

ESTUDO DE SUPERFÍCIES E INTERFACES EM CÉLULAS SOLARES DE  $(\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x})\text{S} - \text{Cu}_2\text{S}$ 

Neelkanth G. Dhere, Ramesh G. Dhere  
 Instituto Militar de Engenharia, Seção de Engenharia e Ciência dos Materiais.  
 Praça Gen. Tibúrcio, 80. Urca, 22290, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

W.H.Bloss, H.W.Schock  
 Institut Fuer Physikalische Elektronik,  
 Universitaet Stuttgart, Stuttgart, Rep.Fed. Alemanha.

E.Bauer, P. Cyris  
 Physikalische Institut, Technischen  
 Universitaet Clausthal, Clausthal -  
 Zellerfeld, Rep.Fed. Alemanha.

Utilizou-se microsonda Auger para análises das interfaces e superfícies em diversas etapas da preparação das células solares, para esclarecer a origem dos problemas de adesão e para o estudo da formação da barreira  $\text{CdS}-\text{Cu}_2\text{S}$  pelo método úmido. O descolamento dos primeiros Filmes de  $\text{CdS}$  e  $(\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x})\text{S}$ , durante o processo de mergulho, foi atribuído à contaminação dos substratos metalizados de  $\text{Cr}-\text{Ag}$ , pelo cloro existente na atmosfera próxima ao mar, devido à estocagem prolongada dos filmes, e pelas espécies desgaseificadas do material evaporante, e à ejeção de partículas juntamente com o vapor de  $\text{CdS}$  durante a deposição. Foi constatada a formação de montículos cônicos na superfície e da barreira  $\text{CdS}-\text{Cu}_2\text{S}$  a uma profundidade de  $-3000\text{Å}$  nas amostras mergulhadas. Observou-se a migração do cobre na direção da superfície e a formação de uma fina camada superficial de óxido de cobre após o tratamento no plasma de  $\text{H}_2$  e aquecimento no ar.

INTERFACES,  $(\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x})\text{S} - \text{Cu}_2\text{S}$

## 1 - INTRODUÇÃO

Células solares de CdS - Cu<sub>2</sub>S e (Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>)S - Cu<sub>2</sub>S tem potencialidade para usos econômicos em grande escala(1,2). A morfologia e os perfis de composição dos elementos constituintes e das impurezas, na superfície e diversas interfaces, influenciam na obtenção de alta eficiência de conversão fotovoltaica, estabilidade e vida útil das células solares. Este trabalho apresenta análise pela microsonda Auger e microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies de filmes finos de Ag e Cu<sub>2</sub>S e das interfaces Ag-CdS e CdS - Cu<sub>2</sub>S.

## 2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Camadas de CdS e (Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>)S com espessuras de ~ 25µm foram depositadas em alto vácuo (~ 10<sup>-6</sup> Torr), pela técnica de parede quente, sobre substratos de vidro ou cerâmica metalizados com filmes finos de Cr-Ag (3). Obteve-se superfícies rugosas, com a finalidade de reduzir as perdas por reflexão de luz, através de gravação química com ácido clorídrico diluído. A junção CdS-Cu<sub>2</sub>S foi formada pelo processo úmido de mergulho em solução de cloreto cuproso. Camadas de CdS e (Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>)S, depositadas pelo método convencional, foram utilizadas para estudos comparativos, especialmente no esclarecimento dos problemas de adesão das camadas de CdS e (Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>)S nas primeiras deposições. Foram analisadas as superfícies e interfaces pela espectroscopia de elétrons Auger conjuntamente com gravação por pulverização catódica com íons de Ar<sup>+</sup> e MEV, na Microsonda Auger marca Perkin Elmer-Physical Electronics, modelo 25 - 120.

