

## Preparação e Estudo de Filmes Finos de CdS Dopados com In

Neelkanth G. Dhere, Helio R. Moutinho e  
Ramesh G. Dhere

Instituto Militar de Engenharia - IME  
Seção de Eng. e Ciência dos Materiais  
Praça General Tibúrcio, 80 - Urca  
CEP 22290 - Rio de Janeiro - RJ

Filmes finos de CdS, com e sem dopagem de In, foram depositados pelo método de parede quente. Os filmes não dopados apresentaram grãos grandes com facetas, textura cristalina (00.1) e alta resistividade. Os filmes dopados apresentaram uma redução da resistividade de várias ordens de grandeza. Os filmes com baixa dopagem apresentaram tamanhos de grão menores e perda de textura, enquanto os com maior dopagem apresentaram uma mudança no formato dos grãos e texturas cristalinas (10.0) e (11.0).

CdS , Dopagem com In , Células Solares

### 1. INTRODUÇÃO

Com a procura crescente por fontes de energia alternativa que venham, dentro de um prazo de tempo razoavelmente curto, substituir pelo menos uma parcela da energia gerada pelos combustíveis fósseis, a pesquisa sobre células solares fotovoltaicas vem tendo a cada dia que passa um destaque maior (1).

Dentre os vários tipos de células solares existentes, as de filmes finos apresentam boas perspectivas de se tornarem economicamente viáveis, devido principalmente ao baixo consumo de energia e à pequena quantidade de matéria-prima para a sua produção (2).

O CdS, apesar de não participar ativamente na conversão fotovoltaica, devido ao elevado valor de sua banda proibida, é um ótimo material para ser usado como semiconductor tipo-n em células solares. Células utilizando filmes finos de CdS, obtidos principalmente pela técnica de evaporação térmica, juntamente com semicondutores tipo-p, tais como: Cu, S, InP, CuInSe<sub>2</sub> e CdTe, estão sendo

bastante estudadas (3,4,5,6,7).

Filmes finos de CdS depositados a temperaturas superiores a 300 °C apresentam morfologia, cristalinidade e mobilidade dos portadores adequadas para células solares, além de serem bem compactos. Entretanto, a sua resistividade é muito alta, devido à boa estequiometria, o que implica diretamente numa menor corrente produzida pela célula solar. A dopagem desses filmes com In pode resolver este problema (8,9).

O objetivo do trabalho é a deposição de filmes finos de CdS dopados com In, através da coevaporação desse elemento durante a evaporação de CdS, e o estudo e comparação da morfologia, da estrutura cristalina e das propriedades elétricas desses filmes com filmes não dopados depositados sob as mesmas condições.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O método escolhido para a deposição dos filmes de CdS foi o de parede quente, cujas principais vantagens são: economia de material, manutenção mais fácil das pressões de vapor dos elementos evaporantes e melhor uniformidade da camada depositada (10,11). O método consiste na utilização de uma parede aquecida externamente que fica situada entre a máscara que contém os substratos e o anteparo ("shutter") do cadinho utilizado para evaporação de CdS. Durante a deposição o fluxo de vapor fica aprisionado na região interna à parede, que deve estar aquecida uniformemente a uma temperatura razoavelmente acima da dos substratos, resultando em uma deposição uniforme sobre os mesmos e sem a necessidade de uma fonte adicional de enxofre, necessária normalmente devido à alta pressão de vapor deste elemento (12). É importante ressaltar que a utilização de uma fonte de evaporação a menos torna a configuração do conjunto de deposição mais simples.

Para a evaporação de CdS utilizou-se um cadinho de grafite com pureza de grau eletrônico aquecido externamente por um aquecedor confeccionado com o mesmo tipo de material. A vantagem da utilização do grafite é que ele não reage com o CdS, como acontece quando utiliza-se fontes metálicas (11,13). A temperatura do cadinho foi medida através de um termopar de platina - platina e ródio, que ficava em contato com a sua parte inferior.

O CdS utilizado para evaporação foi da General Electric, na forma de pó, com teor de impurezas metálicas de  $6,1 \cdot 10^{-4}$  % e de sulfatos e cloretos de  $6,5 \cdot 10^{-2}$  %. Esse material tem uma taxa de evaporação superior a do CdS monocristalino e apresenta o problema de "spattering" - ejeção de partículas juntamente com o vapor (11), que foi reduzido pela utilização de um filtro e de lâ, ambos de quartzo, na saída do cadinho.

