

## EFEITOS DO TRATAMENTO TÉRMICO COM CdCl<sub>2</sub> SOBRE FILMES FINOS DE CdS

G.D. Caboclo\* ; J.A.S. Fernandes; W.A. Pinheiro; L.R. Cruz

Instituto Militar de Engenharia - Praça General Tibúrcio, 80 – Urca, 22.290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Recebido: 6 de setembro, 2007; Revisado: 5 de dezembro, 2007

Palavras-chave: CdS, tratamento térmico, CdCl<sub>2</sub>.

### RESUMO

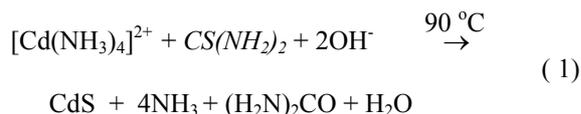
Filmes finos de CdS foram obtidos por deposição por banho químico (CBD) a 90 °C com espessuras em torno de 1000 Å. Estes filmes foram submetidos a um tratamento térmico com cloreto de cádmio (CdCl<sub>2</sub>) por via úmida e a um recozimento a temperaturas que variavam de 350-450 °C por 30 min, ao ar. Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X com incidência rasante (GIXRD), medições de espessura e espectrofotometria. Uma melhoria significativa na cristalinidade dos filmes tratados termicamente a 420 °C foi observada, bem como uma transição da fase cúbica para a fase hexagonal do material, o que favorece um melhor casamento entre as redes de CdS/CdTe.

### ABSTRACT

CdS thin films were deposited by chemical bath deposition (CBD) at 90 °C. The 1000 Å thick films were submitted to a heat treatment in the presence of a cadmium chloride (CdCl<sub>2</sub>) solution. The heat treatment temperatures ranged from 350 to 450 °C. The analyses were carried out by scanning electronic microscopy (SEM), grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD), and spectrophotometry. An improvement in the crystallinity was observed in the films treated at 420 °C, as well as a transition from the cubic phase to the hexagonal phase, which is believed to improve the interface between CdS/CdTe.

### 1. INTRODUÇÃO

O CdS é o material mais utilizado como a camada de janela em células solares de filmes finos de CdS/CdTe devido ao seu alto valor de banda de energia direta (2,42 eV) [1,2,3] e elevada estabilidade química. Inúmeras técnicas de deposição podem ser empregadas no crescimento desta camada tais como pirólise com spray [4], sublimação em espaço reduzido (CSS) [5], ablação a laser [6] e deposição por banho químico (CBD), sendo esta última a mais utilizada devido ao seu baixo custo [7]. A deposição de filmes de CdS por CBD envolve a decomposição da tiuréia (fonte de S) em uma solução alcalina contendo íons de Cd<sup>2+</sup>, gerados a partir de um sal de cádmio. A expressão da reação de formação do CdS é descrita de acordo com a equação 1:



Filmes de CdS crescidos por esta técnica possuem uma cristalinidade inferior aos produzidos por outros métodos [8], sendo portanto necessária a introdução de procedimentos após o crescimento destes filmes, visando a uma melhoria em suas propriedades [2]. Um destes processos se refere a um tratamento térmico em presença de cloreto de cádmio (CdCl<sub>2</sub>) [9], o qual tem gerado células solares mais eficientes através da melhoria da cristalinidade dos filmes de CdS e da interface CdTe/CdS. Este tratamento foi originalmente desenvolvido na década de 80 para a camada absorvedora de CdTe. Desde então, inúmeros trabalhos têm reportado as variações microestruturais decorrentes deste tratamento na camada de CdTe, tais como, recristalização e crescimento do grão [10]. Mais recentemente, a literatura tem sugerido que a camada de CdS também seja submetida ao tratamento com CdCl<sub>2</sub> com o intuito de se obter uma maior eficiência dos dispositivos. No entanto, para a camada de CdS, os mecanismos físicos envolvidos neste tratamento não são tão bem entendidos quanto para a camada de CdTe. Este trabalho tem por objetivo verificar os efeitos do tratamento térmico em presença de CdCl<sub>2</sub> nas propriedades de filmes de CdS depositados CBD.

