

ESTUDO DE DEPOSIÇÃO A VÁCUO DAS CAMADAS DE CdS e $(\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x})\text{S}$

Ramesh G. Dhere, Carlos Luiz Ferreira e Neelkanth G. Dhere

Instituto Militar de Engenharia, Seção de Engenharia e Ciência dos Materiais, Praça Gen. Tiburcio, 80 - Urca 22290-Rio de Janeiro, RJ

Filmes de $(\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x})\text{S}$ de 20-25 μm de espessura foram depositados pela evaporação simultânea de CdS e ZnS, utilizando a técnica de paredes quentes. As temperaturas de 200°C, 400°C, 900-1000°C e 900-1200°C para os substratos, paredes, fonte de CdS e fonte de ZnS, respectivamente, foram as mais adequadas para a formação de filmes com taxas de deposição em torno de 0,5 $\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$. Obteve-se filmes com estrutura Wurtizita, com os planos cristalográficos orientados segundo a direção (001). Medidas de Voltagem Hall mostraram resistividade, concentração e mobilidade na faixa de 2,5 $\Omega \cdot \text{cm}$, 10^{18}cm^{-3} e 24 $\text{cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente, enquanto a energia de 2,38 eV para a banda proibida do CdS foi obtida através da medida de absorção ótica. São discutidas modificações no sistema de evaporação para solucionar-se problemas surgidos durante a formação dos filmes.

Células Solares, CdS, $(\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x})\text{S}$

1. INTRODUÇÃO

Atualmente as Células Solares de Silício Monocristalino se destacam pelas altas eficiências de conversão direta da radiação solar para energia elétrica. (1)

Entretanto a longo prazo, Células Solares de Filmes Finos devem se constituir uma das mais atraentes alternativas para a produção de eletricidade em larga escala (2), devido ao alto custo para a produção do silício monocristalino de grau eletrônico (3,4).

Muitos semicondutores têm sido combinados para formar heterojunções e entre eles, o sulfeto de cádmio (CdS) é um dos mais utilizados como material coletor para heterojunções e o sulfeto cuproso (Cu₂S) como material absorvedor (3).

De acordo com o presente modelo (CdS-Cu₂S) é observado um descasamento da rede dos dois materiais de cerca de 4% , que resulta numa densidade de estados na interface entre os materiais. Entretanto, este problema pode ser sanado, reduzindo a diferença entre as afinidades eletrônicas dos materiais, substituindo o CdS por uma liga de (Cd_xZn_{1-x})S onde X é a quantidade percentual dos materiais na composição da liga (5).

Embora o material seja promissor, ainda existem problemas quanto ao entendimento de suas propriedades.

2. MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS FILMES DE (Cd_xZn_{1-x})S

Filmes Finos de (Cd_xZn_{1-x})S têm sido depositados através de três técnicas: Decomposição Térmica a Vácuo (Evaporação) (6,7,8,9) Pulverização Catódica (Sputtering) (10) e Decomposição P.rolítica (Spraying) (11).

É bem sabido que algum tipo de confinamento do vapor evaporante, por exemplo, utilizando a técnica de paredes quentes, torna-se necessário para evitar uma rápida perda preferencial do componente com alta pressão de vapor, que no presente caso é o enxofre. Este problema também pode ser contornado, pela evaporação adicional de enxofre de uma pequena fonte separada criando um ambiente supersaturado de enxofre (12).

No presente trabalho, a técnica de paredes quentes foi escolhida para ser utilizada, pois há um melhor aproveitamento do material a ser evaporado e consegue-se um crescimento do filme com uma melhor estrutura.

