

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE CdSe/
SnO₂:F PARA A UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES FOTOELE-
TROQUÍMICAS

J.R. Moro, F. Decker e M.C.A. Fantini

Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP

C.P. 6165, Campinas, S.P.

Filmes finos de CdSe foram galvanostaticamente eletrodepositados sobre filmes de SnO₂:F obtidos por "spray" sobre substratos de vidro comercial. Investigamos as propriedades óticas e fotoeletroquímicas deste sistema CdSe/SnO₂:F/vidro como função da espessura do filme de SnO₂:F. Medidas de refletância ($\lambda = 632,8\text{nm}$), absorptância espectral ($350\text{nm} < \lambda < 850\text{nm}$) e curvas I x V com iluminação foram utilizadas para caracterizar as amostras. Foi analisado também o efeito de recozimentos em ar, em atmosfera inerte de nitrogênio e ataque fotoquímico sobre as propriedades das amostras.

CdSe, SnO₂:F, células solares fotoeletroquímicas.

1. INTRODUÇÃO

Um dos dispositivos mais promissores para a conversão fotoeletroquímica da energia solar é composto por um semicondutor absorvedor de radiação solar sobre um material condutor transparente na mesma faixa de comprimento de onda, tudo imerso num eletrólito líquido. Neste tipo de sistema se utiliza retro-iluminação, de tal forma que as perdas por absorção do eletrólito são minimizadas. Até onde nós conhecemos da literatura, muito pouco trabalho experimental foi feito com o objetivo de produzir células solares eficientes usando a configuração acima mencionada (1).

Nosso trabalho consistiu na preparação e caracterização de um sistema fotoeletroquímico constituído por CdSe/SnO₂:F/vidro. Foi escolhido a deposição por "spray" para preparar os filmes de SnO₂:F e a eletrodeposição para crescer os filmes de CdSe, porque ambos os métodos são ba-

ratos, simples e de fácil transporte para a escala industrial.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Sobre substratos de vidro comercial (Providro, Brasil) de 1 mm de espessura nós vaporizamos uma solução de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ diluída a 0,2 M em etanol. O flúor foi introduzido como dopante na forma de NH_4F , com proporção atômica F:Sn igual a 5%. O aparato experimental está descrito na referência (2). O gás portador utilizado foi nitrogênio a um fluxo de 7 l min^{-1} . O fluxo de solução permaneceu entre 1,5 e $2,0 \text{ ml min}^{-1}$ e a temperatura do substrato foi controlada em $(320 \pm 5)^\circ\text{C}$. Foram crescidas dez amostras diferentes em espessura de $\text{SnO}_2:\text{F}$, variando para isto o volume de solução depositada entre 4 ml e 13 ml. A transmitância dos filmes foi medida entre 350 nm e 850 nm num espectrofotômetro de duplo feixe Bausch & Lomb Spectronic 2000. A resistência de folha dos filmes foi determinada num equipamento convencional de medida por 4 pontas. A espessura dos filmes foi medida num microscópio interferométrico.

Os filmes de CdSe foram galvanostaticamente eletrodepositados numa solução contendo sulfeto de selênio mais nitrilo-tri-acetato de cádmio à temperatura ambiente (3). A densidade de corrente utilizada foi $0,3 \text{ mA cm}^{-2}$ e o tempo total de eletrodeposição foi 1 hora. A área das amostras variou entre $1,6 \text{ cm}^2$ e $1,8 \text{ cm}^2$. O contato elétrico sobre os filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$ foi feito com cola de prata.

A absorvância óptica das amostras de CdSe/ $\text{SnO}_2:\text{F}$ foi medida no mesmo espectrofotômetro utilizado para caracterizar os filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$. Medidas de transmitância, utilizando como fonte de luz um laser de He-Ne (lmw), foram feitas com o objetivo de detetar variações na espessura dos filmes de CdSe ao longo da direção vertical. Também foram feitas medidas de refletância a incidência quase normal, usando o mesmo laser acima mencionado ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$), para verificar as propriedades anti-refletores do filme de $\text{SnO}_2:\text{F}$ no sistema estudado. Um radiômetro (International Light IL 700) conectado a um registrador x-y (HP modelo 7046 B) foi utilizado para registrar a intensidade de luz refletida ou transmitida pelas amostras.

