

DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS FOTOVOLTAICOS DE CdTe SOBRE SUBSTRATOS FLEXÍVEIS DE POLIIMIDA PELA TÉCNICA CSS

Renan de Melo Correia Lima - renanmeloclima@gmail.com

Rodrigo Amaral de Medeiro - digfisc@gmail.com

Wagner Anacleto Pinheiro - anacleto@ime.eb.br

Carlos Luiz Ferreira - cferreira@ime.eb.br

Leila Rosa de Oliveira Cruz - leilacruz@ime.eb.br

Instituto Militar de Engenharia, Departamento de Engenharia Mecânica e de Materiais

Resumo. Este trabalho tem por objetivo caracterizar filmes de CdTe crescidos em substratos poliméricos de poliimida pela técnica de sublimação em espaço reduzido (CSS). Como esta técnica envolve temperaturas de substrato entre 500 e 630 °C, as quais não são suportadas pelo polímero, a proposta do trabalho é adaptar o processamento de filmes de CdTe para que os mesmos sejam crescidos pela técnica CSS em temperaturas de substrato mais baixas, porém com alta cristalinidade, visando a fabricação de células de CdS/CdTe em substratos flexíveis. As propriedades de cinco substratos de poliimida fornecidos pela DuPont™ foram investigadas a partir de análises termogravimétricas, medidas de transmitância e testes de resistência à temperatura. Os resultados mostraram que a poliimida Kapton®PV9101 era a mais indicada para a deposição dos filmes de CdTe, pois suportou temperaturas de até 460 °C. Os filmes de CdTe foram depositados sobre o Kapton®PV9101 em várias temperaturas. Todos apresentaram elevada cristalinidade com forte orientação preferencial na direção [111]. No entanto, os filmes com maior tamanho de grão, em torno de 1 µm, foram aqueles depositados a 460 °C. Temperaturas inferiores eram mais adequadas para o substrato, mas limitaram o tamanho de grão, o que comprometeria, via recombinação, o processo de transporte de cargas na célula solar.

Palavras-chave: Dispositivos Fotovoltaicos Flexíveis, Poliimida, CdTe

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a indústria fotovoltaica passou por um crescimento exponencial. As crises energéticas, a preocupação com o meio ambiente e o barateamento dos dispositivos fotovoltaicos são alguns dos causadores do crescimento desse nicho energético no Brasil e no mundo.

Ainda hoje, o mercado de energia solar mundial é dominado pelas células fotovoltaicas de silício cristalino. Porém, existe um segmento de mercado que abre espaços para outras tecnologias, como as células solares de filmes finos, células dye e células com estrutura de perovskita. Neste segmento, a preocupação com a eficiência é secundária e os fatores mais importantes são o custo de fabricação e a capacidade de produção em larga escala, requisitos atendidos cada vez mais pelas células dye (Ito *et al.*, 2006). No que se refere às células solares de filmes finos, é preciso destacar a presença dos dispositivos de telureto de cádmio (CdTe) no mercado. O CdTe, apesar das controvérsias existentes sobre o risco de seu uso, é uma excelente escolha para produção de dispositivos fotovoltaicos, pois sua banda proibida, em torno de 1,5 eV, encontra-se na faixa ideal para se produzir elevadas potências (Fahrenbruch e Bube, 1983). Além disso, células solares à base de filmes finos possuem um retorno energético em um tempo muito mais curto que as células tradicionais de silício cristalino (Kato *et al.*, 2001).

Os filmes de CdTe podem ser fabricados pelas mais diversas técnicas de deposição, como por exemplo, pulso de laser (De Moure-Flores *et al.*, 2014), evaporação a vácuo (Al-Ghamdi *et al.*, 2012), pirólise por spray (Ison *et al.*, 2009), dentre outras. No entanto, os dispositivos mais eficientes têm sido obtidos pela técnica de sublimação em espaço reduzido (CSS), que também é a técnica utilizada industrialmente. Este método tem por princípio a sublimação do CdTe a partir de uma fonte separada do substrato por distâncias bem pequenas, utilizando-se, em geral, altas temperaturas fonte/substrato.