### 2. PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1 DEPOSIÇÃO DA CAMADA DE CdS

Os filmes de CdS foram crescidos por CBD sobre substratos de vidro sodalime recobertos com um filme de óxido de estanho dopado com flúor (SnO<sub>2</sub>:F), que é um óxido condutor transparente (TCO). Estes substratos foram comprados da empresa Flexitec (FTO-102-040). A espessura do TCO é, aproximadamente, 350 nm. Os substratos foram lavados em uma solução aquecida de água deionizada com detergente. Após enxágüe, a limpeza foi complementada com uma agitação ultrassônica dos substratos em água deionizada por 10 minutos e secagem com ar comprimido. Para a deposição do CdS, foram utilizados os seguintes reagentes: acetato de cádmio (Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>), como fonte de cádmio, acetato de amônia (NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO), como complexante, e tiuréia

\* giselecaboclo@yahoo.com.br

(CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), como fonte de enxofre. Para preparação do banho químico foram utilizados 137,5 ml de água deionizada, 6ml acetato de cádmio (0,033 M), 3,6 ml de acetato de amônia (1,0 M) e 6 ml de tiouréia (0,067 M). Amônia (3,7 M) foi utilizada para manter o pH da solução em 9. Inicialmente os acetatos de cádmio e de amônia foram incorporados à água aquecida a 90 °C; em seguida, gotas de amônia foram introduzidas no banho até que o pH atingisse o valor desejado. Por último, o volume de tiouréia foi fracionado em quatro partes e cada parte foi adicionada ao banho a cada 10 min; assim, o tempo de deposição total foi de 40 min. Agitação magnética foi utilizada para gerar filmes mais uniformes (a velocidade do agitador foi mantida constante em 1850 rpm durante toda a deposição). Os parâmetros utilizados neste trabalho foram otimizados e reportados em um trabalho anterior [11]. Ao término da deposição, os substratos foram lavados no ultra-som com água deionizada por 2 minutos. Este processo foi repetido 3 vezes. Em seguida, a camada de CdS formada no verso do substrato foi removida com um cotonete mergulhado em solução diluída de HCl em água destilada (1:40). Os filmes foram então lavados em água deionizada e submetidos à secagem com ar comprimido.

## 2.2 TRATAMENTO TÉRMICO PÓS-DEPOSIÇÃO COM CdCl<sub>2</sub>

As amostras de CdS foram divididas em dois grupos: (a) amostras recozidas - aquelas que foram recozidas a temperaturas entre 350 e 450 °C; (b) amostras tratadas - aquelas que foram recozidas nas mesmas condições do grupo (a) em presença de CdCl<sub>2</sub>. O recozimento foi realizado sob pressão de  $\approx$  100 Torr, por 30 minutos, no interior de um sistema CSS, cujo esquema é mostrado na Figura 1. Este sistema foi utilizado aqui apenas para efetuar os recozimentos. A introdução de CdCl<sub>2</sub> nas amostras do grupo (b) foi feita por via úmida, a partir de uma solução supersaturada de CdCl<sub>2</sub> em metanol. Esta solução foi preparada utilizando-se 1,7 g de CdCl<sub>2</sub> em pó e 100 ml de metanol. A solução foi colocada em um vidro fechado e levada ao ultra-som até que todo o CdCl<sub>2</sub> fosse dissolvido. Gotas desta solução foram colocadas sobre a superfície dos filmes de CdS, que se encontravam sobre uma placa aquecida a 50 °C. Assim que a gota evaporou da superfície dos filmes, os mesmos foram levados para o interior do sistema CSS para proceder ao recozimento. Ao término do recozimento, as amostras foram retiradas do sistema CSS e lavadas em água deionizada aquecida a 50 °C, com a finalidade de retirar o excesso de CdCl<sub>2</sub> da superfície dos filmes. Em seguida, as amostras foram secas com fluxo de ar comprimido.

