

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE FILMES FINOS DE CdSe CRES-
CIDOS POR VIA ELETROQUÍMICA.

F. Decker, J.R. Moro e J.L.S. Ferreira.

Instituto de Física, UNICAMP, Campinas, S.P. e,

M. Vanzi*.

PNUD BRA 82/032-UIT, CPqD - Telebrás, Campinas, S.P.

Foi estudado o crescimento eletroquímico de fil-
mes de CdSe usados para células solares. Observamos
por microscopia a nucleação do filme e seu processo
de espessamento. Analisamos por catodo-luminescência
filmes de CdSe envelhecidos sob iluminação em célu-
las fotoeletroquímicas.

SEM, filmes finos, catodo-luminescência.

1. INTRODUÇÃO

Os filmes finos de materiais semicondutores encontram hoje numero-
sas aplicações na área de dispositivos eletrônicos. Em particular são
muito usados em células solares devido a possibilidade de se obter gran-
des superfícies ativas com pouco material. De fato, para semicondutores
de gap direto, é suficiente um filme de espessura de alguns microns pa-
ra fabricar uma célula solar eficiente. No nosso laboratório fabrica-
mos células solares fotoeletroquímicas com eficiência superior a 5%
usando como semicondutor o CdSe ou a liga ternária $CdSe_xTe_{1-x}$. Uma célu-
la fotoeletroquímica é similar a uma célula de barreira Schottky, onde
no lugar do metal - é usado um eletrólito de alta condutividade para
formar a junção retificadora com o semicondutor. Os filmes em questão
são crescidos por via eletroquímica a partir de soluções aquosas. Fil-
mes do mesmo tipo já foram observados com o microscópio eletrônico por
outros autores (1, 2). Entretanto, nunca foi estudado por microscopia o
processo de crescimento dos filmes semicondutores eletrodepositados.
Consequentemente o nosso trabalho foi dedicado à observação e à análise
dos mecanismos de crescimento destes filmes, em particular dos processos

*Endereço atual: TELETTRA, v. Capodilucca 21, Bologna, Itália.

de nucleação, de coalescência e de espessamento. Estudamos também a origem da rugosidade dos filmes e seu processo de envelhecimento após o uso em células fotoeletroquímicas iluminadas. Utilizamos a técnica de catodo-luminescência para a análise dos filmes de CdSe usados em células solares.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Dois foram os banhos usados para eletrodepositar os filmes de CdSe. O primeiro é uma solução ácida contendo 1M H_2SO_4 , 0,2M $CdSO_4$ e 0,03M SeO_2 (3). Substituindo parte do SeO_2 por TeO_2 neste banho é possível eletrodepositar a liga $CdSe_xTe_{1-x}$ (1). O segundo é uma solução alcalina (pH 9) contendo 0,1M Nitrilotriacetato de Cd, 0,75M Na_2SO_3 e 0,05M Se, que é dissolvido na forma de $SeSO_3^{2-}$ (4). Neste banho o Te não é solúvel, fato que impede a deposição da liga $CdSe_xTe_{1-x}$. Como substratos foram usados cristais de Si monocristalino opticamente polidos, com uma camada fina superficial de Ti evaporado (para microscopia), ou chapas de Ti metálico (para uso em células fotoeletroquímicas). As amostras de CdSe a serem usadas em células solares foram submetidas a um tratamento térmico e a um tratamento fotoquímico, após completada a eletrodeposição (5, 6). As células fotoeletroquímicas foram constituídas por um eletrodo de filme semicondutor e um contra-eletrodo de latão, ambos imersos num eletrólito de 1M NaOH, 1M Na_2S e 1M S. As células foram iluminadas por um feixe de luz branca com intensidade de 80 mWcm^{-2} , gerado por uma lâmpada de tungstênio e filtrado por um filtro de H_2O para a atenuação da radiação infravermelha. O microscópio eletrônico de varredura usado para as análises dos filmes foi o JEOL-35 que pertence ao CPqD da Telebrás em Campinas, equipado com o acessório para a medida da radiação emitida pela amostra (catodo-luminescência). As amostras crescidas sobre substratos de Si foram clivadas imediatamente antes da análise microscópica a fim de obter uma imagem em seção do filme eletrodepositado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filmes de CdSe crescidos a partir do banho ácido foram eletrodepositados com potencial constante (-0,7V vs. SCE), o que implica numa densidade de corrente de aproximadamente 9 mAcm^{-2} . Os filmes crescidos a partir do banho alcalino foram eletrodepositados com corrente constante ($0,3 \text{ mAcm}^{-2}$), o que resulta num potencial quase constante em volta

