

## PRODUÇÃO DE FILMES DE ZnTe POR SUBLIMAÇÃO EM ESPAÇO REDUZIDO

A.R.S. Gonçalves\* ; I.G. Mattoso; L.R.O. Cruz; C.L. Ferreira

IME, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Laboratório de Filmes Finos, 22.290-270, Rio de Janeiro, RJ

Palavras-chave: Sublimação em espaço reduzido (CSS), Filmes finos, ZnTe.

### RESUMO

*Filmes finos de ZnTe têm sido usado em células fotovoltaicas de CdS/CdTe como camada intermediária entre a camada absorvedora de CdTe e o metal usado como contato de fundo, minimizando o efeito retificador presente nesta região do dispositivo. Esta camada tem sido depositada por diversas técnicas, tais como, sublimação em espaço reduzido (CSS), pulverização catódica, deposição eletroquímica, entre outras. Neste trabalho filmes finos de ZnTe foram depositados por sublimação em espaço reduzido (CSS), onde o diferencial do mesmo foi a colocação das fontes de aquecimento, tanto do material fonte como dos substratos dentro do sistema de vácuo. Foram realizadas deposições de ZnTe com a distância fonte-substrato de 2,7 mm e pressão do sistema de 1 Torr de argônio. As temperaturas da fonte e do substrato foram variadas na faixa de 580 a 700°C e 380 a 500 °C, respectivamente. Com o sistema de aquecimento localizado dentro da câmara de deposição foi possível obter taxas de aquecimento e diferenças de temperatura entre a fonte e o substrato maiores do que as obtidas com sistema de aquecimento localizado fora da câmara de deposição, significando processos de deposições mais rápidas e com menor gasto de energia.*

### ABSTRACT

*ZnTe thin films have been used in CdS/CdTe photovoltaic solar cells as an interlayer between the CdTe absorber layer and the metal used as back contact, minimizing the rectifier effect present in this region of the device. This layer has been deposited by several techniques, such as, closed spaced sublimate (CSS), sputtering, electrochemical deposition, among others. In this work ZnTe thin films were deposited by closed spaced sublimate (CSS), where the difference was even the placement of heat sources, both the source material as the substrates inside the vacuum system. ZnTe thin films were deposited with source-substrate distance of 2.7 mm and system pressure of 1 Torr of argon. The temperature of the source and substrate were varied in the range from 580 to 700 °C and 380 to 500 °C, respectively. With the heating system located inside the deposition chamber was possible to obtain heating rates and temperature differences between the source and the substrate greater than those obtained with the heating system located outside the deposition chamber, meaning deposition processes faster and with less expenditure of energy.*

### 1. INTRODUÇÃO

A técnica de deposição em espaço reduzido (CSS – close spaced sublimation) [1-3] é uma técnica de deposição física a vapor (PVD – physical vapor deposition) em que fonte e substrato estão separados de poucos milímetros, as pressões de trabalho correspondem a médio ou baixo vácuo e os filmes podem ser depositados em atmosfera inerte (argônio ou hélio) ou reativa (oxigênio ou hidrogênio). Esta técnica apresenta a vantagem de não necessitar de equipamento elaborado para estabelecer a pressão de deposição desejada, além de apresentar altas taxas de deposição em relação a outras técnicas de deposição física a vapor (PVD). As características dos filmes produzidos por CSS são dependentes das temperaturas da fonte (TF) e do substrato (TS), da distância entre fonte e substrato (d), da pressão do sistema (P) e dos gases presentes no sistema (argônio, hélio, hidrogênio e oxigênio).

Células fotovoltaicas de CdS/CdTe podem ter a camada de janela (CdS) e a camada absorvedora (CdTe) depositadas por CSS, sendo desejável que a camada de ZnTe também seja depositada por esta técnica, afim de minimizar a contaminação por impurezas provenientes da quebra de vácuo causada ao transportar o dispositivo de um equipamento de deposição para outro. Com esta finalidade, é necessário estudar os parâmetros de deposição por CSS necessários para produzir filmes finos de ZnTe com características desejáveis para aplicações em células fotovoltaicas de CdS/CdTe, ou seja, baixa resistência elétrica.

### 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A câmara de deposição consiste de uma campânula de vidro de borossilicato onde o sistema de aquecimento, sustentado por duas placas de aço inoxidável, foi inserido. Na parte Lateral da câmara estão localizados o medidor de pressão capacitivo, a válvula agulha para entrada de gás e a entrada de água para refrigeração do sistema de aquecimento. Na parte inferior ficam localizadas a saída de bombeamento, os terminais elétricos dos aquecedores e os terminais dos termopares.