Três amostras foram aquecidas num forno, previamente evacuado, com um fluxo de nitrogênio. As temperaturas de recozimento e os tempos foram, respectivamente: $400^\circ\text{C} - 15 \text{ min}$, $400^\circ\text{C} - 25 \text{ min}$ e $450^\circ\text{C} - 25 \text{ min}$. Foi também efetuado o aquecimento em ar de amostras previamente aquecidas em atmosfera de nitrogênio ou não aquecidas a temperaturas de 480°C , 520°C e 550°C por 30 minutos. As mudanças nas propriedades óti-

cas e fotoeletroquímicas devido aos vários processos de recozimento foram controladas por medidas de absorvância espectral e de curvas I x V com iluminação.

As medidas de foto-resposta foram obtidas com um potenciostato (EG&G - PAR, modelo 173) e um gerador de rampa (EG&G - PAR, modelo 175), utilizando fios de platina como eletrodos de referência e contra. Uma solução aquosa contendo 2/2/2M de $\text{Na}_2\text{S}/\text{S}/\text{NaOH}$ foi utilizada como eletrólito e a iluminação via substrato de vidro foi feita com uma lâmpada de filamento de tungstênio (80 mWcm^{-2}). Algumas amostras foram submetidas a um tratamento fotoquímico numa solução diluída de HNO_3/HCl por 2 segundos.

3. RESULTADOS

3.1 Filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$

A transmitância na região do visível das dez amostras de $\text{SnO}_2:\text{F}$ diferentes em espessura ficou numa faixa entre 70% e 80%. O vidro comercial utilizado como substrato transmite entre 85% e 90% da luz incidente e possui um pequeno pico de absorção em 380 nm.

A resistência de folha dos filmes variou entre $100 \Omega/\square$ e $200 \Omega/\square$. A espessura ficou entre 160 nm e 520 nm; os valores obtidos vêm mostrados na Tabela I.

3.2 Filmes de $\text{SnO}_2:\text{F} + \text{CdSe}$

A figura 1 mostra as medidas de absorvância de uma amostra de $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdSe}$ submetida a diversos tipos de tratamento.

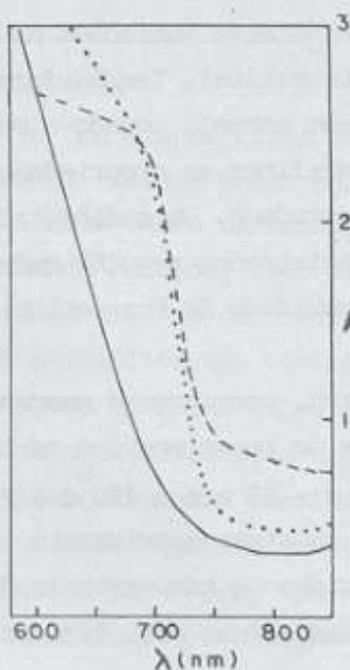


Figura 1: Absorvância (A) contra comprimento de onda (λ) da amostra 16 C, assim que crescida:—; aquecida a 450°C min em N_2 :... e aquecida a 520°C - 30 min em ar mais ataque fotoquímico: - - - .

Como podemos constatar o aquecimento em N_2 ou ar promove um aumento na absorção da amostra e desloca o comprimento de onda correspondente à energia da banda proibida para valores de λ maiores. Podemos observar também que ambos os tratamentos térmicos favoreceram a aderência dos filmes eletrodepositados. Na Tabela I nós apresentamos as medidas de transmitância e refletância das amostras para $\lambda = 632,8$ nm e o cálculo correspondente da absortância.