## 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na maioria das amostras depositadas inicialmente, observou-se o descolamento das camadas inteiras de CdS e (Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>)S, na forma de folhas, durante as etapas de mergulho em H<sub>2</sub>O, HCl:H<sub>2</sub>O(1:1) e solução de dipping contendo CuCl, mantidos de 60 a 100C<sup>o</sup> durante alguns segundos. A fig.1 mostra o perfil de concentração com a profundidade de uma área

da metalização Cr-Ag após o descolamento da camada superior de  $(Cd_xZn_{1-x})_2S$ . A escala de tempo equivale a de profundida-

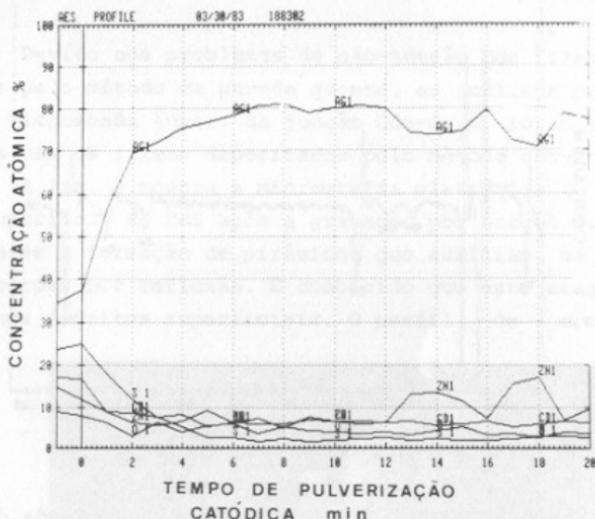


Fig. 1 - Perfil de concentração com a profundidade da camada de Cr-Ag após o descolamento da camada de  $(Cd_xZn_{1-x})_2S$ .

de, com cada minuto correspondendo a ~ 100 Å de espessura. A região superficial contém enxofre, cádmio, zinco e oxigênio, além da prata. Nestas primeiras deposições não houve possibilidade de usar um anteparo ("shutter") entre as fontes de evaporação de CdS e ZnS e os substratos durante a degaseificação do material evaporante. Houve também um aumento substancial na pressão devido a velocidade limitada de bombeamento. Isto resultou na presença de oxigênio. A análise pela espectroscopia de elétrons Auger, do lado traseiro da camada de CdS descolada durante o processo de mergulho, está mostrada na Fig.2. Os picos de cobre, além dos picos de Cd e S, demonstram a formação de  $Cu_2S$ . A amostra contém uma quantidade excessiva de cloro. A contaminação pelo cloro foi

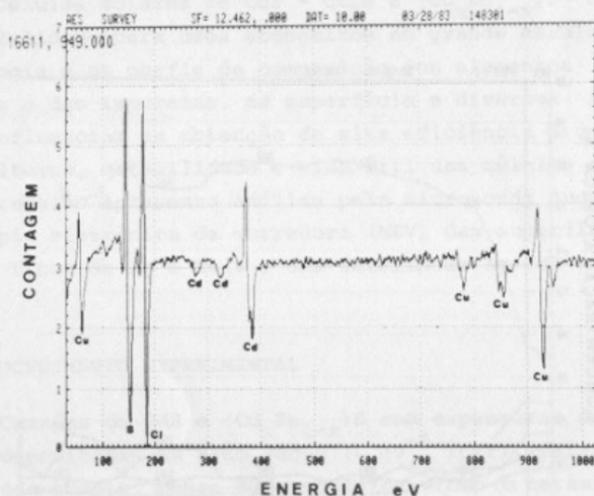


Fig. 2 - Espectroscopia de eletrons Auger da camada de CdS descolada durante o mergulho.

observada nas amostras estocadas durante uma ou mais semanas. As amostras retiradas imediatamente após a desgaseificação, executada sem o anteparo, tiveram a formação de uma camada com uma coloração branca. Estudos recentes mostraram que o material consistia de  $\text{CdCl}_2$ , que é solúvel na água e por isto provocava o descolamento (4). A salinidade no ar, devido a proximidade do mar, provocou a contaminação pelo cloro.

