ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DOS FILMES DE CdS PARA JANELA DE CÉLULAS SOLARES DE CdS/CdTe

Gisele Duarte Caboclo – giselecaboclo@yahoo.com.br José Antonio de Sousa Fernandes – jasousa@superig.com.br Wagner Anacleto Pinheiro – anacleto@ime.eb.br Leila Rosa de Oliveira Cruz – leilacruz@ime.eb.br Instituto Militar de Engenharia, Laboratório de Filmes Finos

3.1 - Materiais para células e módulos fotovoltaicos.

Resumo. Filmes finos de CdS foram obtidos pela técnica de deposição por banho químico (CBD). O volume dos reagentes e a temperatura da deposição foram variados com o intuito de obter os melhores parâmetros desta técnica de deposição. Os filmes depositados foram analisados utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X com incidência rasante (GIXRD), interferometria e espectrofotometria óptica. Foi observado que o aumento da temperatura de deposição deu origem a filmes mais contínuos e com melhores propriedades ópticas. O aumento da concentração dos reagentes e da temperatura deu origem a filmes mais espessos.

Palavras-chave: CdS, CBD, células solares, filmes finos

1. INTRODUÇÃO

Células solares de CdS/CdTe de alta eficiência têm sido obtidas utilizando como camada de janela filmes finos de CdS crescidos pela técnica de deposição por banho químico (CBD). Outras técnicas podem ser empregadas na deposição desta camada tais como pirólise com spray (Bilgin *et al.*, 2005), sublimação em espaço reduzido (CSS) (Oliva *et al.*, 2003), evaporação a vácuo (Lee, 2005) e ablação a laser (Ulrich *et al.*, 2000), porém a técnica CBD tem sido extensivamente utilizada devido ao seu baixo custo (Stoev *et al.*, 1997) e ao fato de gerar dispositivos mais eficientes que as outras técnicas citadas (Weeb *et al.*, 1997).

O CdS é o material comumente utilizado como camada de janela de células solares devido ao seu alto valor de banda de energia proibida (2,42 eV) a 300K e elevada transparência óptica (>80%) para comprimentos de onda acima de 520 nm. É um material invariavelmente do tipo n, apresentando alto valor de densidade de portadores de carga ($\sim 10^{16}$ cm⁻³), devido à grande quantidade de vacâncias de enxofre formadas durante o seu processo de deposição. A espessura ideal da camada para a utilização em células solares de CdTe de alta eficiência deve se situar entre 20 e 50 nm para minimizar as perdas por absorção de energia na região da banda (Kazmerski, 1997). A espessura da camada de CdS é um dos principais limitadores de eficiência das células de CdS/CdTe hoje produzidas, pois uma espessura elevada desta camada ocasiona perdas na densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) das células. No entanto, a dificuldade associada à deposição desta camada livre de buracos com aquela pequena espessura faz com que a camada seja depositada com espessuras em torno de 100 nm.

A busca pelos parâmetros ótimos de deposição que resultem em dispositivos mais eficientes tem sido extensivamente estudada (Fernandes *et al.*, 2006; Soundeswaran *et al.*, 2004). Com o intuito de melhorar as propriedades desta camada, este trabalho tem por objetivo verificar a influência da variação da concentração dos reagentes e da variação da temperatura no processo de deposição destes filmes.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Os filmes de CdS foram crescidos por banho químico sobre substratos de vidro sodalime recobertos com um filme de óxido de estanho dopado com flúor (SnO₂:F), que é um óxido transparente condutor (TCO). Estes substratos recobertos com TCO foram comprados da Flexitec (código FTO-102-040) com espessura de TCO de aproximadamente 350 nm.

Os substratos de vidro/TCO passaram por um procedimento de limpeza que se iniciou com a imersão dos mesmos em água destilada aquecida contendo 5% de detergente neutro. Os substratos foram então levados ao ultra-som, onde permaneceram por 10 min. Em seguida, foram imersos em água destilada fervida por três vezes, levados de novo ao ultra-som por 10 min e então secos em uma estufa.