## 2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

As espessuras dos filmes foram medidas utilizando-se um interferômetro da Varian modelo Å-Scope e as morfologias foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da JEOL modelo JSM 5800LV do laboratório de Microscopia Eletrônica do IME. A transmitância foi medida em um espectrofotômetro de feixe único da HP, modelo 8453 UV/VIS, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

(CBPF). A difração de raios x foi feita no modo de incidência rasante ( $\theta=0,8^\circ$ ), utilizando-se um difratômetro da Siemens modelo D5000 pertencente à Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ).

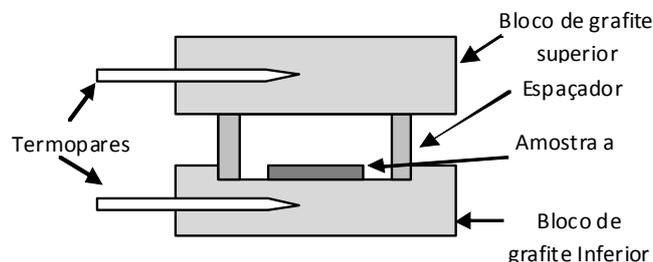


Fig. 1 – Esquema do sistema CSS utilizado para o recozimento de filmes de CdS.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES:

### 3.1 ESPESSURA

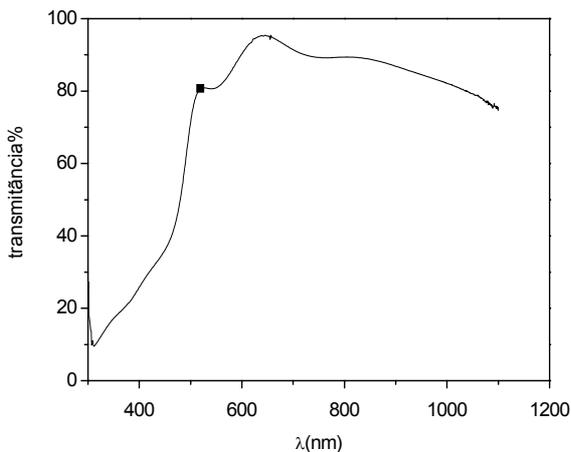
Os filmes depositados possuíam espessuras em torno de 1000 Å, espessura adequada para a fabricação da janela da célula solar. A realização desta medida em diferentes partes das amostras forneceu valores semelhantes, o que indica que as mesmas possuem boa uniformidade.

### 3.2 TRANSMITÂNCIA

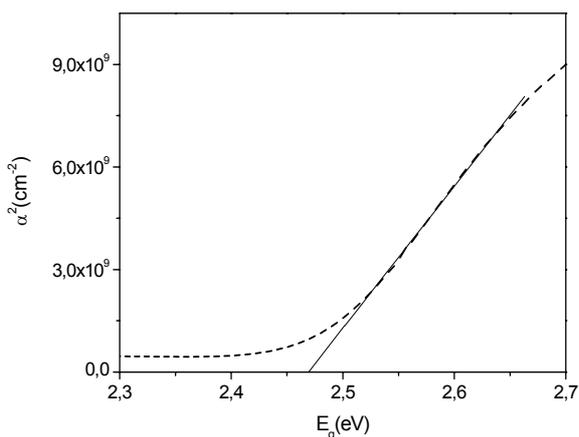
O espectro de transmitância de um filme como-depositado é mostrado na Figura 2. As componentes do substrato e do TCO já estão extraídas deste espectro. O filme possui transmitância superior a 80% na região visível do espectro, parâmetro adequado para fabricação da célula solar. No entanto, a falta de um corte abrupto na transmitância (como era de se esperar para um material de banda proibida direta, tal como o CdS) pode ser um indício da presença de defeitos no interior do filme. Um gráfico que relaciona o coeficiente de absorção óptica da amostra em função de  $h\nu$  é mostrado na Figura 3. Ele foi obtido a partir do espectro de transmitância da Figura 2 [12]. A partir deste gráfico foi possível obter os valores da energia de banda proibida das amostras através da extrapolação da parte linear deste gráfico para o eixo  $h\nu$ . O valor de 2,46 eV concorda com os reportados na literatura [13].