Tabela I

Espessura dos filmes de $SnO_2:F(t)$, transmitância (T), refletância (R) e absortância ($A = 1-T-R$) em $\lambda = 632,8$ nm dos filmes de $SnO_2:F/CdSe$.

Amostras

	13C	14C	15C	16C	17C	18C	19C	20C	21C	22C
t (nm)	164	191	246	273	300	328	355	410	464	519
t (%)	4,7	1,3	1,7	0,8	0,8	1,6	2,6	1,7	1,2	1,9
R (%)	9,4	6,3	4,1	5,6	6,3	6,3	4,7	5,6	5,0	5,3
A (%)	85,9	92,4	94,2	93,6	92,9	92,1	92,7	92,7	93,8	92,8

Para o nosso sistema vidro/ $SnO_2:F/CdSe$ as condições de camada antirefletora são (4):

$$n_2^2 = n_1 n_3 \quad (1)$$

$$n_2 t = (2m-1) \frac{\lambda}{4} \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

onde n_1 , n_2 e n_3 são, respectivamente, os índices de refração do vidro, $SnO_2:F$ e $CdSe$; t é a espessura do filme de $SnO_2:F$ e λ o comprimento de onda. Sabendo que $n_1 = 1,5$; $n_2 = 2,0$; $n_3 = 2,6$ e $\lambda = 632,8$ nm, temos que a primeira condição é satisfeita, enquanto que a segunda é satisfeita para valores de t , que são: 79,1 nm ($m=1$); 237,3 nm ($m=2$); 395,5 nm ($m=3$); 553,7 nm ($m=4$) e assim por diante. Como podemos verificar dos resultados apresentados na Tabela I, o melhor valor de absortância obtido foi para a amostra 15 C, cuja espessura do filme de $SnO_2:F$ é de 246 nm, que corresponderia ao valor de t calculado para $m=2$. Outro valor de máximo de absortância era esperado para a amostra 20 C, entretanto não foi verificado, possivelmente devido a inhomogeneidades localizadas na amostra ou flutuações na intensidade do laser.

Variações na espessura do filme de $CdSe$ ao longo da direção ver-

tical foram investigadas por medidas de transmitância utilizando um laser como fonte de luz focalizada e também por medidas de espessura com um sistema de Talystep. Valores mínimo e máximo da espessura dos filmes de CdSe obtidos foram, respectivamente: 1,4 μm e 2,0 μm para a amostra 14 C e 1,2 μm e 1,9 μm para a amostra 19 C. Cálculos baseados na carga eletrodepositada assumindo uma eficiência faradaica de 1 deram como espessura média para todas as amostras valores entre 1,5 μm e 1,8 μm . Em particular, para as amostras 14 C e 19 C obtivemos, respectivamente: 1.65 μm e 1.69 μm .

Na Tabela II nós apresentamos os resultados das medidas de foto-resposta onde I_{sc} é a corrente de curto-circuito e V_{oc} é a tensão de circuito aberto. Para todas as amostras a área iluminada foi de 1,5 cm^2 e o fator de forma obtido foi 0,25. A velocidade de varredura utilizada nas medidas foi de 10 mVs^{-1} .

Tabela II

Resultado das medidas de foto-resposta I_{sc} (mA) e V_{oc} (V)

Amostra	Sem aquec.		Aquec. N_2		Aquec. ar		Tn. Fotoq.	
	I_{sc}	V_{oc}	I_{sc}	V_{oc}	I_{sc}	V_{oc}	I_{sc}	V_{oc}
13C(a)	-	-	-	-	1,10	0,40	0,99	0,40
16C(b)	0,23	0,23	0,25	0,20	1,88	0,50	1,40	0,33
17C(c)	0,16	0,25	-	-	1,60	0,48	1,61	0,48
20C(d)	-	-	0,34	0,33	-	-	-	-
22C(e)	0,70	0,25	0,13	0,15	3,00	0,48	2,05	0,30

(a) Aquecida em ar: $T = 550^\circ\text{C}$ por 30 min.