Cada conjunto de aquecedores utiliza duas lâmpadas halógenas de 1000W de potência, conectadas a um sistema de controle eletrônico externo que atua de modo independente a partir dos sinais enviados pelos termopares (tipo-K) para atingir e manter as temperaturas desejadas tanto na fonte quanto no substrato, com uma variação de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Uma vez que muitas das conexões do sistema elétrico se encontram dentro da câmara de deposição (em atmosfera rarefeita), foi

\* alexramsil2@hotmail.com

realizado um maior isolamento do mesmo com fitas de teflon, evitando que centelhas causem danos ao equipamento. O bombeamento do sistema é realizado por uma bomba mecânica seca (tipo scroll da Edwards) capaz de bombear o sistema da pressão atmosférica até  $10^{-2}$  Torr em aproximadamente 2 minutos sem a necessidade do uso de armadilha criogênica.

Blocos de grafite de alta pureza foram utilizados para uniformizar a temperatura da fonte e do substrato e apoiar o material fonte. Espaçadores de quartzo foram utilizados para obter a distância desejada entre a fonte e o substrato (2,7 mm).

Chapas de aço inoxidável com aberturas das dimensões dos blocos de grafite foram inseridas nos aquecedores de aço inoxidável com a finalidade de minimizar a contaminação devido à deposição sublimação do material fonte sobre os mesmos. Esta deposição é indesejada, pois diminui a refletividade na superfície dos aquecedores, diminuindo a taxa de aquecimento dos blocos de grafite, o que implica em maior tempo no processo de deposição e, conseqüentemente, em maior gasto de energia.

Na Figura 1, é mostrado um diagrama esquemático do sistema de deposição visto lateralmente.

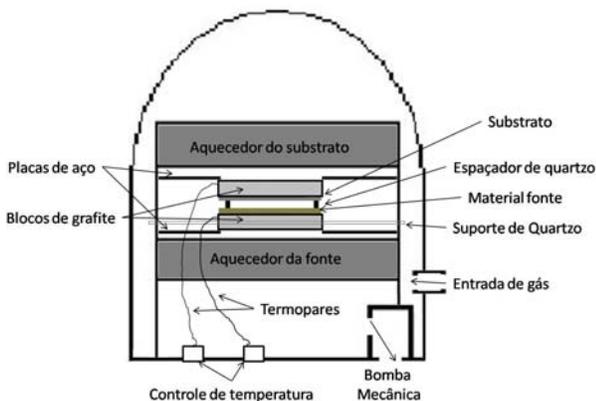


Figura 1 - Esquema do sistema de deposição CSS.

As deposições de ZnTe foram realizadas com distância fonte-substrato de 2,7 mm e pressão constante de 1 Torr de argônio em regime dinâmico, ou seja, com fluxo constante de argônio durante a deposição. Apesar de ser possível realizar as deposições em regime estático (sem fluxo de argônio) o controle de pressão do sistema se torna mais difícil devido à alta taxa de evaporação do material fonte dentro do sistema. Os substratos utilizados foram de vidro aluminoborossilicato recoberto com um filme fino de óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), e filme fino de óxido de estanho dopado com flúor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ). Com relação às temperaturas de fonte e de substrato foram feitas as seguintes variações:  $T_F = 640$  a  $700^\circ\text{C}$ ;  $T_S = 440$  a  $480^\circ\text{C}$ . Os tempos de deposição foram de 1 minuto.

Na Figura 2, são mostrados os perfis de temperatura da fonte e do substrato usados durante as deposições.

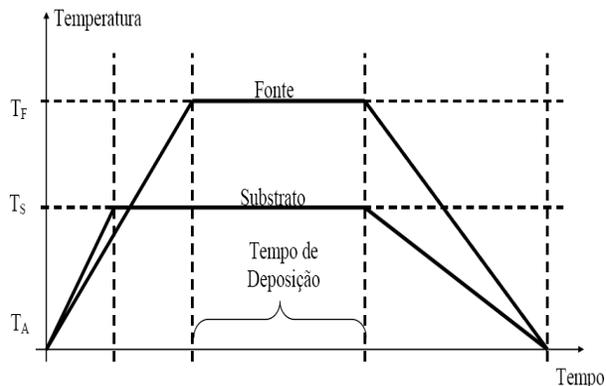


Figura 2 - Perfis de temperatura da fonte ( $T_F = 640$  a  $700^\circ\text{C}$ ) e do substrato ( $T_S = 440$  a  $480^\circ\text{C}$ ).