Para a evaporação de In utilizou-se uma barquinha de molibdênio, da Balzers, aquecida diretamente pela passagem de corrente elétrica. O In utilizado para evaporação foi da Balzers e possuía pureza de 99,9995. A barquinha foi colocada dentro da parede quente e acima do anteparo do cadinho de grafite.

Os substratos utilizados foram de vidro borossilicato, apoiados sobre uma máscara de aço inoxidável, e cuja temperatura era medida através de um termopar de chromel-alumel. O aquecedor utilizado era de grafite e ficava localizado aproximadamente 2 cm acima da máscara. Um fator muito importante para a qualidade dos filmes depositados é o estado inicial da superfície dos substratos, tendo sido, por esta razão, dada uma especial atenção ao seu processo de limpeza antes de cada deposição.

A configuração do conjunto de deposição é mostrada na figura 1.

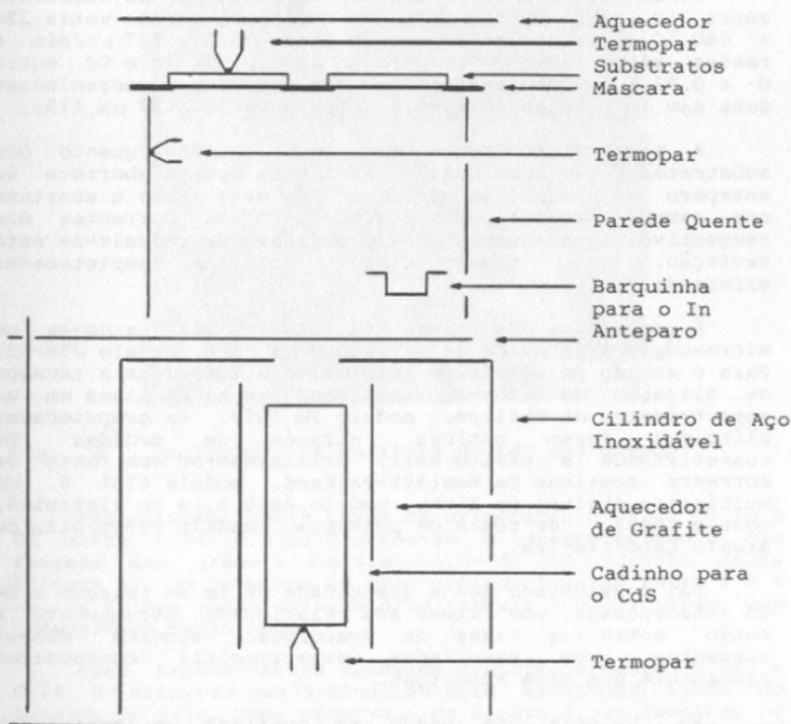


Fig. 1 - Conjunto de deposição de filmes finos de CdS dopados com In.

O sistema de vácuo utilizado era composto por uma bomba Roots apoiada por uma mecânica, que faziam o pré-vácuo na câmara de deposição, e por uma bomba criogênica, que apresenta as vantagens de um bombeamento rápido e livre de contaminação.

O aquecimento do CdS, para as deposições, era feito de uma forma gradual e bem lenta, de modo a obter-se a completa desgaseificação do material evaporante antes da abertura do anteparo. Isto diminuía os problemas de "spattering" (14) e de contaminação dos filmes.

A temperatura dos substratos não era variada após as deposições, para a realização de um recozimento de 30 minutos.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram depositados filmes com temperaturas de substrato entre 310 e 360 °C, temperaturas da parede quente entre 330 e 440 °C, taxas de deposição entre 0,3 e 0,7  $\mu\text{m}/\text{min}$  e razões entre taxas de evaporação atômica de In e Cd entre 0 e 0,93 %. Obteve-se filmes com espessuras convenientes para uso em células solares, na faixa de 15 a 37  $\mu\text{m}$  (15).

A temperatura tanto da parede quente quanto dos substratos elevava-se consideravelmente após a abertura do anteparo do cadinho de grafite. Por esta razão a abertura era sempre seguida por uma diminuição das correntes dos respectivos aquecedores, com o objetivo de reduzir-se esta variação, que, apesar disso, não era completamente eliminada.

A morfologia dos filmes foi estudada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura da JEOL, modelo JSM-U3. Para o estudo da estrutura cristalina utilizou-se a técnica de difração de raios-X, realizando-se as análises em um espectrômetro da Philips, modelo PW 1010. As propriedades elétricas foram obtidas através de medidas de resistividade e efeito Hall, utilizando-se uma fonte de corrente contínua da Hewlett-Packard, modelo 6181 B, um multímetro digital da Fluke, modelo 8860 A, e um eletroímã, modelo 79637, com fonte de potência, modelo 79538-011, do Atomic Laboratories.