O desenho do aparato de paredes quentes deve ser feito de tal modo que permita um aquecimento altamente uniforme, evitando pontos frios que funcionam como uma espécie de sorvedouro para os vapores de Cd, Zn e S, (13). Isto não somente muda a taxa de deposição dos materiais desfavoravelmente, como também a composição estequiométrica dos filmes, que é uma consequência do fato que ambos os materiais, CdS e ZnS, dissociam-se completamente durante a evaporação.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Filmes de $(\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x})\text{S}$ de 20-25 μm foram depositados em substratos de vidro comum, Borossilicato e Alumina, e nos mesmos substratos com metalização de Ag-Cr com espessura na faixa de 1 μm , sob condição de alto vácuo (10^{-6} Torr). O arranjo para a deposição foi confeccionado, utilizando a técnica de paredes quentes. As fontes de vapor utilizadas foram barquinhas de molibdênio tipo célula de Knudsen de multi-orifícios da Balzers. Foi colocado um filtro de grafite com porosidade da ordem de 100 μm para impedir que o material em forma de partículas chegasse aos substratos. Para melhorar a vedação entre a barquinha e o filtro de grafite, foi utilizado uma lâ de quartzo garantindo somente a saída de vapores de $(\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x})\text{S}$.

O material evaporante se constituiu de tabletes de CdS e grãos de ZnS (Balzers), ambos com pureza de 99,999%. O conjunto de evaporação foi montado no sistema de ultra alto vácuo (Edwards), sendo o bombeamento realizado através de uma bomba iônica.

As temperaturas das barquinhas foram calibradas através de um pirômetro ótico e termopares, obtendo-se desta forma as correntes adequadas para as fontes de evaporação. As

SISTEMA DE EVAPORAÇÃO

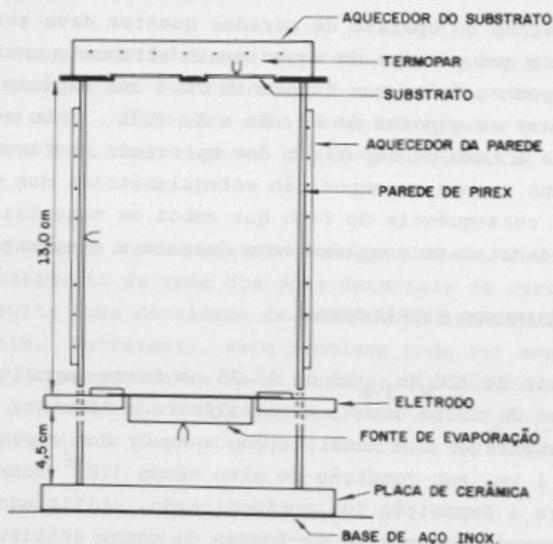


Fig. 1: Diagrama esquemático do conjunto de evaporação utilizando a técnica de paredes quentes.

temperaturas das fontes variaram entre $900-1000^{\circ}\text{C}$ para o CdS e $900-1200^{\circ}\text{C}$ para o ZnS. As temperaturas dos substratos e da parede foram na faixa de $180-220^{\circ}\text{C}$ e $350-400^{\circ}\text{C}$, respectivamente. A escolha das temperaturas da fonte de evaporação e dos substratos é de vital importância para obtenção de filmes estequiométricos para altas taxas de deposição. Em princípio, a temperatura da fonte deve ser tão alta quanto possível, para se obter altas taxas de evaporação, mas da Figura 2-a, pode ser visto que para temperaturas da fonte acima de 1000°C , o material evaporante torna-se altamente rico em Cd (14) que é prejudicial para obtenção de filmes estequio-

métricos. Por esse motivo, a faixa de temperatura da fonte foi limitada entre 900°C e 1000°C . A escolha da temperatura dos substratos foi baseada no gráfico do coeficiente de adesão versus temperatura do substrato (Figura 2-b). Para temperaturas abaixo de 150°C , o coeficiente de adesão do Cd é igual a 1. De modo que os filmes obtidos para temperaturas abaixo desta faixa, são altamente ricos em Cd. Para 200°C , o coeficiente de adesão do Cd é quase zero e do CdS igual a 1, que é o ideal. Por isso, a temperatura na faixa de 200°C para o substrato foi a escolhida.