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

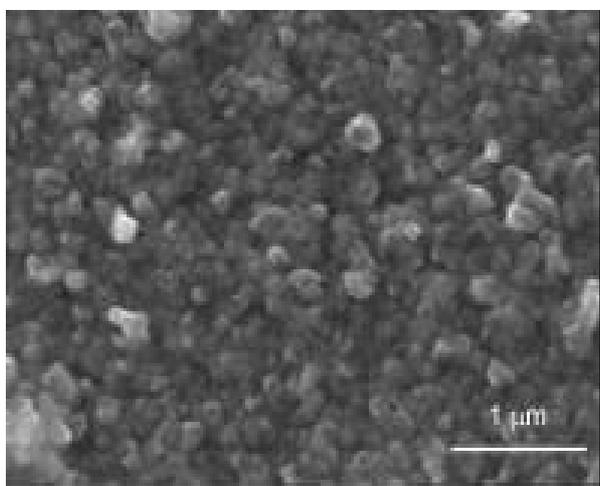
A Figura 4 apresenta uma micrografia de um filme de CdS como-depositado. A mesma é composta por pequenos grãos uniformemente distribuídos por sua superfície. Pode-se observar também a existência de agregados superficiais. Estes agregados são característicos de filmes depositados por CBD e que tiveram algum grau de reação homogênea ocorrendo durante a deposição [14].



**Fig. 2 - Espectro de transmitância de um filme de CdS como-depositado**



**Fig. 3 - Coeficiente de absorção de filmes de CdS como-depositados: obtenção da banda proibida**



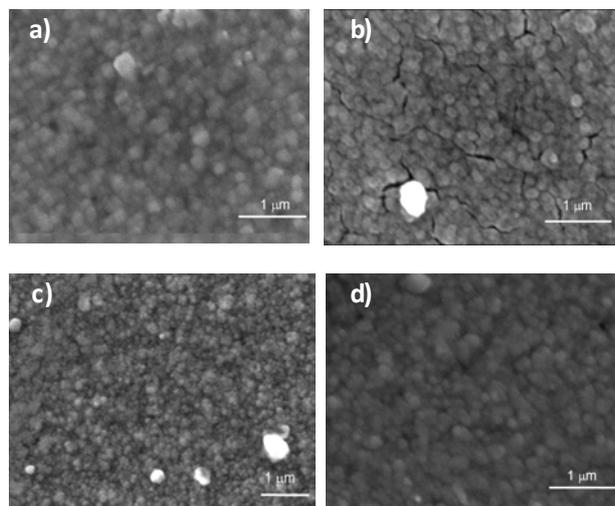
**Fig. 4 - Micrografia de um filme de CdS como-depositado**

A Figura 5 apresenta as morfologias de filmes de CdS recozidos entre 350 °C e 450 °C (grupo a). Não foram observadas mudanças significativas na morfologia em relação à amostra como-depositada; apenas pode-se notar que o recozimento das amostras produziu uma melhoria na uniformidade dos grãos, sem modificar o seu tamanho. Foi observado o aparecimento de diversas fissuras na amostra recozida a 400 °C (Figura 5b). Estas fissuras não foram observadas nas amostras recozidas a 420 °C (Figura 5c) e a 450 °C (Figura 5d), o que sugere que as fissuras não foram introduzidas pelo aumento da temperatura do recozimento.