Foi considerado que a quantidade de In em relação a de Cd incorporada nos filmes era relacionada diretamente à razão entre as taxas de evaporação atômica desses elementos. Os resultados experimentais concordaram plenamente com essa suposição.

Na maioria dos casos as análises de morfologia mostraram que as superfícies dos filmes eram uniformes e as análises de difração de raios-X só detectaram picos referentes à estrutura Wurtzita do CdS. É importante ressaltar que as observações quanto à textura dos filmes

são qualitativas e foram obtidas apenas da análise das intensidades dos picos obtidos nos espectros de difração.

Segundo os resultados das análises de morfologia e difração de raios-X, os filmes produzidos foram divididos em quatro grupos, de acordo com as razões entre as taxas de evaporação atômica de In e Cd.

Os filmes não dopados apresentaram grãos com facetas e tamanhos variando entre 4 e 8  $\mu\text{m}$ . A figura 2 mostra a morfologia típica de um filme de CdS não dopado. A difração de raios-X mostrou uma forte textura cristalina (00.1).

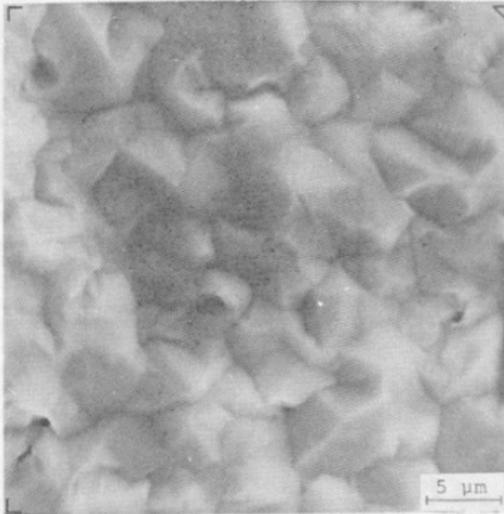


Fig. 2 - Morfologia de um filme de CdS não dopado.

Para razões entre taxas de evaporação atômica de In e Cd entre 0.04 e 0.17 % notou-se o desaparecimento das facetas dos grãos e uma diminuição do seu tamanho médio (figura 3). Os tamanhos de grão obtidos ficaram entre 2 e 6  $\mu\text{m}$ . Os filmes ainda apresentaram textura (00.1), porém, com intensidade muito menor.

Para razões entre taxas de evaporação entre 0.21 e 0.24 % notou-se uma diminuição mais acentuada ainda no tamanho de grão, como observado na figura 4. Os tamanhos de grão obtidos variaram de 1 a 3  $\mu\text{m}$ . As análises de difração não mostraram a textura cristalina (00.1) observada anteriormente. Observou-se uma tendência para textura cristalina (10.0).

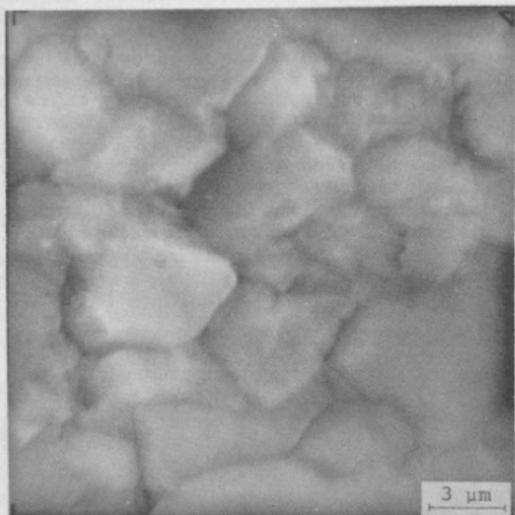


Fig. 3 - Morfologia de um filme de CdS dopado com In. Razão entre as taxas de evaporação atômica de In e Cd de 0,13 %.

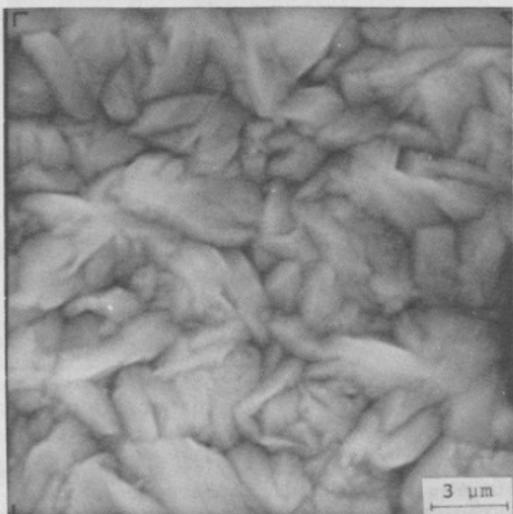


Fig. 4 - Morfologia de um filme de CdS dopado com In. Razão entre as taxas de evaporação atômica de In e Cd de 0,21 %.