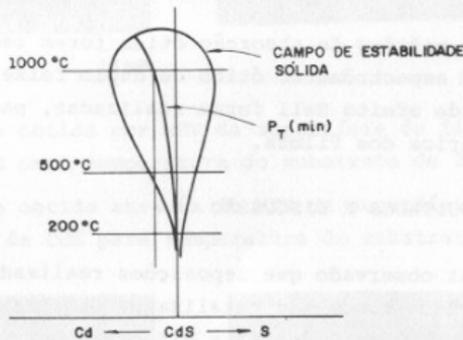


Fig. 2-a: Gráfico do campo de estabilidade sólida para o sistema de CdS.

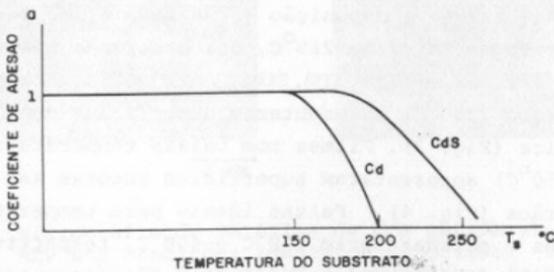


Fig. 2-b: Gráfico do coeficiente de adesão versus temperatura do substrato para Cd e CdS.

Os filmes foram recozidos com a mesma temperatura utilizada durante a evaporação (200°C), por 30 minutos. As espessuras dos filmes foram estimadas fazendo-se a pesagem dos substratos antes e após a deposição numa balança analítica (Sartorius 2400).

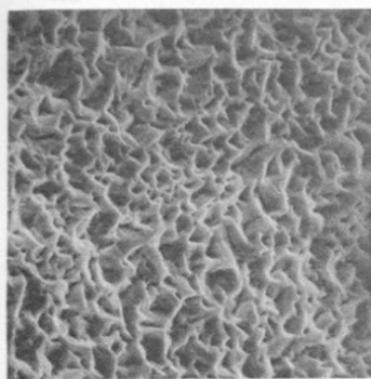
A estrutura e morfologia dos filmes foram estudadas utilizando a técnica de difração de raios-X (Philips PW 1140) e no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL U3.

As medidas de absorção ótica foram realizadas utilizando um espectrômetro ótico de duplo feixe (Beckman DK-2A). Medidas de efeito Hall foram realizadas, para a caracterização elétrica dos filmes.

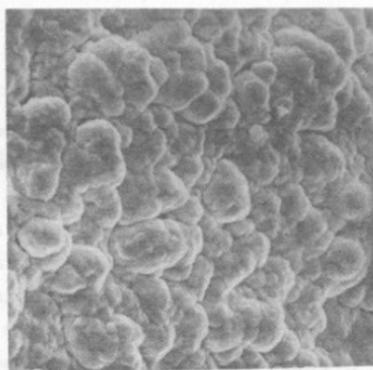
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi observado que deposições realizadas sobre substratos de vidro comum não metalizados descolavam dos substratos, provavelmente devido a diferença entre os coeficientes de expansão térmica do substrato e do material.

Foi observado que deposições realizadas com altas taxas de deposição ($4,80 \mu\text{m}/\text{min}$) e baixas temperaturas de substrato (180°C) apresentavam uma tonalidade marron escura. Para baixas taxas de deposição ($0,36 \mu\text{m}/\text{min}$) e temperatura do substrato na faixa de 210°C , foi observado uma tonalidade laranja clara no filme (15). Filmes com altas temperaturas do substrato (250°C) apresentaram superfícies com grande erro são térmica (Fig. 3). Filmes com baixas temperaturas do substrato (150°C) apresentaram superfícies rugosas sem definição de grãos (Fig. 4). Faixas ideais para temperaturas dos substratos e paredes foram 200°C e 400°C , respectivamente, onde os filmes apresentaram uma coloração marron com grãos colunares perpendiculares a superfície dos substratos, com facetas hexagonais perfeitamente definidas, com tamanhos de grão da ordem de $2-4 \mu\text{m}$ (Figuras 5 e 6).



