

PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS DE CdTe ATRAVÉS DA EVAPORAÇÃO TÉRMICA RESISTIVA

C. L. Ferreira e C. S. Bastos

Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais
 Instituto Militar de Engenharia
 Praça General Tibúrcio nº 80, Praia Vermelha
 22290 - RIO DE JANEIRO - RJ - BRASIL

RESUMO

Filmes finos de CdTe foram preparados pela evaporação de Cd e Te através de um cadinho de grafite, em substratos de vidro aquecidos a 200°C e 250°C e 300°C. A taxa de deposição utilizada nas deposições foi de 10Å, s⁻¹ e a espessura dos filmes foram da ordem de 500 nm.

A composição dos filmes foi obtida pela técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva. Os parâmetros elétricos e óticos foram obtidos por medidas de efeito Hall e transmitância-refletância, respectivamente. Estes dados foram analisados como função da composição dos filmes.

Dos resultados obtidos concluiu-se que filmes com composição perto da estequiométrica são isolantes. As características elétricas e óticas estão relacionadas com o desvio da estequiometria, taxa de evaporação e temperatura do substrato.

1. INTRODUÇÃO

A conversão fotovoltaica da energia solar continua sendo uma das mais promissoras técnicas para obtenção de energia elétrica.

Dentre os novos compostos pesquisados [1], o telureto de cádmio (CdTe) tornou-se o material que mais tem despertado interesse pelos pesquisadores. Isto se deve ao fato que ele pode ser produzido com condutividade elétrica tipo-n ou tipo-p, possui banda proibida direta de 1,50eV, coeficiente de absorção ótica da ordem de 10⁴ cm⁻¹, características que o tornam um material atrativo para ser utilizado como camada absorvedora em células solares.

Com a finalidade de baratear o custo de fabricação dos dispositivos fotovoltaicos, a produção de materiais, utilizando a técnica de filmes finos (FF), tem sido muito utilizada pois possibilita o cobrimento de grandes áreas com a utilização de pouca quantidade de material. Entretanto, as propriedades elétricas dos materiais produzidos por FF são inferiores quando compara-

das com materiais monocristalinos, tornando-os dispositivos menos eficientes.

Uma completa revisão das técnicas de produção do CdTe foi realizada por Bube [2] mostrando as particularidades de cada técnica. Entretanto, uma dificuldade encontrada é a produção de filmes com alta condutividade [3, 4]. Romeo [5] produziu filmes de CdTe-p com resistividade na faixa de 2,0x 10-1Ω.cm pela técnica de evaporação resistiva dos elementos constituintes (Cd e Te), utilizando como dopante o antimônio (Sb).

No presente trabalho optou-se, inicialmente, pela deposição do CdTe através de fontes separadas de Cd e Te, sem dopagem, com o objetivo de se entender o processo de formação do material.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL, MATERIAIS E MÉTODOS EMPREGADOS

Filmes finos de CdTe foram depositados em substratos de vidro em um sistema de altíssimo vácuo (10⁻⁷ Torr) da Edwards equipado com uma bomba iônica marca Varian, modelo 912-700 B. O desenho esquemático do aparato de deposição utilizado para a produção dos filmes é mostrado na figura 1.

Os materiais evaporantes foram produzidos pela Balzers sendo a pureza do cádmio e do telúrio de 99,999%. Como fonte de evaporação foram utilizados cadinhos de grafite de pureza nuclear da Union Carbide, sendo o projeto e a fabricação realizados no nosso próprio laboratório.

As deposições foram iniciadas pela calibração da taxa de evaporação de telúrio e posteriormente o mesmo procedimento foi realizado para o cádmio. Simultaneamente foi avaliada a influência que a temperatura de uma das fontes causaria na outra e vice-versa.

Após a calibração das taxas de evaporação dos materiais, as deposições foram iniciadas pela desgaseificação da câmara de vácuo, fontes de evaporação e substratos.