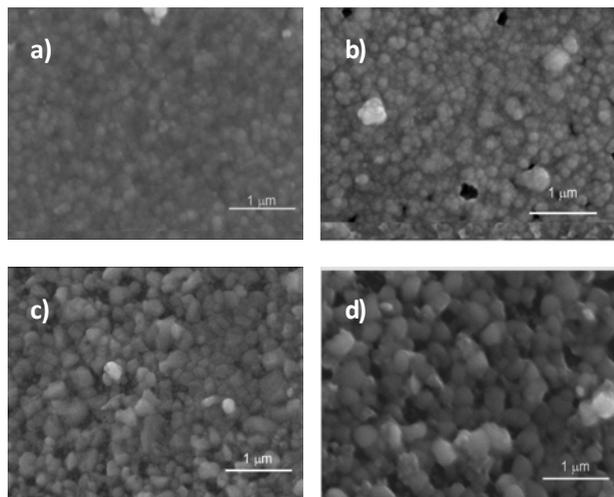
A Figura 6 mostra a morfologia de filmes de CdS tratados em presença de CdCl<sub>2</sub> (grupo b). Pode-se observar um aumento no tamanho de grão em temperaturas acima de 420 °C. Este aumento só foi observado nestas amostras, não tendo sido observado nas amostras recozidas. Isto mostra que o CdCl<sub>2</sub> atua como um ativador do processo de crescimento de grão, conforme relatado na literatura [10]. Embora o tratamento tenha sido eficaz para promover aumento de grão, buracos foram observados na superfície dos filmes tratados acima de 400 °C (Figura 6b). Isto foi mais evidenciado na amostra tratada a 450 °C, cuja superfície não apresentou uma boa morfologia. Inúmeras discontinuidades foram visualmente observadas na mesma, o que pode ser devido a re-evaporação da camada de CdS em função da alta temperatura de tratamento utilizada. Isto mostra que o processo de tratamento por via úmida ainda necessita ser otimizado. Uma proposta seria utilizar temperaturas abaixo de 450 °C e soluções mais diluídas de CdCl<sub>2</sub>.

**3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

Devido à pequena espessura dos filmes de CdS (~1000 Å) quando comparada à do substrato vidro/TCO, foi utilizada difração de raios x com incidência rasante. Apesar disto, no difratograma mostrado na Figura 7, referente ao filme de CdS como depositado, picos de SnO<sub>2</sub>, provenientes da camada do TCO, são observados.



**Fig. 5 - Micrografias de filmes de CdS recozidos: a) 350 °C b) 400 °C c) 420 °C d) 450 °C**



**Fig. 6 - Micrografias de filmes de CdS tratados em presença de CdCl<sub>2</sub>: a) 350 °C; b) 400 °C; c) 420 °C; d) 450 °C.**

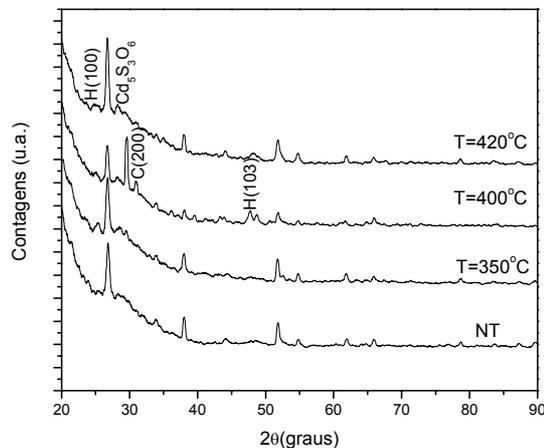
Os difratogramas das amostras recozidas também são mostrados na Figura 7. Existe uma grande dificuldade para identificar os picos do CdS no difratograma, uma vez que alguns planos que difratam nos filmes de CdS difratam em ângulos próximos aos do SnO<sub>2</sub>. Desta forma, os picos não assinalados na Figura 7 podem ser devido às contribuições do CdS e/ou do SnO<sub>2</sub>, não tendo sido possível distingui-los. Contudo, picos da fase cúbica (C) e da fase hexagonal (H) do CdS que aparecem com grande intensidade em um difratograma do pó podem ser observados nos difratogramas da Figura 7 com pequena intensidade. Isto pode ser devido ao fato de o volume iluminado pelos raios x ser maior no SnO<sub>2</sub> do que no CdS. Na amostra de CdS como-depositada (NT), não foi verificado nenhum pico da fase hexagonal; somente o pico (200) da fase cúbica pôde ser observado, o que é esperado para um filme de CdS depositado por CBD na temperatura de 90 °C [15]. Verifica-se que o recozimento melhorou a cristalinidade dos filmes de CdS, visto que picos da fase hexagonal foram identificados. Entretanto, estes picos são de pequena intensidade.