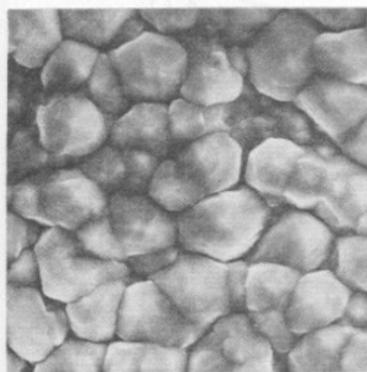
10 μm



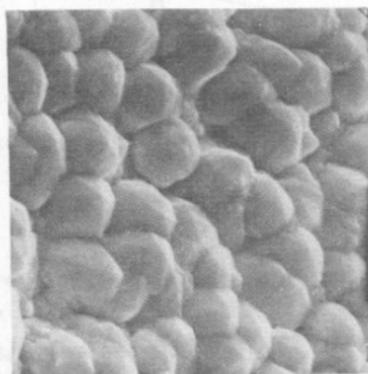
10 μm

Fig. 3: Figura obtida por MEV da superfície do filme de CdS para temperatura do substrato de 250°C.

Fig. 4: Figura obtida através do MEV da superfície do filme de CdS para temperatura do substrato de 150°C.



4 μm



4 μm

Fig. 5: Micrografia de um filme de CdS obtida através do MEV sob condições ideais de deposição. Taxa de deposição $0,5 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperatura do substrato de 200°C.

Fig. 6: Micrografia obtida por MEV da mesma superfície da Fig. 5, com inclinação de 36°, ressaltando o aspecto colunar dos grãos.

Todos os Filmes de CdS analisados, apresentaram uma estrutura hexagonal Wurtzita. Estudos de raios-X mostraram somente a presença dos picos 00.2 e 00.4, que revela um filme com textura e um crescimento altamente orientado segundo a direção (001). Filmes de ZnS apresentaram somente um pico forte de difração que pode ser tanto da estrutura cúbica (111) ou (00.2) da estrutura hexagonal, pois, o segundo pico (222) ou (00.4) que definiria qual a estrutura do filme depositado, tem intensidade muito fraca, confundindo-se com o ruído de fundo do aparelho. Para filmes de $(\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x})\text{S}$, foi observado um deslocamento do pico de difração do CdS que pode ser proporcional a quantidade de Zn presente na liga formada (Figura 7).

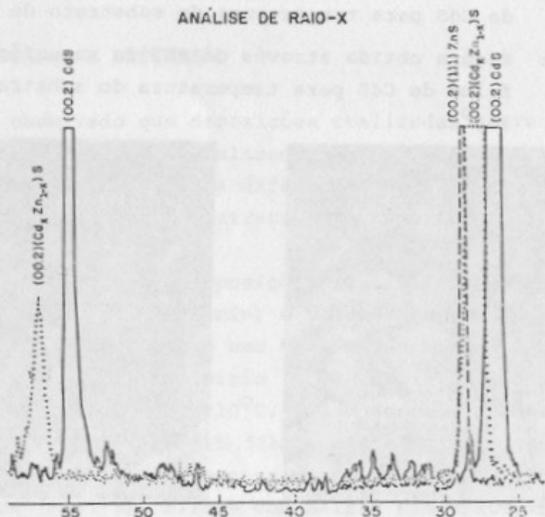


Fig. 7: Figura de difração de raios-X dos filmes de CdS, ZnS e $(\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x})\text{S}$.