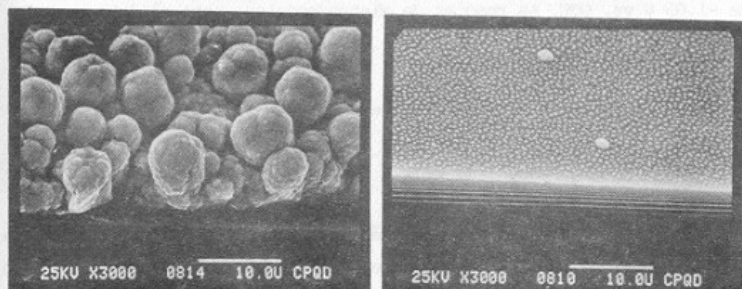


Figura 1: Microfotografias de filmes de CdSe eletrodepositados sobre Si a partir do banho ácido. 810: após 0.2 Ccm^{-2} . 814: após 8 Ccm^{-2} .

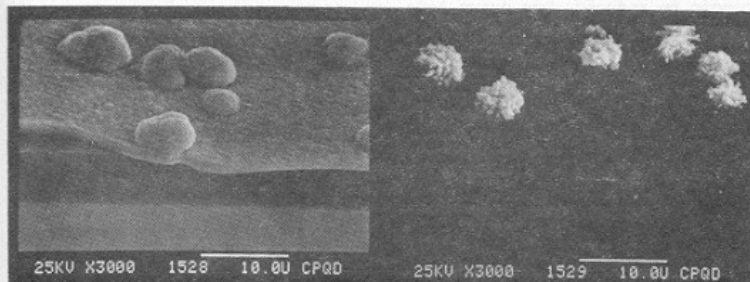


Figura 2: Microfotografias de filmes de CdSe eletrodepositados sobre Si a partir do banho alcalino. 1528: após 2.2 Ccm^{-2} . 1529: após 0.07 Ccm^{-2} .

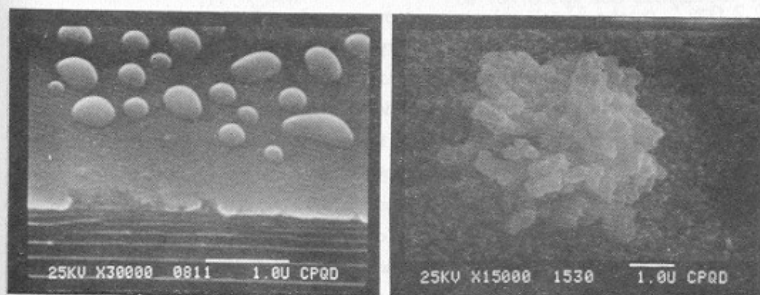
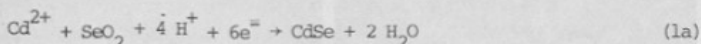
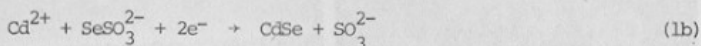


Figura 3: Microfotografia de filmes de CdSe eletrodepositado. 811: detalhe da Fig. 1 (810). 1530: detalhe da Fig. 2 (1529).