A Figura 8 mostra os difratogramas de amostras tratadas com CdCl<sub>2</sub>. O tratamento térmico das amostras em temperaturas acima de 350 °C proporcionou o surgimento de mais picos referentes à fase hexagonal, por exemplo, a reflexão (101) da fase hexagonal do CdS. Estes picos são mais intensos que os observados nas amostras recozidas, indicando que o tratamento melhorou a cristalinidade dos filmes. Isto é mais evidente nas amostras tratadas a 420 °C.

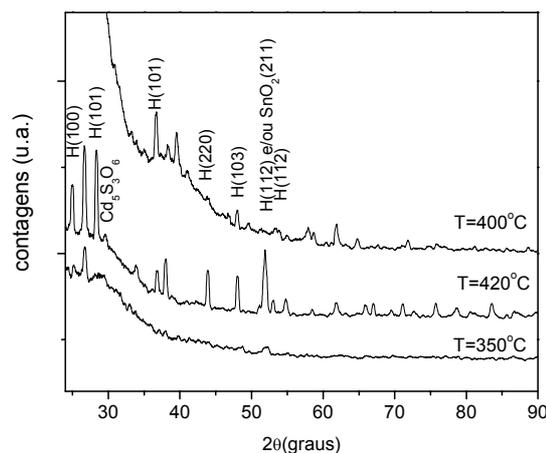
Pode-se observar o aparecimento do óxido Cd<sub>5</sub>S<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, tanto no difratograma das amostras recozidas quanto no das amostras tratadas, o qual não estava presente na amostra antes do tratamento térmico. Alguns picos que aparecem no difratograma e que não foram identificados podem ser devido a algum processo de oxidação no material decorrente do recozimento das amostras.

Outro fato importante é que os picos dos espectros das amostras tratadas com CdCl<sub>2</sub> aparecem mais estreitos que nos difratogramas das amostras recozidas, indicando uma me-

lhora na cristalinidade dos filmes tratados com CdCl<sub>2</sub> a 420 °C ou um aumento do tamanho de grão, o qual foi evidenciado na Figura 6.



**Fig. 7 - Difratogramas das amostras recozidas.**



**Fig. 8 - Difratogramas das amostras tratadas com CdCl<sub>2</sub>.**

Observa-se também que a fase cúbica do CdS está presente nos difratogramas das amostras como-depositada e recozidas; no entanto, esta fase não aparece nos difratogramas das amostras tratadas com CdCl<sub>2</sub>, sugerindo que este tratamento favorece a formação de filmes com estrutura cristalina hexagonal.

Um grande problema nas células solares de CdTe/CdS é o fato de os parâmetros de rede do CdS na fase cúbica (5,81 Å) e do CdTe (na fase cúbica com parâmetro de rede igual a 6,48 Å) serem muito distintos. Este descasamento entre os parâmetros de rede dos dois materiais favorece o aparecimento de estados interfaciais que atuam como centros de recombinação. Como o CdS na fase hexagonal possui parâmetros de rede  $a = 4,14$  Å e  $c = 6,71$  Å, pode ocorrer um melhor casamento entre as redes do CdTe e do CdS.

Não foi realizada difração de raios x nas amostras recozidas a 450 °C e tratadas com CdCl<sub>2</sub> na mesma temperatura devido ao fato de as micrografias das amostras tratada e recozida a 450 °C terem revelado grande deterioração.