Informações sobre a estrutura das bandas de energia de elétrons foi obtida através do estudo da absorção ótica fundamental. Observou-se um bom comportamento na curva de absorção, demonstrando que os filmes depositados são de boa qualidade (16), com a energia de 2,38 eV para a banda proibida do CdS (Figuras 8 e 9).

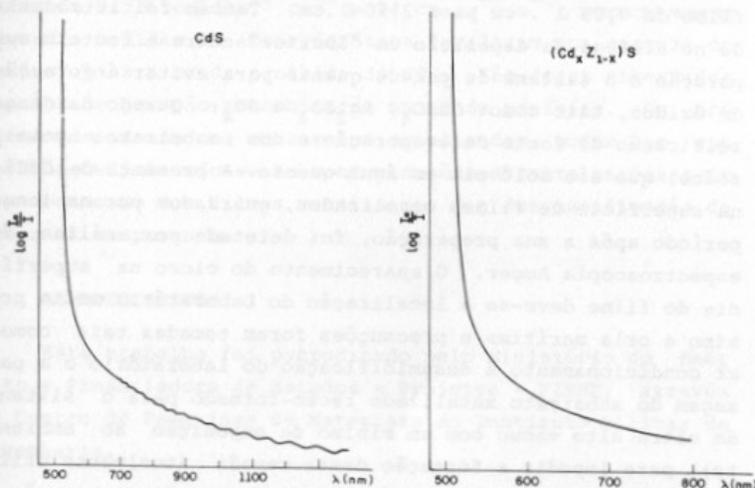


Fig. 8: Figura de absorção ótica de um filme de CdS.

Fig. 9: Figura de absorção ótica de um filme de $(\text{Cd}_x \text{Zn}_{1-x})\text{S}$.

Medidas de voltagem Hall revelaram concentração e mobilidades na faixa de 10^{18} cm^{-3} e $24 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente.

Várias modificações estão sendo realizadas no sistema de evaporação para solucionar-se os problemas de adesão ocorrido com os filmes de $(\text{Cd}_x \text{Zn}_{1-x})\text{S}$, quando da formação da barreira $(\text{Cd}_x \text{Zn}_{1-x})\text{S} - \text{Cu}_2\text{S}$, pelo método de mergulho na construção de células solares. Foi observado que os filmes de $(\text{Cd}_x \text{Zn}_{1-x})\text{S}$ descolaram do contato trazeiro de Ag-Cr, quando da imersão do filme em água aquecida a $60\text{-}100^\circ\text{C}$ e em ácido clorídico a 60°C . A colocação do filtro de grafite

mencionada anteriormente, tem a finalidade de impedir a presença de partículas no filme e que através deles hajam buracos por onde haja um ataque direto de agentes químicos na interface $(Cd_x Zn_{1-x})S - Ag.Cr.$ Outro fato observado com esta mudança, foi uma melhora sensível na resistividade do filme de $0,05 \Omega \cdot cm$ para $2,50 \Omega \cdot cm$. Também foi introduzido no sistema de deposição um "Shutter" entre a fonte de evaporação e o sistema de parede quente para evitar a formação de óxidos, tais como: $CdSO_4$, Ag_2SO_4 e SO_4 ; Quando da desgazeificação da fonte de evaporação e dos substratos metalizados, que são solúveis em água quente. A presença de $CdCl_2$ na superfície de filmes metalizados, guardados por um longo período após a sua preparação, foi detectada por análise de espectroscopia Auger. O aparecimento do cloro na superfície do filme deve-se a localização do Laboratório muito próximo a orla marítima e precauções foram tomadas tais como: ar condicionamento e desumidificação do laboratório e a passagem do substrato metalizado recém-formado para o sistema de ultra alto vácuo com um mínimo de exposição ao ambiente; para impedir a formação desta camada. Atualmente utilizam-se barquinhas de molibdênio como fontes de evaporação, entretanto foi observado uma interação do CdS e ZnS com as fontes, possivelmente havendo a formação de uma liga entre os materiais. Segundo Hill (3), para evitar este problema, é colocado uma ampola de quartzo, contendo o CdS , dentro da barquinha de molibdênio. No presente trabalho, para evitar este problema, está sendo dado um "Flash" nas barquinhas antes das deposições, evaporando-se desta forma todo material que por ventura estivesse incorporado à barquinha. Para tornar este problema definitivamente, está sendo trocada a barquinha de molibdênio por uma de grafite de grau eletrônico com filtro de quartzo, onde já obteve-se bons resultados.