Para a deposição do CdS, foram utilizados como fontes de cádmio e de enxofre o acetato de cádmio $(Cd(CH_3COO)_2)$ e a tiuréia $(CS(NH_2)_2)$, respectivamente. Acetato de amônia (NH_4CH_3COO) foi usado como agente complexante. Para preparação do banho químico foram utilizados 137,5 mL de água deionizada e os seguintes volumes de reagentes:

- volume "Vb": 2 mL de acetato de cádmio (0,033 M); 1,2 mL de acetato de amônia (1,0 M); e 2 mL de tiuréia (0,067M).
- volume "3Vb": 6 mL de acetato de cádmio (0,033 M); 3,6 mL de acetato de amônia (1,0 M); e 6 mL de tiuréia (0,067M).

A Fig. 1 mostra o aparato experimental utilizado no Laboratório de Filmes Finos do IME (LFF-IME) para a deposição dos filmes. Os substratos foram presos em um suporte de teflon, que foi posto em um béquer contendo água deionizada aquecida a diferentes temperaturas e agitada magneticamente, a uma velocidade de 1850 rpm. A temperatura da água foi mais bem controlada colocando-se este béquer em um banho de silicone a 115°C, para evitar mudanças bruscas de temperatura durante a deposição. Quando a temperatura desejada para a deposição foi atingida, o acetato de cádmio e o acetato de amônia foram adicionados à água. Neste momento, era inserido um medidor de pH na solução, o qual indicava o decréscimo do pH de 7,5 (água deionizada) para valores próximos a 6 (após a introdução dos acetatos), indicando que o meio para a reação se encontrava ácido, devido provavelmente à ocorrência das reações de formação dos complexos de Cd²⁺. Em seguida, adicionava-se amônia, que foi gotejada na solução até que fosse atingido o pH 9. Com o pH ajustado, retirava-se o medidor do banho. O volume da tiuréia foi adicionado à solução fracionado em 4 partes, sendo cada fração introduzida a cada 10 min. Desta forma, o tempo total de deposição após a adição da primeira porção de tiuréia foi 40 min. Esta forma de se adicionar a tiouréia diminui as chances de ocorrência de reação homogênea, que é indesejável por favorecer a precipitação de partículas de CdS na solução e não na superfície do substrato. Ao término da deposição, os substratos foram levados ao ultra-som em um béquer contendo água destilada aquecida por duas vezes, onde permaneceram por 2 min, com o objetivo de remover partículas aderidas na superfície. A remoção da camada de CdS formada no verso do substrato foi realizada com um cotonete embebido em uma solução diluída de HCl. Os filmes foram então lavados em água destilada e foram secos em uma estufa.

A morfologia dos filmes foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da JEOL, modelo JSM 5800LV, do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise do IME (LMM-IME). A caracterização ótica foi feita em um espectrofotômetro de feixe único da HP, modelo 8453 UV/VIS, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). As espessuras foram medidas em um interferômetro modelo Å - scope da Varian. As análises de difração de raios x foram realizadas em um difratômetro pertencente à Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), da marca Siemens modelo D5000.



Figura 1 - Aparato experimental utilizado nas deposições de CdS por CBD no LFF-IME

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1 Espessura dos filmes de CdS

A espessura dos filmes depositados aparece relacionada na Tab. 1 com os respectivos parâmetros utilizados para a deposição de cada filme. Temperaturas abaixo de 80°C acarretaram em uma baixa taxa de deposição, dando origem a filmes com uma espessura muito pequena e que não puderam ser medidas devido ao limite de resolução do equipamento utilizado. Também pode ser visto que soluções com volume de reagentes igual a 3Vb forneceram filmes mais espessos devido à maior concentração de reagentes na solução. Apenas os filmes depositados com volume igual a 3Vb e temperatura de deposição superior a 75°C possuíam a espessura desejada para aplicação nas células solares, 80-100 nm.

Deposição	pН	Tiuréia	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Volume dos reagentes	Espessura (nm)
1	9	4 partes – 10 min	40	90	Vb	70,9±8,5
2	9	4 partes – 10 min	40	90	3Vb	100±8,6
3	9	4 partes – 10 min	40	85	Vb	57,5±16,1
4	9	4 partes – 10 min	40	85	3Vb	91,3±160
5	9	4 partes – 10 min	40	80	Vb	56,2 ±6,4
6	9	4 partes – 10 min	40	80	3Vb	71,5±6,6
7	9	4 partes- 10 min	40	75	Vb	-
8	9	4 partes- 10 min	40	75	3Vb	-

Tabela 1. Espessura de filmes de CdS depositados por CBD.