Após os procedimentos de purga, os aquecedores da fonte e do substrato são acionados simultaneamente iniciando o processo de aquecimento da temperatura ambiente ( $T_A$ ) até as temperaturas de deposição da fonte ( $T_F$ ) e do substrato ( $T_S$ ), respectivamente. Ao atingirem as temperaturas programadas, os controladores passam a atuar nos aquecedores através de pulsos para manterem as temperaturas constantes durante o tempo de deposição desejado. Ao final do tempo de deposição os aquecedores são desligados e o sistema resfria naturalmente até a temperatura ambiente.

Na Figura 3 é mostrada uma foto do sistema CSS durante uma deposição.



Figura 3 - Fotografia do sistema CSS durante uma deposição.

As medidas de espessura dos filmes foram realizadas por perfilometria, a morfologia foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a análise estrutural foi realizada por difração de raios X.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A pequena distância entre a fonte e o substrato (2,7 mm) usada em deposições pela técnica CSS faz com que a temperatura mínima do substrato ( $T_S$  min) fique dependente da temperatura da fonte ( $T_F$ ) visto que parte do calor da fonte é absorvido pelo substrato, aumentando a temperatura do mesmo e limitando a diferença entre as temperaturas da fonte e do substrato. Em sistemas de CSS com sistema de aquecimento externo (fora da câmara de deposição), como o utilizado por Pinheiro et al. [4], esta diferença, geralmente, fica abaixo de 200 °C. Com o sistema construído para este trabalho, foi possível obter diferença entre a temperatura da fonte e do substrato de até 220 °C durante a deposição, isto é, para  $T_F = 600$  °C,  $T_S$  min  $\approx 380$  °C; para  $T_F = 680$  °C,  $T_S$  min  $\approx 460$  °C; para  $T_F = 700$  °C,  $T_S$  min  $\approx 480$  °C. Este aumento para 220 °C entre  $T_F$  e  $T_S$  reside no fato de que o sistema de aquecimento interno mantém os aquecedores a poucos centímetros dos respectivos blocos, o que torna o aquecimento mais localizado e diminui a influência de um conjunto de aquecedor sobre o bloco oposto.

O sistema de aquecimento externo apresenta perdas de radiação por absorção nas paredes da câmara de deposição que se interpõe entre os aquecedores e os blocos. Estas perdas (mesmo sendo pequenas como no caso do uso de paredes de quartzo) diminuem a taxa de aquecimento dos blocos. Com o sistema de aquecimento interno isto não ocorre, visto que a radiação das lâmpadas incide diretamente nos blocos de grafite aumentando a taxa de aquecimento e diminuindo o gasto com a energia necessária para o processo de deposição.

Foi possível produzir filmes finos de ZnTe com temperaturas de fonte de  $T_F = 600$  °C, permitindo que temperaturas de substrato de 380 °C sejam utilizadas. O uso de menores valores de  $T_S$  possibilita o uso de vidro sodalime como substrato, ao invés do aluminoborossilicato que tem maior custo. Na Tabela 1, são apresentados os valores de espessura e da taxa de deposição para os filmes de ZnTe depositados com temperatura de fonte variando entre 640 °C e 700 °C, temperatura de substrato variando entre 440 °C e 480 °C, Pressão de 1 Torr de argônio e tempo de deposição de 1 minuto.

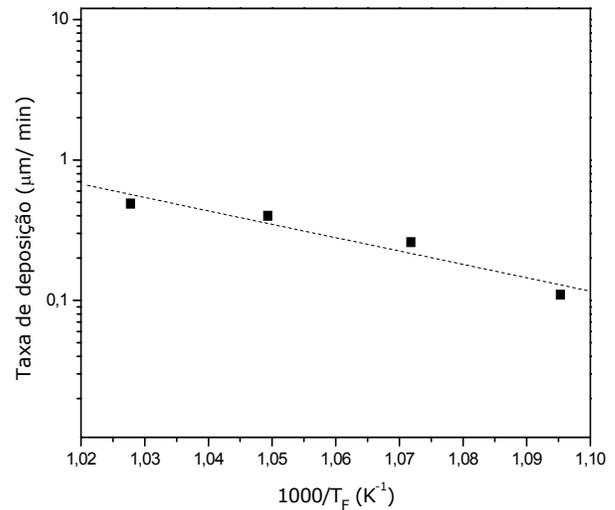
**Tabela 1 - Taxa de deposição de filmes de ZnTe**

| $T_F$<br>(°C) | $T_S$<br>(°C) | $\Delta T$<br>(°C) | P<br>(Torr) | t<br>(min.) | Esp.<br>( $\mu\text{m}$ ) | Taxa de Dep.<br>( $\mu\text{m}/\text{min.}$ ) |
|---------------|---------------|--------------------|-------------|-------------|---------------------------|---|
| 700           | 480           | 220                | 1           | 1           | 0,49                      | 0,49  |
| 680           | 480           | 200                | 1           | 1           | 0,40                      | 0,40  |
| 660           | 480           | 180                | 1           | 1           | 0,26                      | 0,26  |
| 640           | 480           | 160                | 1           | 1           | 0,11                      | 0,11  |
| 660           | 480           | 180                | 1           | 1           | 0,26                      | 0,26  |
| 660           | 460           | 200                | 1           | 1           | 0,30                      | 0,30  |
| 660           | 440           | 220                | 1           | 1           | 0,33                      | 0,33  |