Os filmes obtidos foram caracterizados através da medida de espessura realizadas em um interferômetro ótico marca Varian, modelo 980.4000 e a composição através de análises semiquantitativas por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) realizada em um microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, modelo JXA 840A equipado com um detector de raios-X marca Tracor Northern série II. Os parâmetros elétricos foram obtidos através de medidas de efeito Hall utilizando um eletroímã marca Atomic Laboratories Inc. e os parâmetros óticos através de um espectrofotômetro de feixe duplo marca Varian, modelo Cary 2300.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os cadinhos de evaporação utilizados nas primeiras deposições eram de molibdênio, como recomendava a literatura [6, 7, 8]. Entretanto, observou-se forte interação

dos materiais evaporante com o cadinho, principalmente do telúrio, fazendo com que os cadinhos fossem trocados para o grafite. Os resultados que correlacionam as taxas de evaporação com a temperatura do cadinho são mostrados na figura 2, onde foram escolhidas as regiões de 230-270°C e 100-130°C, para a sublimação de telúrio e cádmio, respectivamente, que propiciou um bom controle das taxas de evaporação dos elementos constituintes da fase de vapor.

Foram depositados filmes de CdTe com taxas de deposições na faixa de 5-10 Å.s⁻¹ e espessura na faixa de 300-500nm, para que fosse possível a realização das medidas de transmitância ótica. Foram produzidos filmes com composições na faixa de 55-78% wt de Te.

Filmes depositados com temperatura de substrato (Ts) de 200°C apresentaram caráter semi-isolante com resistividade de 3,4 x 10² Ω.cm para composições entre 59-66% wt