3.2 Caracterização morfológica

Na Fig. 2 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV dos filmes de CdS depositados a 80°C, 85°C e 90°C (referentes as deposições 2, 4 e 6, respectivamente). Pode-se observar que o filme depositado a 80°C possui grandes e numerosas descontinuidades devido à baixa temperatura do banho. Uma melhora na morfologia dos filmes depositados acima de 85°C pode ser observada. Contudo, os filmes depositados a 85°C ainda possuem inúmeras descontinuidades, as quais podem reduzir significativamente o valor da resistência em paralelo das células solares, pois criam caminhos alternativos para a corrente, diminuindo a eficiência das mesmas.



Figura 2 - Imagens de MEV de filmes de CdS depositados a: (a) 80°C, (b) 85°C e (c) 90°C.

Os filmes depositados a 90°C foram mais contínuos que os depositados a 80 e 85°C; a superfície destes filmes é composta por pequenos aglomerados de grãos, que revestem toda a superfície do substrato. Algumas partículas podem ser observadas na superfície mostrada na Fig. 2. Estas partículas são características de filmes depositados por CBD e que tiveram algum grau de precipitação homogênea ocorrendo durante a reação. Um alto grau de reação homogênea é deletério para a amostra, pois aumenta a rugosidade das mesmas. No entanto, a rugosidade do filme depositado a 90°C foi medida e o valor encontrado foi Rq = 18,5 nm, o que está próximo dos valores encontrados por CBD para diminuir a presença de impurezas e agregados introduzidos pelo banho (Maliki *et al.*, 2003).

3.3 Caracterização estrutural

Devido à pequena espessura dos filmes de CdS (~1000Å) quando comparada à do substrato vidro/TCO, foi utilizada difração de raios X com incidência rasante. Apesar disto, no difratograma mostrado na Fig. 3, referente ao filme de CdS, picos de SnO₂ provenientes da camada do TCO são observados. A identificação dos picos do CdS é difícil, uma vez que alguns planos das redes do CdS difratam em ângulos próximos aos da rede do SnO₂. Desta forma, os picos não-identificados nos difratogramas podem ser devido às contribuições do CdS e/ou do SnO₂, não sendo possível separá-los. As linhas tracejadas nos difratogramas correspondem aos planos identificados do CdS, hexagonal (H) ou cúbico (C), de acordo com o difratograma do pó.

Na amostra de CdS da deposição 2, não foi verificado nenhum pico que caracterizasse a fase hexagonal; somente o pico (220) da fase cúbica pôde ser observado. Este resultado está em concordância com a literatura, que reporta que filmes de CdS depositados por CBD na temperatura de 90°C são cúbicos (Oliva *et al.*, 2003). A tendência pela formação da estrutura cúbica ou hexagonal depende fortemente do pH da solução (que está relacionado com a quantidade de amônia utilizada). Uma vez que o pH das soluções utilizadas neste trabalho foi 9, uma pequena quantidade de amônia foi utilizada e, dessa forma, era de se esperar que as amostras possuíssem estrutura cristalina do tipo cúbica (Sasikala *et al.*, 2000).



Figura 3 - Difratograma de raios x de um filme de CdS.

3.4 Caracterização óptica

Os espectros de transmitância de filmes de CdS das deposições 2, 4 e 6 são apresentados na Fig. 4a. As amostras possuem alta transmitância (superior a 80%) para comprimentos de onda maiores que a extremidade da região de absorção da banda (520 nm). A diminuição da temperatura de deposição de 90 para 85°C não alterou significativamente a transmitância dos filmes. No entanto, pode-se observar um pequeno aumento na transmitância do filme depositado a 80°C que é devido provavelmente ao fato de a espessura deste filme ser menor que a dos filmes crescidos em temperaturas mais altas. Outro efeito associado à espessura do filme depositado a 80°C é a elevada transmitância (>60%) para baixos comprimentos de onda.

O gráfico mostrado na Fig. 4b relaciona o coeficiente de absorção óptica das amostras com a energia hv. Ele foi obtido a partir dos espectros de transmitância da figura 4a. A partir deste gráfico foi possível obter os valores da energia de banda proibida das amostras, através da extrapolação da parte linear do gráfico para o eixo hv. Não ocorreram variações significativas da energia de banda proibida dos filmes com a temperatura em que as amostras foram depositadas (entre 80-90°C), uma vez que os valores encontrados foram aproximadamente 2,46 eV. Estes dados estão de acordo com a literatura (Vigil *et a*l., 2001; Rusu *et al.*, 2003). Uma grande melhora na inclinação da curva para filmes depositados acima de 85°C pode ser observada, ou seja, em altas temperaturas os filmes apresentam uma

transição fundamental mais abrupta, indicando que a densidade dos níveis de defeitos no interior da banda proibida é menor. A falta de um corte abrupto na absorção para o filme depositado a 80°C está associada tanto a um efeito da espessura do filme quanto à densidade de defeitos do mesmo.