5. CONCLUSÃO

Filmes de CdS e $(Cd_x Zn_{1-x})S$ com espessura na faixa de $20-25 \mu m$, adequados para o uso em células solares, estão sendo formados sob condições de alto vácuo ($\sim 2 \times 10^{-6}$ Torr) com taxas de deposição de $0,5-1,0 \mu m/min$. Temperaturas de $200^\circ C$

e 400°C para os substratos e paredes, respectivamente, apresentaram filmes com grandes tamanhos de grão (2-4 μm) e boas condições de superfície. Os filmes obtidos, apresentaram uma textura orientada segundo a direção (00.1). Medidas de efeito Hall mostraram resistividade, concentração e mobilidades de 2,5 $\Omega\cdot\text{cm}$, 10^{18} cm^{-3} e $24\text{ cm}^2\cdot\text{v}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente, enquanto medidas de absorção ótica revelaram uma energia de 2,38 eV para a banda proibida do CdS. Não foram observados centros de geração-recombinação na banda proibida. Os problemas de adesão nos substratos metalizados, podem ser contornados eliminando-se as contaminações durante as fases de armazenamento dos filmes metalizados e a desgaseificação do material evaporante.

6. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi patrocinado pelo Ministério do Exército e Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP, através do Centro de Pesquisas de Materiais do Instituto Militar de Engenharia.

7. BIBLIOGRAFIA

1. N.G.Dhere, Publicação Técnica, CPqM - 49/77,IME, RJ.
2. G.H.Hewig and W.H.Bloss, Thin Solid Films, 45 (1977) 1.
3. R. Hill em T.J. Coutts (ed.), "Active and Passive Thin Film Devices", Academic Press, Londres (1978) pp. 487-602.
4. T.J. Coutts, Thin Solid Films, 50 (1978) 99.
5. L.C. Burton, Solar Cells, 1 (1979/80) 159.
6. V.D. Vankar, S.R. Das, Prem Nath and K.L.Chopra, Phys. Stat. Sol. (a). 45 (1978) 665.
7. L.C. Burton and T.L. Hench, Appl. Phys. Letters, Vol. 29, nº 9 (1976) 612.
8. N.Romeo, G.Sberveglieri and L.Tarricone, Appl. Phys. Letters, vol. 32, nº 12 (1978) 807.

9. L.C. Burton, B. Baron, T.L. Hench and J.D. Meakin, J. Electronic Materials, vol.7, n^o 1 (1978) 159.
10. D.B. Fraser and H.D. Cook, J.Vac.Sci.Technol., vol.11, n^o 1 (1974) 56.
11. R.S. Feigelson, A.N'Diaye, S.Yin and R.H. Bube, J.Appl. Phys., vol. 48, n^o 7 (1977) 3162.
12. N.G. Dhere and N.R. Parikh, Thin Solid Films, 60 (1979) 257.
13. M.E. Behrndt and S.C. Moreno, J.Vac.Sci. Technol., Vol. 8, n^o 3 (1971) 494.
14. F. Pfisterer and W.H. Bloss, Symposium MICRO-79, Banaras Hindu Univ., Varanasi, India, (1979).
15. N.F. Foster, in L.I. Maissel and R.Glang (eds.) Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill, New York, 1970, pp. 15-10 and 15-11.
16. T.S. Moss, Optical Properties of Semiconductors, Butterworths, London, 1959, p. 217.