Para razões entre taxas de evaporação de 0.32 a 0.93 % foi observada uma acentuada alteração na morfologia dos filmes. A antiga forma dos grãos foi substituída por uma alongada, na forma de espigas (figuras 5 e 6). Para a medida dos tamanhos de grão decidiu-se utilizar o seu comprimento e a largura máxima. Os tamanhos variaram de 0.5 a 3  $\mu\text{m}$  de largura e de 1 a 6.5  $\mu\text{m}$  de comprimento. Novamente não foi detectada textura cristalina (00.1), enquanto foram observadas fortes texturas cristalinas (10.0) e (11.0).

As análises mostraram a existência de uma relação entre a morfologia e a estrutura cristalina dos filmes. Os filmes de CdS apresentam um crescimento preferencial na direção (00.1), possuindo, normalmente, grãos colunares crescidos perpendicularmente à superfície do substrato nessa direção (16). Como observado pelas análises, com a incorporação de In os filmes começam a perder sua textura na direção (00.1), até que, para as maiores concentrações de In, a textura nessa direção é substituída por texturas cristalinas (10.0) e (11.0). Ao mesmo tempo, os grãos perdem seu aspecto colunar ao longo da espessura, com facetas, para tomar a forma alongada, como espigas paralelas à superfície. Esta última forma poderia ser relacionada à nova textura, pois, nesse caso, a maioria dos grãos possuiria a direção de crescimento preferencial (00.1) paralela à superfície do substrato.

As análises de resistividade e efeito Hall também mostraram uma grande influência da incorporação de In nas propriedades dos filmes. Os filmes não dopados apresentaram alta resistividade, de  $6,8 \cdot 10^4$  a  $3,9 \cdot 10^5$   $\Omega\text{cm}$ , não havendo possibilidades de obter-se medidas de efeito Hall e, conseqüentemente, de determinar-se os valores da mobilidade e da concentração de portadores. Essa alta resistividade se deve provavelmente à boa estequiometria dos filmes, não havendo uma grande densidade dos defeitos que são responsáveis pela dopagem do CdS, como as vacâncias de enxofre (11).

Com a introdução de In a resistividade caiu várias ordens de grandeza. Foram obtidas resistividades na faixa de  $6,5 \cdot 10^{-3}$  a  $7,4 \cdot 10^{-2}$   $\Omega\text{cm}$ , mobilidades na faixa de 14 a 75  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  e concentração de portadores na faixa de  $5,9 \cdot 10^{18}$  a  $1,6 \cdot 10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ , sendo confirmado que os filmes eram tipo-n.

A concentração de portadores não pareceu sofrer influência da variação da razão entre as taxas de evaporação de In e Cd, ou seja, da concentração de In nos filmes. Isto indica que, na maioria das vezes, a quantidade de In incorporada foi, provavelmente, bem maior que a quantidade de In que entrou na rede em posições substitucionais de átomos de Cd. O que deve ter ocorrido foi a segregação de In nos contornos de grão, como observado em outros trabalhos (11). Entretanto, os resultados foram bons, pois conseguiu-se obter filmes com resistividades várias ordens de grandeza menores e

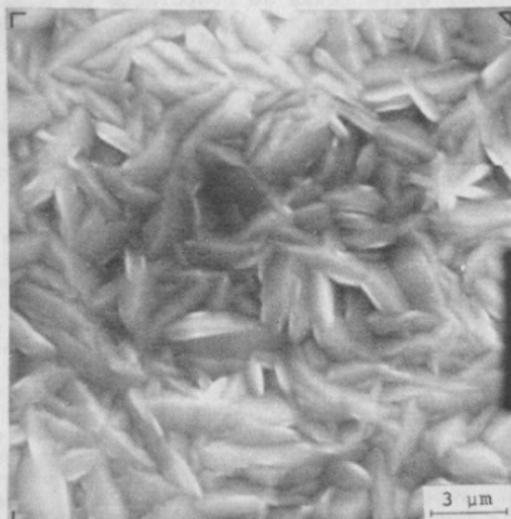


Fig. 5 - Morfologia de um filme de CdS dopado com In. Razão entre as taxas de evaporação atômica de In e Cd de 0,45 %.