Figura 4 - (a) Transmitância; (b) coeficiente de absorção óptica dos filmes de CdS.

4. CONCLUSÕES:

Filmes de CdS com boas propriedades ópticas, estruturais e morfológicas foram obtidos utilizando a técnica CBD. A concentração dos reagentes e, principalmente, a temperatura influenciam as propriedades dos filmes de CdS depositados por CBD. Um aumento na temperatura favorece a formação de filmes mais uniformes com menos defeitos no interior da banda. Um aumento na temperatura e na concentração dos reagentes aumenta a espessura dos filmes depositados. Os melhores resultados foram obtidos para filmes de CdS depositados a 90°C, utilizando concentração de reagentes 3Vb. Estes filmes têm sido utilizados como janela das células solares de CdS/CdTe fabricadas no LFF-IME, cuja eficiência encontra-se na faixa de 5-8%.

REFERÊNCIAS:

Bilgin, V., Kose, S., Atay, F., Akyuz, I. Materials Chemistry and Physics 94, 2005, 103-108.

- Fernandes, J.A.S.; Pinheiro, W.A.; Bortolini, M.; Alves, R.M.P.; Mattoso, I.G.; Ferreira, C.L.; Cruz, L.R., Otimização dos parâmetros no processo de deposição. Anais do I Congresso Brasileiro de Energia Solar, 2007, Fortaleza.
- Kazmerski L. L. Renewable and Sutainable Energy Reviews, v. 1, n.1/2, 1997, 71-170.
- Lee, J. Applied Surface Science 252, 2005, 1398-1403.
- Maliki, H.E., Berne'De, J.C., Marsillac, S., Pinel, J., Castel, X., Pouzet. J. Applied Surface Science 205, 2003, 65–79.
- Oliva, A. I., Castro-Rodriguez, Solis-Canto, O., Vítor Sosa, Quintana, P., Peña, J.L., Applied Surface Science 205, 2003, 56-64.
- Rusu,M., Rumberg, A., Schuler, S., Nishiwaki, S., Wurz, R., Babu, S.M., Dziedzina, M., Kelch, C., Siebentritt, S., Klenk, R., Schedel-Niedrig, Th, Lux-Steiner, M.Ch. Journal of Physics and Chemistry of Solids 64, 2003, 1849– 1853.
- Sasikala, G., Thilakan, P., Subramanian, C. Solar Energy Materials & Solar Cells 62, 2000, 275-293.
- Soundeswaran, S., Senthil-Kumar, O., Dhanasekaran, R. Materials letters 58, 2004, 2381-2385.
- Stoev, M.D., Touskova, J., Tousek, J. Thin Solid Films 299, 1997, 67-71.
- Ulrich, B., Tomm, J.W., Dushkina, N.M., Tomm, Y., Sakai, H., Segawa, Y. Solid State Communications 116, 2000, 33-35.
- Vigil, O., Arias-Carbajal, A., Cruz, F., Contreras-Puente, G., Zelaya-Angel, O. Materials Research Bulletin 36, 2001, 521-530.
- Weeb, J.D., Rose, D.H., Niles, D.W., Swartzlander, A. E Al-Jassim, M.M. FTIR, EPMA, and XPS analysis of impurity precipitates in CdS films. Presented at the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, September, 1997, Anaheim, California.
- Wenyi, L., Xun, C., Qiulong, C., Zhibin, Z. Materials Letters 59, 2005, 1-5.

ANALYSIS OF CdS WINDOW LAYERS FOR CdS / CdTe SOLAR CELLS

Abstract. CdS thin films were deposited by chemical bath deposition (CBD). The volume of reagents and the deposition temperature were varied in order to optimize the deposition procedure. The films were analyzed using the techniques of scanning electron microscopy (SEM), grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD), optical interferometry and spectrophotometry. It was observed that the increase in deposition temperature led to more continuous films and with better optical properties. The increase in concentration of reagents and temperature led to thicker films.

Key words: CdS, CBD, solar cells, thin films