de -1.05 V vs. SCE. As reações de eletrodeposição para os dois banhos são (2, 4):



e



respectivamente. Notamos que a reação (1a) necessita de 6 elétrons para cada molécula de CdSe, enquanto a reação (1b) só requer 2 elétrons, o que implica que filmes depositados com a mesma densidade de carga nos dois banhos terão diferentes espessuras. A desigualdade nas densidades de correntes usadas para os dois banhos é devida principalmente à presença do complexante do Cd^{2+} no banho alcalino, o que dificulta sua reação de redução. Por outro lado, se usarmos no banho ácido potenciais e densidades de corrente menores, obteríamos a codeposição de Se atômico junto ao CdSe, o que prejudica as propriedades do material semicondutor. A morfologia dos filmes eletrodepositados, nos instantes iniciais e finais do seu crescimento, está mostrada nas microfotografias das Fig. 1, 2 e 3. Observamos que o banho ácido produz filmes de grande rugosidade superficial com estruturas do tipo "couve-flor". O banho alcalino produz filmes mais uniformes, embora com a presença de caroços isolados. A nucleação dos filmes se dá por ilhas, que têm a forma de gotículas esféricas no banho ácido e de flocos no banho alcalino. Alguns dos núcleos crescem bem mais do que os outros e apresentam estruturas de tipo cristalino. Foi observado também que o recobrimento do substrato é total só a partir de uma carga de 0.6 Ccm^{-2} (banho ácido) e de 0.2 Ccm^{-2} (banho alcalino), o que corresponde a uma espessura teórica média de $0.34 \mu\text{m}$ nos dois casos. É importante que todo o substrato seja recoberto para que não haja curto circuito na célula solar, embora seja altamente provável que o substrato de Ti produza uma película isolante de TiO_2 , nas regiões expostas ("pin holes"), quando em contato com o eletrólito usado nas células fotoeletroquímicas. Os filmes usados nestas células, entretanto, tem a espessura de alguns microns. Na Fig. 4 são mostradas as curvas características de duas células fotoeletroquímicas obtidas com estes filmes, um sendo depositado a partir do banho ácido (espessura $5 \mu\text{m}$, eficiência 4%) e outro a partir do banho alcalino (espessura $2 \mu\text{m}$, eficiência 6%). Estas curvas são bastante similares, apesar da diferente morfologia e espessura dos filmes. É bom lembrar que isso é devido em parte à natureza da junção com o eletrólito. O eletrólito

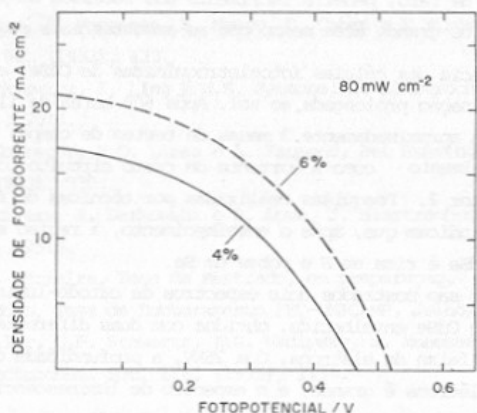


Figura 4: Curvas características de células fotoeletroquímicas de filmes finos de CdSe. Curva contínua: CdSe-banho ácido. Curva tracejada: CdSe-banho alcalino. Filmes recozidos e tratados fotoquimicamente.

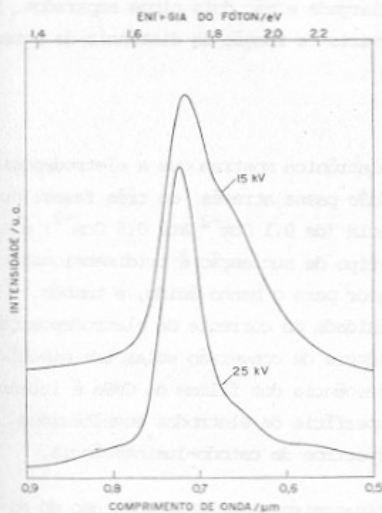


Figura 5: Espectros de catodoluminescência de CdSe (banho ácido), envelhecido durante 700 horas sob iluminação de 115 mW cm^{-2} . 15KV e 25KV: tensões de aceleração do feixe de elétrons.

lito líquido, de fato, penetra facilmente nos recessos do filme e oferece um contato de grande área mesmo com as amostras mais rugosas.