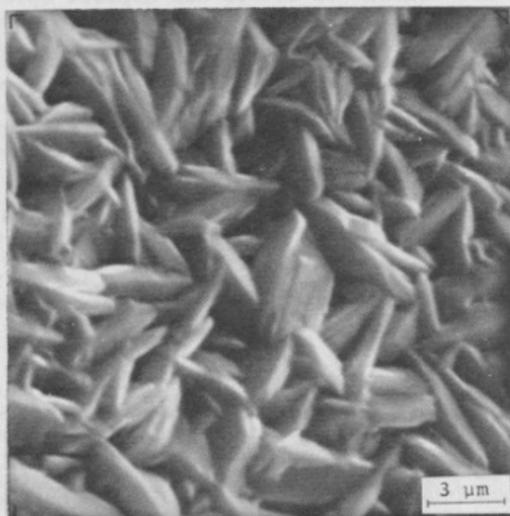


Fig. 6 - Morfologia de um filme de CdS dopado com In. Razão entre as taxas de evaporação atômica de In e Cd de 0,41 %. Inclinação 40°.

mobilidades com valores na faixa dos considerados convenientes para uso em células solares (11).

Pelos resultados obtidos concluímos que os filmes produzidos apresentam boas perspectivas para o uso em células solares, principalmente os com baixa dopagem, que possuem tamanhos de grão relativamente grandes, textura cristalina (00.1), o que pode indicar um crescimento desejável na forma de colunas, resistividade baixa e boa mobilidade.

#### 4. CONCLUSÕES

Foram depositados filmes de CdS, com espessuras na faixa de 15 a 37  $\mu\text{m}$ , pelo método de parede quente, com e sem dopagem de In. A dopagem foi feita através da coevaporação de In durante as deposições de CdS.

Foram obtidos filmes não dopados com grãos grandes com facetas, textura cristalina (00.1) e altas resistividades.

A introdução de In diminuiu a resistividade dos filmes em várias ordens de grandeza, enquanto a mobilidade permaneceu com valores convenientes para o uso em células solares. Para as baixas concentrações de dopante foi observada uma diminuição do tamanho de grão, enquanto a textura foi aos poucos desaparecendo. Para as maiores dopagens a forma dos grãos se modificou para um aspecto alongado sendo observadas texturas cristalinas (10.0) e (11.0).

#### 5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi patrocinado pelo Ministério do Exército, Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, através do Centro de Pesquisa de Materiais do Instituto Militar de Engenharia.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

1. N. G. Dhere, Rev. Brasil. Apl. Vac., 1 (1981) 109.
2. T. J. Coutts, Thin Solid Films, 50 (1978) 99.
3. R. B. Hall, R. W. Birkmire, J. E. Phillips e J. D. Meakin, Proc. 15th IEEE Photovoltaic Spec. Conf., New York (1981) 777.
4. J. L. Shay, S. Wagner, K. J. Bachmann e E. Buehler, J. App. Phys., 47 (1976) 614.

5. K. J. Bachmann, E. Buehler, J. L. Shay e S. Wagner, *App. Phys. Lett.*, 29 (1976) 121.
6. R. A. Mickelsen, W. S. Chen, Y. R. Hsiao e V. E. Lowe, *IEEE Trans. Elect. Dev.*, ED-31 (1984) 542.
7. T. C. Anthony, C. Fortmann, W. Huber, R. H. Bube e A. L. Fahrenbruch, *Proc. 17th IEEE Photovoltaic Spec. Conf., Orlando* (1984) 827.
8. N. Romeo, G. Sberveglieri e L. Tarricone, *Appl. Phys. Lett.*, 32 (1978) 807.
9. E. Scafé, G. Maletta, R. Tomaciello, P. Alessandrini, A. Camanzi, L. De Angelis e F. Galluzzi, *Solar Cells*, 10 (1983) 17.
10. A. Lopez-Otero, *Thin Solid Films*, 49 (1978) 3.
11. R. Hill em T. J. Coutts (ed.), "Active and Passive Thin Film Devices", Academic Press, Londres, (1978), p. 487.
12. J. deKlerk e E. F. Kelly, *The Rev. Scient. Instr.*, 36 (1965) 506.
13. R. G. Dhere, C. L. Ferreira e N. G. Dhere, *Rev. Brasil. Apl. Vac.*, 3 (1983) 201.
14. N. G. Dhere e N. R. Parikh, *Thin Solid Films*, 60 (1979) 257.
15. F. A. Shirland, *Adv. Energy Conv.*, 6 (1966) 201.
16. S. B. Hussain, *Thin Solid Films*, 23 (1974) S21.