são apresentados na Tabela 1. Quase todos os valores de C_i são menores ou próximos de 1 e os valores de σ são próximos de zero, o que indica que a orientação cristalina dos filmes é completamente randômica, antes e depois do tratamento. Os valores de σ ligeiramente diferentes de zero podem ser devido a erros na determinação da área dos picos de menor intensidade.

Ao contrário do que se observa em filmes crescidos por outras técnicas [8], o tratamento com CdCl_2 não modificou o grau de orientação dos filmes crescidos pelo método SEL. Por exemplo, Moutinho e colaboradores [1, 8] verificaram que o tratamento afetou a orientação preferencial (111) de filmes crescidos por evaporação térmica, tornando-a completamente randômica.

A formação de filmes com orientação cristalina randômica pela técnica SEL pode estar associada à temperatura utilizada durante a reação entre as camadas de Cd e Te ($\approx 350^\circ\text{C}$) [2].

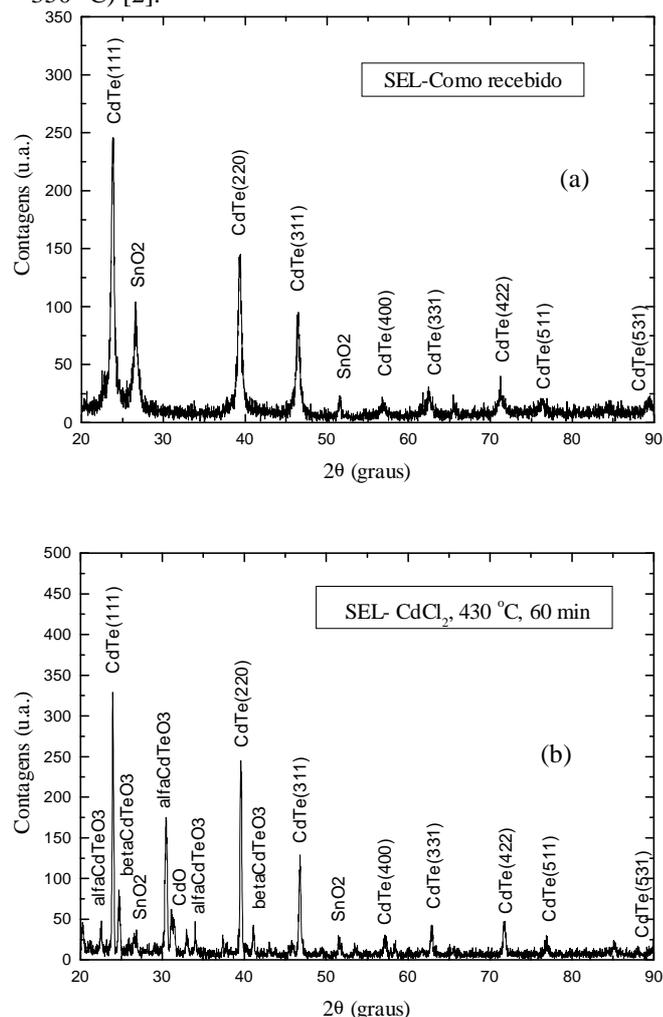


Figura 4 - Espectro de difração de raios x de um filme de CdTe : (a) como depositado; (b) tratado com CdCl_2 a 430°C por 60 minutos.

Tabela 1 – Valores de C_i e σ de filmes de CdTe depositados por SEL para as várias condições de tratamento térmico.

TRATAMENTO	COEFICIENTE DE TEXTURA (C_i)						σ
	(111)	(220)	(311)	(400)	(331)	(422)	
Como Depositada	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

Li e colaboradores [9], a partir de investigações sobre a orientação cristalina do CdTe em 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 mais definida na direção (111). Contudo, ainda não está claro se existe alguma correlação entre a eficiência da célula solar e a orientação cristalina do CdTe.

Outros efeitos do tratamento reportados na literatura [1], em filmes crescidos por evaporação térmica e por sublimação em espaço fechado, também foram observados neste trabalho, tais como, crescimento de grão e melhora da cristalinidade.

4. Conclusões

O tratamento pós-deposição na presença de CdCl₂ afetou a microestrutura dos filmes finos de CdTe depositados pela técnica SEL. As variações observadas foram:

aumento de grão e melhora na cristalinidade. A orientação cristalina não foi afetada por este tratamento.

A temperatura ótima para tratamento dos filmes de CdTe depositados pela técnica SEL foi 420 °C. Esta temperatura foi a que forneceu o melhor compromisso entre baixa quantidade de óxidos e boa morfologia dos filmes.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pelo suporte financeiro, aos Drs. Ramesh Dhere e Hélio Moutinho, do NREL/DOE/USA, por fornecerem os substratos de vidro/SnO₂/CdS e pelas valiosas discussões e a Ronaldo Pedro da Silva, do DCMM/PUC-RJ, pelos espectros de DRX.

Referências

- 1 – H.R. Moutinho, M.M. Al-Jassim, D.H. Levi, P.C. Dippo e L.L. Kazmerski, J. Vac. Sci. Technol. A 16(3) (1998) 1251.
- 2 – L.R. Cruz, L.L. Kazmerski, H.R. Moutinho, F. Hasoon, R.G. Dhere e R.R. Avillez, Thin Solid Films 350 (1999) 44.
- 3 – L.R. Cruz, R.R. de Avillez, Proceedings of the 11th International Conference on Thin Films: Superficies y Vacio 9 (1999) 92.
- 4 – B.M. Basol, Solar Cells 23 (1988) 69.
- 5 – R.W. Birkmire, B.E. McCandless, S.S. Hegedus, Int. J. Solar Energy 12 (1992) 145.
- 6 – D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 71st Ed., 1990-1991, p. 4.51.
- 7 – A. Rohatgi, H.C. Chou, A. Bhat, R. Sudharsanan, Proceedings of AIP Conference (1992) 243.
- 8 – H.R. Moutinho, F.S. Hasoon, F. Abulfotuh, L.L. Kazmerski, J. Vac. Sci. Technol. A 13(6) (1995) 2877.
- 9 – K. Li, A.T. Wee, J. Lin, K.L. Tan, Journal of Materials Science: Materials in Eletronics 8 (1997) 125