Através da Tabela 1 é possível observar que a taxa de deposição aumentou com o aumento da temperatura da fonte e/ou com o decréscimo da temperatura do substrato, sendo a influência da temperatura da fonte mais forte do que da

temperatura do substrato. Este resultado é coerente com o modelo de transporte limitado por difusão característico da técnica de deposição por CSS.

A Figura 4 mostra o gráfico da taxa de deposição em função do inverso da temperatura da fonte, construído a partir dos valores experimentais mostrados na Tabela 1, considerando temperatura de substrato de 480°C, pressão de sistema de 1 Torr (com fluxo de argônio em regime dinâmico) e tempo de deposição de 1 minuto.



**Figura 4 - Taxa de deposição em função da temperatura da fonte.**

A partir do gráfico mostrado na figura 4 foi possível obter a energia de ativação experimental do processo de deposição como sendo igual a 0,82 eV.

A Tabela 2 mostra o tamanho de grão de filmes de ZnTe depositados por 1 minuto, com temperatura de fonte de 660 °C, 1 Torr de argônio e diferentes temperaturas de substrato

**Tabela 2 - Tamanho de grão de filmes de ZnTe depositados com P = 1 Torr por 1 minuto e diferente temperaturas de substrato.**

| $T_F$ (°C) | $T_S$ (°C) | Tamanho médio de grão (nm) |
|------------|------------|----------------------------|
| 660        | 440        | 112                        |
|            | 460        | 130                        |
|            | 480        | 149                        |

Dos valores na Tabela 2 pode-se observar que com o aumento da temperatura do substrato há um aumento no tamanho de grão. Isto pode ser explicado levando em consideração que em maiores temperaturas de substrato há uma menor taxa de deposição (Tabela 1) uma vez que a taxa de reevaporação na superfície do substrato aumenta, diminuindo a formação de sítios de nucleação. A diminuição da densidade de sítios de nucleação e o aumento da mobilidade dos átomos devido ao acréscimo de energia obtido com o aumento da temperatura de substrato levam ao aumento do tamanho médio dos grãos.

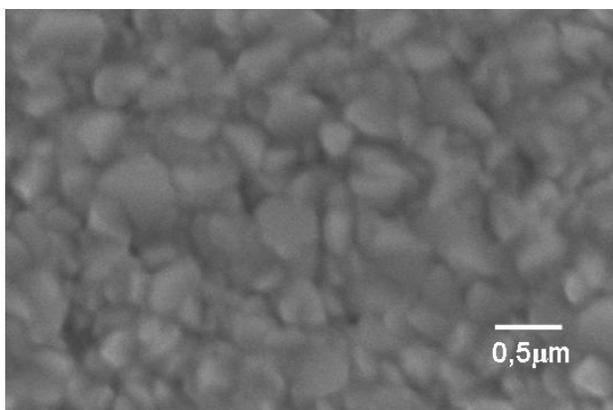
A Tabela 3 mostra o tamanho de grão de filmes de ZnTe depositados por 1 minuto, com temperatura de substrato de 480°C, 1 Torr de argônio e diferentes temperaturas de fonte.

A Tabela 3 mostra que com o aumento da temperatura da fonte há uma diminuição no tamanho médio dos grãos. Essa diminuição é causada pelo fato de que temperaturas maiores de fonte aumentam a taxa de saída de átomos da fonte, aumentando a taxa de chegada ao substrato. Com isso a taxa de formação de sítios de nucleação aumenta, diminuindo o tamanho médio de grãos.

**Tabela 3 - Tamanho de grão de filmes de ZnTe depositados com P = 10 Torr por 1 minuto e diferentes temperaturas de fonte.**

| $T_F$ (°C) | $T_S$ (°C) | Tamanho médio de grão (nm) |
|------------|------------|----------------------------|
| 680        | 480        | 107                        |
| 660        |            | 149                        |
| 640        |            | 345                        |

A Figura 5 mostra a micrografia correspondente ao filme de ZnTe depositado sobre vidro/SnO<sub>2</sub>:F com  $T_F = 640^\circ\text{C}$ ,  $T_S = 480^\circ\text{C}$ , P = 1 Torr (argônio) e tempo de deposição de 1 minuto.