A eficiência das células fotoeletroquímicas de CdSe, entretanto, decai após iluminação prolongada ao sol. Após 600 horas de iluminação (correspondentes a aproximadamente 3 meses de testes de campo) tanto o fator de preenchimento como a corrente de curto circuito podem decair até por um fator 2. Pesquisas realizadas por técnicas de física de superfície (7) indicam que, após o envelhecimento, a região superficial do filme de CdSe é rica em S e pobre em Se.

Na Fig. 5 são mostrados dois espectros de catodo-luminescência de uma amostra de CdSe envelhecida, obtidos com duas diferentes tensões de aceleração do feixe de elétrons. Com 25KV, a profundidade de penetração do feixe de elétrons é grande, e o espectro de luminescência da amostra é idêntico àquele de uma amostra cristalina de CdSe, com um máximo agudo em 1.7eV. Já com 15KV, o pico aparece alargado do lado das energias maiores. Este fato, associado à menor penetração do feixe de 15KV, indica a presença na camada mais superficial da amostra de um filme com as propriedades de um semicondutor de gap mais largo do que o CdSe. Este filme pode ser identificado como CdS_xSe_{1-x} , sabendo-se que a substituição do Se por S alarga o gap do CdSe. O parâmetro de estequiometria x desta liga, entretanto, não pode ser determinado, uma vez que o espectro com 15KV apresenta uma banda alargada e não dois picos separados. É também provável que o parâmetro x varie em função da distância da interface.

4. CONCLUSÕES

As análises por microscopia eletrônica mostram que a eletrodeposição dos filmes semicondutores de CdSe passa através de três fases: nucleação (até 0.1 Ccm^{-2}), coalescência (de 0.1 Ccm^{-2} até 0.6 Ccm^{-2}) e espessamento (acima de 0.6 Ccm^{-2}). O tipo de nucleação é tridimensional. A rugosidade final dos filmes é maior para o banho ácido, e também é tanto maior quanto maior for a densidade de corrente de eletrodeposição. Os filmes que apresentam boa eficiência de conversão solar tem espessura entre $2 \mu\text{m}$ e $5 \mu\text{m}$. A catodo-luminescência dos filmes de CdSe é intensa. A troca atômica entre Se e S na superfície de eletrodos envelhecidos foi confirmada pela análise dos espectros de catodo-luminescência.

Agradecemos à FINEP pelo suporte financeiro, e ao CPqD pelo uso do microscópio eletrônico.

REFERÊNCIAS

1. G. Hodes, J. Manassen, S. Neagu, D. Cahen e Y. Mirovsky. *Thin Solid Films* 90, (1982), 433.
2. M. Tomkiewicz, I. Ling e W.S. Parsons: *J. Electrochem. Soc.* 129, (1982), 2016.
3. H.V. Gobrecht, H.D. Liess e A. Tausend, *Ber Bunsenges. Phys. Chem.* 67, (1963), 930.
4. M. Cocivera, A. Darkowshi e B. Love, *J. Electrochem. Soc.*, 131, (1984), 2514.
5. N.V.G. Ferreira, Tese de Mestrado, em preparação.
6. J.R. Moro, Tese de Doutorado FEC-UNICAMP, Julho/86.
7. A. Heller, G.P. Schwartz, R.G. Vadimsky, S. Meneses e B. Miller., *J. Electrochem. Soc.* 125, (1978), 1156.