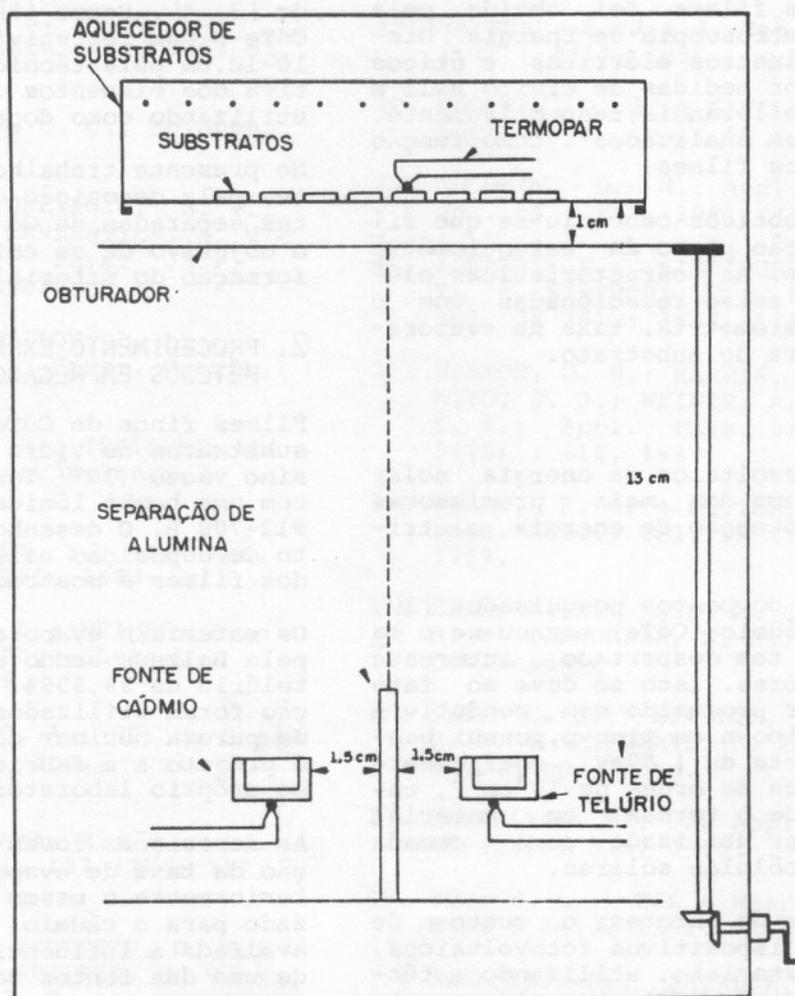


FIGURA 1 - Esquema experimental utilizado na produção dos filmes

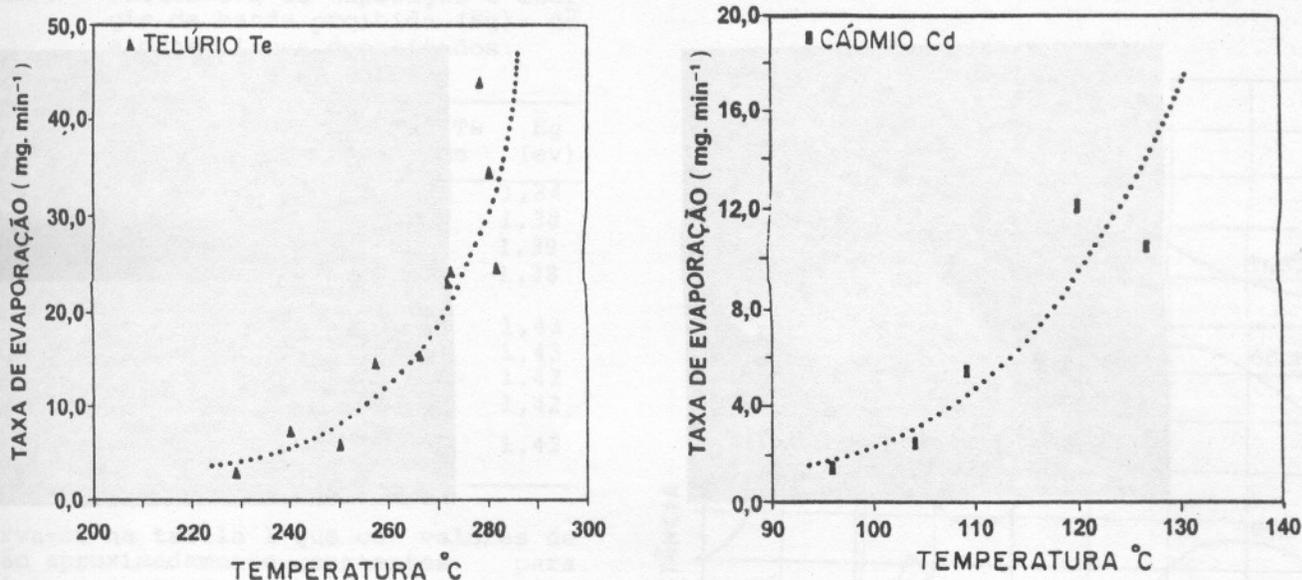


FIGURA 2 - Taxa de evaporação em função da temperatura da fonte para o telúrio e cádmio

de Te. Para composições entre 66,80% wt de Te apresentaram caráter semiconductor tipo-p com resistividade na faixa de $2,0 - 2,3 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$, mobilidade de $4,7 - 21,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1}$ e concentração de portadores da ordem de 10^{18} cm^{-3} . Os valores obtidos para os parâmetros elétricos não são característicos de um filme de CdTe obtidos por esta técnica (sem dopantes) [2, 9, 10, 11]. Este resultado pode ser explicado pela presença de uma fase pura de telúrio na matriz de CdTe, fato observado por difração de raios-X [12, 13] e previsto no diagrama de fase do CdTe [14].

Filmes depositados com temperatura do substrato entre 250-300°C apresentaram caráter semi-isolante, para toda faixa de composição. Este resultado não pode ser explicado pelo diagrama de fase do CdTe, que evidencia a presença da fase de Te nesta faixa de composição e temperatura. Outros pesquisadores [2, 11] observaram comportamento semelhante em seus filmes e não conseguiram uma explicação teórica para tal fato. Estudos cristalográficos [15, 16] têm reportado a coexistência das fases cúbica e hexagonal em filmes de CdTe, que são responsáveis pelo aumento da sua resistividade. Esta coexistência não foi verificada no presente trabalho. Como a cinética de crescimento de filmes finos é diferente do crescimento de monocristais [16], imagina-se que o diagrama de fase para o crescimento do CdTe, em baixas pressões, seja di-

ferente do apresentado na literatura para pressão atmosférica.

Quanto a morfologia, figura 3, filmes depositados a 200°C, que apresentam a fase pura de telúrio, possuem tamanho de grão da ordem de $0,2 \mu\text{m}$; enquanto os filmes depositados nas demais temperaturas (250°C e 300°C), apresentaram tamanho de grão menor que $0,1 \mu\text{m}$. Era de se esperar que os filmes depositados a 250°C apresentassem tamanho de grão maior do que os depositados a 200°C. Portanto, a cinética de crescimento dos grãos de ambos os filmes é influenciada pela saturação da fase de vapor com telúrio.