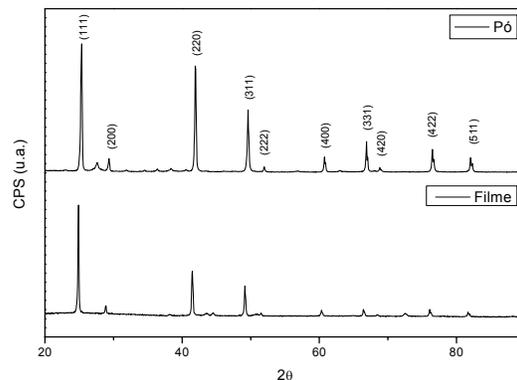
**Figura 5 - Micrografia de um filme de ZnTe depositado com  $T_F = 640^\circ\text{C}$ ,  $T_S = 480^\circ\text{C}$ .**

O filme mostra-se contínuo, com tamanho médio de grão de 345 nm. Considerando que a espessura do filme é de cerca de 110 nm é possível afirmar que o filme tem uma estrutura próxima de uma estrutura colunar. Grãos com estruturas colunares são desejáveis em filmes finos aplicados em células solares, pois diminui a densidade de contornos de grão na direção transversal à interface entre os filmes onde há a ocorrência de recombinação dos portadores de carga fotogerados, que é um importante fator responsável pelo aumento da resistividade do filme e consequente diminuição da eficiência da célula solar.

Na Figura 6 são apresentados os difratogramas correspondentes a uma amostra em pó de ZnTe e a um filme de ZnTe depositado sobre vidro/SnO<sub>2</sub>:F com  $T_F = 700^\circ\text{C}$ ,  $T_S = 480^\circ\text{C}$ , P = 1 Torr (argônio) e tempo de deposição de 1 minuto.

Observa-se nestes difratogramas que o filme de ZnTe produzido apresenta estrutura cúbica (do tipo blenda de zinco), boa cristalinidade e crescimento preferencial na direção (111).

Outros detalhes da construção do equipamento e análises da influência dos parâmetros de deposição nos filmes de ZnTe produzidos podem ser encontrados em outros estudos [5].



**Figura 6 - Espectros de difração de raios X de amostra de ZnTe em pó e de filme de ZnTe depositado sobre vidro/SnO<sub>2</sub>:F.**

#### 4. CONCLUSÕES

A construção do sistema de deposição por sublimação em espaço reduzido foi bem sucedida, pois com o sistema de aquecimento interno o equipamento foi capaz de alcançar e manter maiores diferenças entre as temperaturas da fonte e do substrato seja com temperatura da fonte de 580 °C ou 700 °C. Além disso, a taxa de aquecimento obtida foi maior do que as taxas de equipamentos de deposição por CSS com sistema de aquecimento interno.

Foram obtidas altas taxas de deposição, mesmo quando altas temperaturas de substrato foram utilizadas.

Os filmes de ZnTe depositados pelo equipamento apresentaram propriedades morfológicas e microestruturais semelhantes aos filmes produzidos por CSS descritos na literatura, e desejáveis para aplicações em células fotovoltaicas.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem pela ajuda ao Prof. Brant do CBPF pelas medidas de difração de raios X, ao Laboratório de filmes finos da PUC-RJ pelas medidas de espessura e ao laboratório de microscopia eletrônica do Instituto Militar de Engenharia (IME-RJ) pela micrografia. Este trabalho foi financiado pela CAPES e pelo CENPES/PETROBRAS.

#### REFERÊNCIAS

1. MAQSOOD, A.; SHAFIQUE, M., *Journal of Materials Science* 39 (2004) 1101-1103.
2. GESSERT, T. A.; ASHER, S.; JOHNSTON, S.; YOUNG, M.; DIPPO, P.; CORWINE, C., *Thin Solid Films* 515 (2007) 6103-6106.
3. ISHIZAKI, T.; OHTOMO, T.; FUWA, A., *Journal of Physics D: Applied Physics* 37 (2004) 255-260.
4. PINHEIRO, W.A.; MATTOSO, I.G.; CRUZ, L.R.O.; FERREIRA, C.L., *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 24 (2005) 62-66.
5. GONÇALVES, A.R.S., *Produção de Filmes de Telureto de Zinco pela Técnica de Sublimação em Espaço Reduzido*, Dissertação de Mestrado (2008). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro (RJ).