As análises pelo MEV evidenciaram a presença de partículas ejetadas juntamente com o vapor de CdS durante a evaporação.

Nas deposições mais recentes estão sendo tomadas as seguintes precauções: os substratos recém metalizados com Cr-Ag são transportados do sistema de metalização ao sistema de deposição de CdS ou  $(\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x})\text{S}$  com um mínimo de exposição à atmosfera, previamente desumidificada, e utiliza-se um ante-

paro entre os substratos e as novas fontes de eletrografite com filtro de partículas, durante a desgaseificação lenta, num sistema com maior velocidade de bombeamento. Após estas precauções, as novas experiências de mergulho não estão apresentando problemas de adesão e partículas embutidas de CdS.

Devido aos problemas de não-adesão dos filmes depositados pelo método de parede quente, as análises pelo MEV e pela microsonda Auger, da junção CdS-Cu<sub>2</sub>S, foram feitas somente com os filmes depositados pelo método convencional.

A fig. 3 mostra a micrografia eletrônica de varredura da superfície de CdS após a gravação por ataque químico. Observa-se a formação de pirâmides que auxiliam na redução das perdas por reflexão. É conhecido que este ataque se inicia nos defeitos superficiais. O perfil de concentração

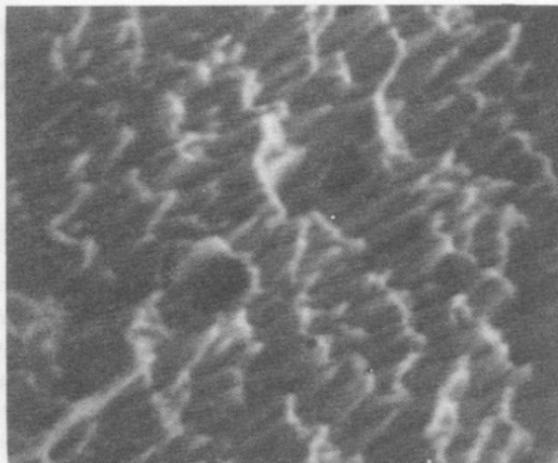


Fig. 3 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície de CdS após gravação por ataque químico.

atômica dos elementos com a profundidade da junção CdS-Cu<sub>2</sub>S está apresentado na Fig. 4. As concentrações de cobre e enxofre se mantêm quase constantes até a profundidade de ~ 1000 Å. A concentração do oxigênio é maior na superfície e decresce lentamente com a profundidade. Encontra-se uma

pequena quantidade de Cd próxima a superfície, tornando-se negligenciável no interior. O teor de cloro na amostra é negligenciável.

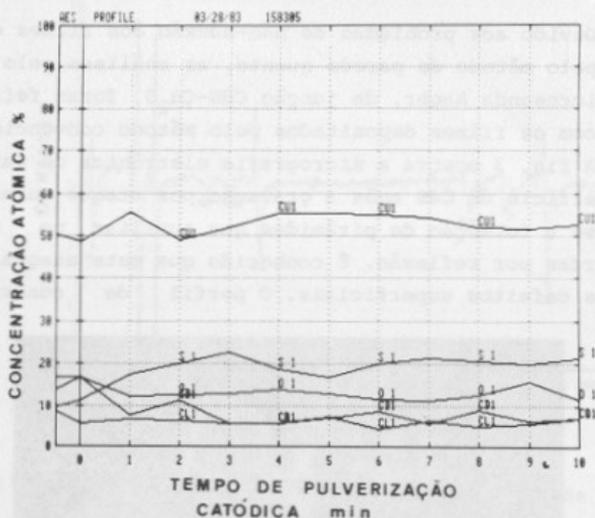


Fig. 4 - Perfil de concentração da junção de CdS - Cu<sub>2</sub>S.