Em relação às propriedades óticas, os filmes depositados apresentaram um espectro de transmitância e de refletância com o mesmo comportamento, independente das condições de deposição (Figura 4). Observa-se na figura 5 que os filmes depositados com a mesma temperatura do substrato, mesma espessura e com diferentes composições, apresentaram uma significativa mudança nas posições das franjas de interferência devido, principalmente, à mudança do índice de refração dos filmes depositados. Entretanto, observou-se que não há variação da faixa de energia relativa ao pico fundamental de absorção, implicando numa pequena variação da energia da banda proibida (E_g) dos filmes depositados. Todos os filmes apresentaram bandas de energia direta

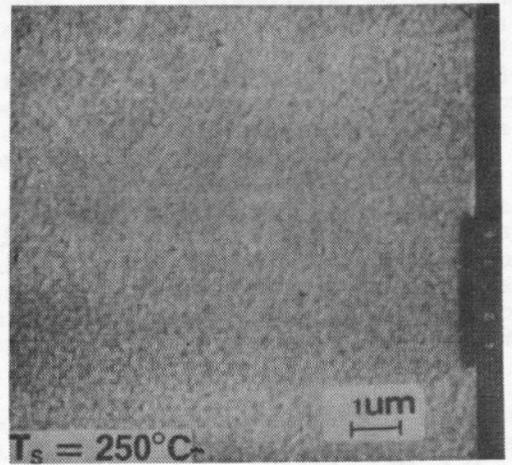
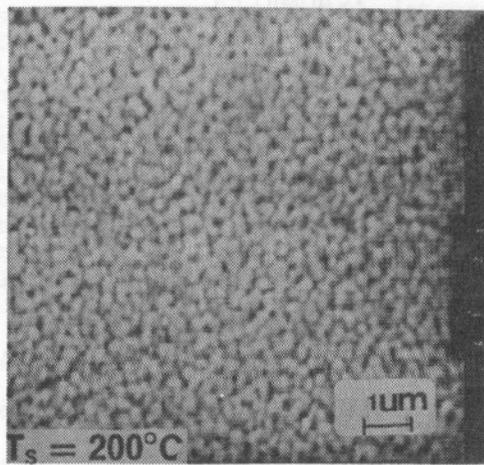


FIGURA 3 - Micrografia de filmes depositados com temperatura de substrato de 200°C e 250°C.

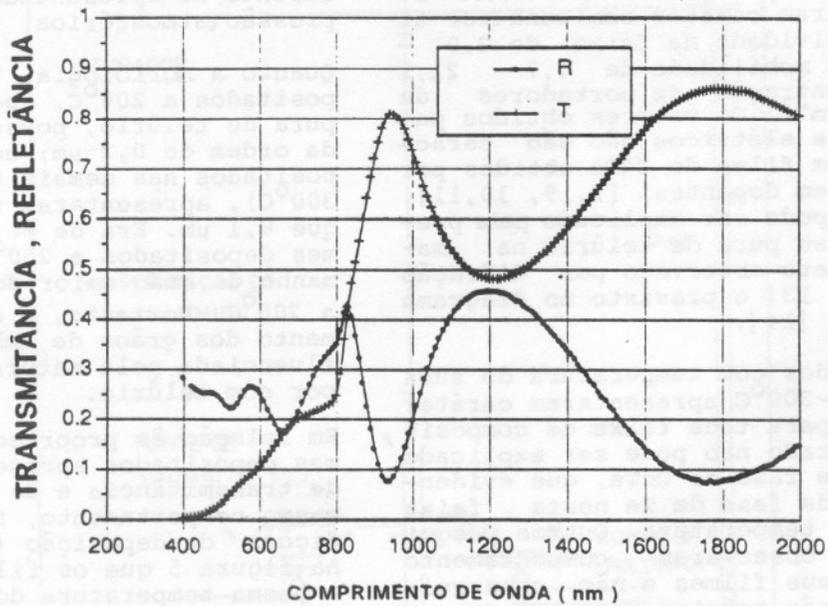


FIGURA 4 - Espectro de transmitância (T) e refletância (R) em função do comprimento de onda, típicos dos filmes produzidos.

e os resultados são apresentados na tabela 1.