(b) Em N_2 : $T = 400^\circ\text{C}$ por 25 min.. Em ar: $T = 520^\circ\text{C}$ por 30 min..

(c) Em ar: $T = 480^\circ\text{C}$ por 30 min..

(d) Em N_2 : $T = 450^\circ\text{C}$ por 25 min..

(e) Em N_2 : $T = 400^\circ\text{C}$ por 15 min.. Em ar: $T = 520^\circ\text{C}$ por 30 min..

Como podemos verificar dos resultados apresentados na Tabela II o aquecimento das amostras em nitrogênio e o ataque fotoquímico foram ineficientes no aumento da foto-resposta das células. Por outro lado, o aquecimento em ar aumentou I_{sc} e V_{oc} , mas o fator de forma permaneceu baixo e inalterado.

Nas nossas experiências algumas amostras virgens e aquecidas em nitrogênio apresentaram curvas $I \times V$ com resultados diferentes quando a direção do potencial era revertido. Depois de várias voltametrias cíclicas entre + 50 mV e - 550 mV observamos uma mudança sistemática nas

curvas $I \times V$, de tal forma a coincidirem as curvas com varredura direta e reserva. Para as amostras aquecidas com ar este tipo de comportamento anômalo não foi observado.

4. DISCUSSÃO

A baixa eficiência de foto-resposta apresentada pelas nossas amostras pode ser atribuída a causas diferentes. Primeiro, a existência de uma alta resistência série no sistema $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdSe}$ e segundo a uma alta concentração de defeitos em nossos filmes de CdSe eletrodepositados. Embora o aquecimento em ar tenha aumentado a absorptância das amostras não verificamos um aumento significativo na eficiência de conversão foto-eletroquímica, o que reforça as hipóteses acima levantadas.

Um outro ponto importante que deve ser levantado é sobre a qualidade do semicondutor transparente utilizado. Experiências preliminares realizadas em nossos laboratórios mostraram que filmes de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ com resistência de folha dez vezes menor que a de nossas amostras possuem curvas $I \times V$ similares às obtidas no presente estudo. Aparentemente, a resistividade de folha do filme de base influencia a homogeneidade do filme de CdSe eletrodepositado, mas não pode ser o único fator responsável pela baixa eficiência obtida.

5. CONCLUSÕES

Nós mostramos neste trabalho que é possível eletrodepositar filmes finos de CdSe sobre semicondutores transparentes com resistividade em torno de $10^{-3} \Omega \text{ cm}$, tal qual nossos filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$. A propriedade anti-refletora dos filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$ no sistema vidro/ $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdSe}$ foi demonstrada para um comprimento de onda.

O estudo das propriedades fotoeletroquímicas deste sistema prosseguirá através da determinação da resistência série envolvida no processo e da concentração de portadores nos filmes de CdSe . O problema da resistência série pode ser minimizado pela utilização de filmes transparentes com resistividade de ordem de $10^{-4} \Omega \text{ cm}$. Por outro lado, pretendemos melhorar a qualidade do filme de CdSe através de um controle da sua dopagem e da densidade de seus centros de recombinação.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Grupo de Conversão Fotovoltáica do IFGW da UNICAMP pela utilização do equipamento de "spray". Também agradecemos ao Prof. Marco-Aurélio di Paoli pelo uso do espectrofotômetro e aos laboratórios

de Óptica (IFGW), LED - UNICAMP e CPqD - Telebrás pelas medidas de espessura. A FINEP e CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- (1) M.A. Russak and J. Reichman, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 2029.
- (2) I. Chambouleyron, C. Constantino, M. Fantini and M. Farias, *Solar En. Mater.*, 9 (1983) 127.
- (3) M. Cocivera, A Darkowski and B. Love, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 2514.
- (4) J.T. Cox and G. Hass in *Physics of Thin Films*, ed. by G. Hass and R.E. Thun, New York, Academic Press, vol 2. (1968), p. 239.