A continuação da gravação da amostra com pulverização catódica revelou que a junção entre Cu<sub>2</sub>S e CdS era formada numa profundidade de  $\sim 3000 \text{ \AA}$ . Os íons de Ar<sup>+</sup>, incidindo obliquamente, gravam os topos das pirâmides mais rapidamente que os lados. Conseqüentemente, a camada inferior de CdS está quase totalmente descoberta no topo (Figura 5, ponto 1), enquanto ainda se verifica uma quantidade de Cu<sub>2</sub>S na região lateral da pirâmide (ponto 2).

O tratamento com plasma de hidrogênio e aquecimento no ar melhoram a eficiência de conversão fotovoltaica. Esta etapa resulta numa redistribuição do cobre como demonstrado na fig. 6. Primeiro ocorre o enriquecimento do teor de Cu próximo à superfície durante o processo de tratamento pelo plasma do hidrogênio. Isto ajuda no estabelecimento do desejado composto chalcocita. Durante o aquecimento no ar o excedente de cobre é oxidado. O composto formado, Cu<sub>2</sub>O, atua

como camada de janela para a junção p-n entre  $\text{Cu}_2\text{S}$  -  $\text{CdS}$ .

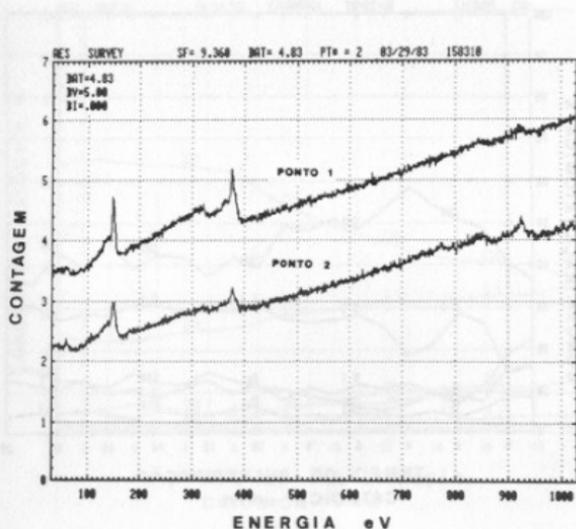


Fig. 5 - Espectroscopia de Eletrons Auger da junção  $\text{CdS-Cu}_2\text{S}$

Acredita-se, também, na possibilidade da difusão do cobre resultar numa camada compensada intrínseca de  $\text{CdS}$ , formando desta maneira uma junção n-i-n.

O método de mergulho não parece ser muito eficiente na troca de um átomo de  $\text{Zn}$  por dois de  $\text{Cu}$  (Fig. 7). Isto provavelmente se deve à menor reatividade do  $\text{Zn}$  que do  $\text{Cd}$ . Foi observada a formação da junção numa profundidade menor e foi constatada variação menor nos perfis de concentração após o tratamento em plasma e aquecimento no ar.

#### 4 - CONCLUSÕES

(i) Os problemas de descolamento das camadas de  $\text{CdS}$  e  $(\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x})\text{S}$  dos substratos metalizados com  $\text{Cr-Ag}$  estavam sendo provocados devido à contaminação pelo cloro do ambiente

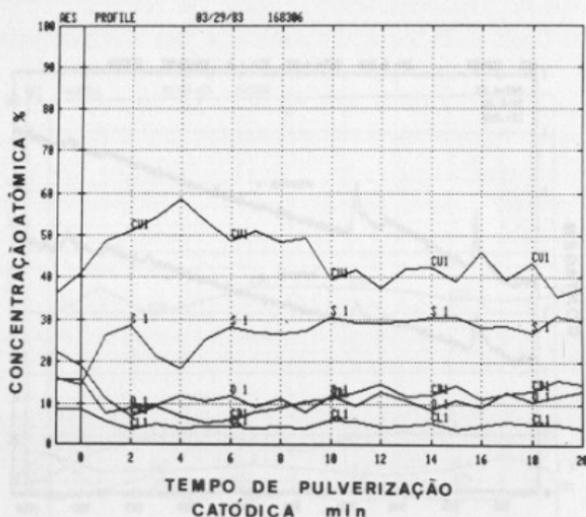


Fig. 6 - Perfil de concentração com a profundidade da camada de  $Cu_xS$  após tratamento com plasma de hidrogênio e aquecimento no ar.