TABELA 1 - Parâmetros de deposição e energia da banda proibida (E_g) de alguns filmes depositados.

T_s ($^{\circ}C$)	Razão de massa evaporada Cd/Te	% wt de Te no filme	E_g (ev)
250	0,69	63,10	1,34
		64,33	1,38
		66,52	1,39
		71,55	1,38
250	0,61	68,47	1,43
		67,33	1,43
		68,20	1,42
		76,30	1,42
200	0,29	66,95	1,42

Observa-se na tabela 1 que os valores de E_g são aproximadamente constantes para amostras depositadas sob as mesmas condições, havendo significativa mudança de E_g quando a composição da fase de vapor é mudada. A razão de massa evaporada de cádmio/telúrio altera significativamente a formação do filme influenciando os parâmetros elétricos e óticos.

4. CONCLUSÕES

Cadinhos de evaporação de molibdênio não se mostraram adequados para evaporar o telúrio.

Filmes depositados a 200 a 250 $^{\circ}C$ com composições na faixa de 59 a 66% wt de Te, apresentaram características semi-isolantes com resistividade da ordem $3,4 \times 10^2 \Omega \cdot cm$ e $4,5 \times 10^1 \Omega \cdot cm$, respectivamente.

Filmes depositados a 200 $^{\circ}C$ com composição na faixa de 66 a 80% wt de Te, apresentaram caracter semicondutor tipo-p com resistividade de $2,0$ a $2,3 \times 10^{-1} \Omega \cdot cm$, mobilidade de $4,7$ a $21,1 \text{ cm}^2 \cdot v^{-1} \cdot s^{-1}$ e concentração de portadores da ordem de 10^{18} cm^{-3} . Estes valores foram característicos para filme que apresentaram uma fase pura de telúrio na matriz de CdTe.

Filmes depositados a 300 $^{\circ}C$ apresentaram características isolantes, para toda faixa de concentração (66-80% wt de Te).

5. AGRADECIMENTOS

- Ao Solar Energy Research Institute (SERI), Golden, Colorado, pelas análises óticas.
- Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do CENPES/PETROBRÁS/RJ pelas análises de EDS.