#### 4. CONCLUSÕES

O tratamento térmico em presença de CdCl<sub>2</sub> altera a microestrutura de filmes finos de CdS depositados por CBD. Esta alteração é atribuída à presença do CdCl<sub>2</sub>, visto que, quando estes filmes são recozidos nas mesmas temperaturas e na ausência do cloreto, suas propriedades não são significativamente modificadas. As principais mudanças observadas – aumento de grão e melhora na cristalinidade – ocorreram na temperatura de 420 °C. O tratamento também promoveu o aparecimento da fase hexagonal, estrutura mais adequada para formar uma interface CdS/CdTe com menos defeitos.

#### AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pelo Exército Brasileiro e pela CAPES. Agradecemos à PUC-RJ, pelas análises de difração de raios x, e ao CBPF, pelas análises de transmitância.

#### REFERÊNCIAS

1. CAICEDO, L.M.; MORENO, L.C.; CEDIEL, G.; GORDILLO, G., *Revista Colombiana de Física* 34 (2002) 100.
2. ARCHBOLD, M.D.; HALIDAY, D.P.; DUROSE, K.; HASE, T.P.A.; SMITH-BOYLE, D.; GAVENDER, K., Proceedings of the 31<sup>st</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Orlando, FL, 2005, p. 476.
3. FENG, Z.C.; CHOU, H.C.; ROHATGI, A.; LIM, G.K.; WEE, A.T.S.; TAN, K.L., *J. Appl. Phys.* (1996) 79.
4. HIEE, J.; DEDOVA, T.; VALDNA, V.; MUSKA, K., *Thin Solid Films* 443 (2006) 511.
5. OLIVA, A.I.; CASTRO-RODÍGUEZ, R.; SOLÍS-CANTO, O.; VÍTOR SOSA; QUINTANA, P.; PENA, J.L., *Applied Surface Science* 205 (2003) 56.
6. DUSHKINA, N.M.; ULLRICH, B.; SAKAI, H.; SEGAWA, Y.; HIBINO, K.; EIJU, T., *Thin Solid Films* 360 (2000) 222.
7. HERRERO, J.; GUTIÉRREZ, M.T.; GUILLÉN, C.; DOÑA, J.M.; MARTÍNEZ, M.A.; CHAPARRO, A.; BAYÓN, R., *Thin Solid Films* 361 (2000) 28.
8. MOUTINHO, H.R.; ALBIN, D.; YAN, Y.; DHERE, R.G.; LI, X.; PERKINS, C.; JIANG, C.-S.; TO, B.; AL-JASSIM, M.M., *Thin Solid Films* 436 (2003) 175.
9. MENDONZA-PÉREZ, R.; SANTANA-RODRÍGUEZ, G.; SASTRE-HERNÁNDEZ, J.; MORALES-ACEVEDO, A.; ARIAS-CARBAJAL, A.; VIGIL-GALAN, O.; ALONSO, J.C.; CONTRERAS-PUENTE, G., *Thin Solid Films* 480 (2005) 173.
10. MAHATHONGDY, Y.; WOLDEN, C.A.; BALDWIN, R.M.; ALBIN, D.S., apresentado no *National Center for Photovoltaics Program Review Meeting*, Denver, Colorado, September, 1998, disponível em <http://www.nrel.gov>.
11. FERNANDES, J.A.S.; PINHEIRO, W.A.; BORTOLINI, M.; ALVES, R.M.P.; MATTOSO, I.G.; FERREIRA, C.L.; CRUZ, L.R., Anais do I Congresso Brasileiro de Energia Solar, Fortaleza, CE, 2007, p. 1.
12. SENTHIL, K.; MANGALARAJ, D.; NARAYANDASS, S.A.K., *Applied Surface Science* 169 (2001) 476.
13. WENYI, L.; XUN, C.; QIULONG, C.; ZHIBIN, Z., *Materials Letters* 59 (2005) 1.
14. SOUNDESWARAN, S.; SENTHIL-KUMAR, O.; DHANASEKARAN, R., *Materials Letters* 58 (2004) 2381.
15. ENRÍQUEZ, J.P.; MATHEW, X., *Solar Energy Materials & Solar Cells* 76 (2003) 313.