próximo ao mar e pelas espécies evaporadas durante a desgasificação do material evaporante e pela presença de partículas ejetadas juntamente com o vapor de  $CdS$ . Estes problemas foram eliminados tomando-se as seguintes precauções: exposição mínima à atmosfera dos substratos metalizados durante o transporte para o sistema de deposição de  $CdS$  e  $(Cd_xZn_{1-x})S$ , colocação de um anteparo entre as fontes de evaporação e substratos durante a desgasificação do material evaporante e uso de fontes de eletrografite com filtro de partículas num sistema possuindo bombas de vácuo com altas velocidades de bombeamento.

(ii) Preparou-se superfícies rugosas na forma de pirâmides com ataque químico de  $H_2O: HCl (1:1)$ , para reduzir-se as perdas por reflexão de luz. O processo de mergulho resulta na

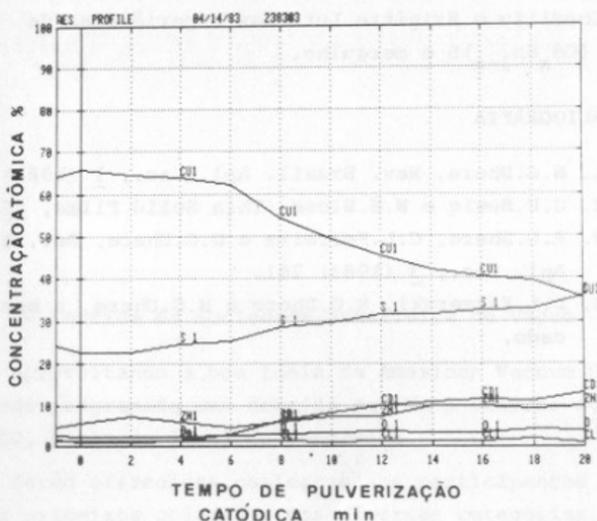


Fig. 7 - Perfil de concentração com a profundidade da camada de  $Cu_xS$  numa amostra de  $(Cd_xZn_{1-x})S$ .

troca de  $Cd^{++}$  por  $Cu^+$ , formando o composto  $Cu_2S$  numa profundidade de  $\sim 3000 \text{ \AA}$ . O tratamento com plasma de hidrogênio e aquecimento no ar resulta no enriquecimento da superfície com cobre e posterior formação de óxido de cobre. Ocorre, ainda, provavelmente, a formação de uma junção p-i-n. O Zn, no composto  $(Cd_{0,8}Zn_{0,2})S$ , participa na troca com o Cu com menor reatividade que o Cd, havendo uma menor penetração. O tratamento posterior também não parece provocar a redistribuição e oxidação do Cu com o mesmo grau.

##### 5 - 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, e apoiado pelos programas de colaboração através do CNPq com KFA e OEA.

Os autores agradecem o auxílio dos pesquisadores Gerardo Gordillo e Brigitte Lutz nas experiências de deposição de  $(Cd_xZn_{1-x})S$  e mergulho.

## 6 - BIBLIOGRAFIA

1. N.G.Dhere, Rev. Brasil. Apl. Vac., 1 (1981) 109.
2. G.H.Hewig e W.H.Bloss, Thin Solid Films, 45(1977)1.
3. R.G.Dhere, C.L.Ferreira e N.G.Dhere, Rev. Brasil. Apl. Vac., 3 (1983) 201.
4. L.L.Kazmerski, R.G.Dhere e N.G.Dhere, a ser publicado.