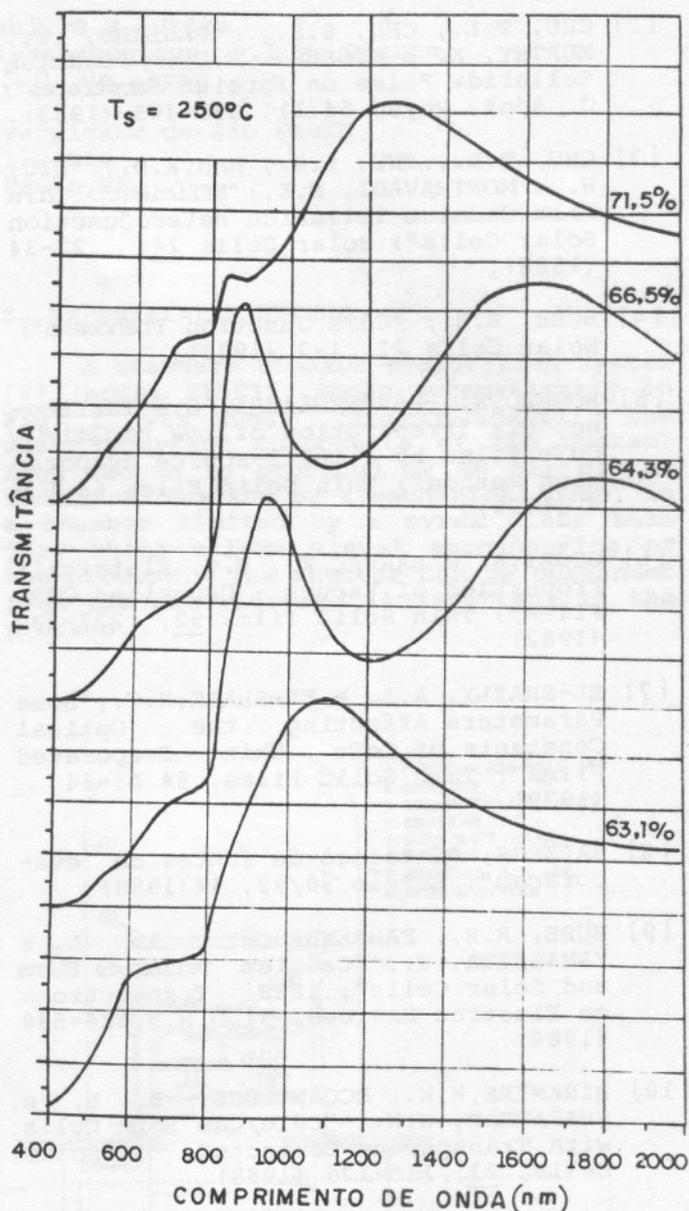


FIGURA 5 - Espectro de transmitância em função do comprimento de onda de filmes produzidos nas mesmas condições de deposição, com diferentes concentrações de telúrio.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] FAHRENBRUCH, A.L. e BUBE, R. H., "Fundamentals of Solar Cells"; Academic Press, NY (1983).
- [2] CHU, T.L., CHU, S.S., PAULEAU, Y., MURTHY, K. e STOKES, E.D.; "Cadmium Telluride Films on Foreign Substrates"; J. Appl. Phys. 54(1), 398-403 (1983).
- [3] CHU, T.L., CHU, S.S., HAN, K.D., LIU, H. e MONTRAVADI, M.K.; "Efficient Thin Film Cadmium Telluride Heterojunction Solar Cells"; Solar Cells 24, 27-34 (1988).
- [4] BUBE, R.H.; "CdTe Junction Phenomena"; Solar Cells 23, 1-7 (1988).
- [5] ROMERO, N., SBERNEGLIERI, G. e TARRICONE, U.; "Preparation of low resistivity CdTe films by a multi-source evaporation method"; Thin Solid Films 64 L1-4 (1979).
- [6] GOGAI, S. e BARUA, K.; D.C. Electrical Properties of Vacuum - Deposited CdTe Films"; Thin Solid Films 92, 227-230 (1982).
- [7] EL-SHAZLY, A.A. e EL-SHAIR, H.T.; "Some Parameters Affecting the Optical Constants of CdTe Thin Evaporated Films"; Thin Solid Films, 64 L1-64 (1979).
- [8] BALZERS; "Catálogo de fontes de evaporação"; Edição 90/92, 14(1990).
- [9] BUBE, R.H., FAHRENBRUCH, A. L. e YAMASHITA, T.; "Cadmium Telluride Films and Solar Cells"; IEEE Transactions on Electron Devices, 31, N.5, 528-538 (1984).
- [10] BIRKMIRE, R.W., MCCANDLESS, B. E. e SHAFARMAN, W.N.; "CdTe/Cds Solar Cells with Transparent Contacts"; Solar Cells, 23, 115-126 (1988).
- [11] ANTHONY, T., FONTMANN, C., HUBER, W., BUBE, R.H. e FAHRENBRUCH, A.; "Cds/CdTe Solar Cells by Closed-Spaced Vapor Transport and Hot-Wall Vacuum Deposition"; 17th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Fl, 827-834(1984).
- [12] CHAUDHURI. S., DAS, S.K. e PAL, A.K.; "Optical Transitions in CdTe Thin Films Produced by Hot - Wall Vacuum Evaporation; Thin Solid Films, 147, 9-16 (1987).
- [13] ZELAYA, O., SANCHEZ - SINENCIO, F. e MENDOZA-ALVAREZ, J.G.; "Large Grain Size CdTe Films Grow on Glass Substrates"; J. Appl. Phys. 63(2)410-413 (1988).
- [14] HAWKINS, D.T. e HULTGREN, R.; "Metals Handbook; ed. American Society for Metals, 8(8), 287 (1973).
- [15] MYERS, T.H., EDWARDS, S.W. e SCHETZINA, J.F.; "Optical properties of polycrystalline CdTe films", J. Appl. Phys. 52 (6) 4231-4237 (1981).
- [16] GROVENOR, C.R.M.; "Microelectronic Materials"; Adam Hilger, Philadelphia, 219-221 (1989).