Dentre as necessidades do mercado pode-se destacar a demanda pelos dispositivos fotovoltaicos flexíveis. A perspectiva de produzir células flexíveis pela técnica CSS sobre substratos poliméricos é muito atrativa, principalmente pela possibilidade da implementação de sistemas contínuos de fabricação, facilitando então a produção em larga escala.

As células de CdTe possuem a configuração superstrato, na qual o CdTe é depositado sobre a camada de janela tipo-n, formada pelo sulfeto de cádmio (CdS), o qual é previamente depositado sobre um substrato coberto com um óxido condutor transparente (TCO). Para que os substratos sejam considerados apropriados para produção de dispositivos fotovoltaicos de CdTe nesta configuração (substrato/TCO/CdS/CdTe/contato de fundo), é necessário que estes possuam as seguintes características: elevada transmitância no visível e estabilidade química e térmica nas

condições de processamento. No caso de um substrato flexível polimérico, estes requisitos são limitados pela estabilidade térmica pois os polímeros têm baixa resistência à temperatura (Tiwari *et al.*, 2001).

O Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia (LFF-IME) vem pesquisando sobre a fabricação e o aprimoramento de dispositivos fotovoltaicos de CdS/CdTe (Cruz *et al.*, 2008; Pinheiro *et al.*, 2008; Cruz *et al.*, 2014). Deposições de CdTe e CdS pela técnica CSS são realizadas sobre vidro, borossilicato e quartzo em temperaturas de substrato que variam entre 500 e 630 °C (Ferekides *et al.*, 2000; Falcão *et al.*, 2006), (Cruz *et al.*, 2008; Li *et al.*, 1999). Essas temperaturas de deposição são inviáveis para substratos poliméricos. Assim, este trabalho tem como objetivo principal adaptar o processamento de filmes de CdTe para que os mesmos sejam crescidos pela técnica CSS em temperaturas de substrato mais baixas, mas com alta cristalinidade, visando a fabricação de células de CdS/CdTe em substratos de poliimida. Para tal, diferentes substratos poliméricos de poliimida, fornecidos pela DuPont™, foram avaliados como possíveis candidatos. Adaptações no processo de deposição das demais camadas da célula não foram exploradas neste artigo, pois os processos não envolvem altas temperaturas de substrato. A exceção é a camada de CdS mas, como ela é muito fina, em torno de 100 nm, a deposição, mesmo em alta temperatura, é muito rápida, tornando a influência da temperatura sobre o polímero menos drástica. Além disso, o CdS pode ser facilmente crescido por banho químico (CBD), em temperaturas de 90 °C, muito abaixo das temperaturas usadas em crescimentos por CSS (Okorie *et al.*, 2017).

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Cinco polímeros poliimida patenteados pela DuPont™, identificados como Kapton®HN100, Kapton®HN200, Kapton®PV9101, Kapton®PV9103 e Kapton®100CS, foram estudados como possíveis candidatos a substratos flexíveis. A Tabela 1 apresenta as propriedades destas poliimidadas segundo o fabricante. Vale ressaltar que os substratos Kapton®PV são indicados pela DuPont™ como apropriados para dispositivos fotovoltaicos.

Tabela 1 - Propriedades das poliimidadas Kapton® segundo a DuPont™

PROPRIEDADES	HN100	HN200	PV9101	PV9103	100CS
Espessura (µm)	25	50	50	25	25
Módulo de Elasticidade (GPa)	2,5	2,5	5,9	6	6,55
Coefficiente de Expansão Térmica (ppm/C)	20	20	14	14	5
Temperatura de Transição Vítea (°C, DMA)	360-410	360-410	370	375	349

A limpeza dos substratos foi realizada com agitação ultrassônica em solução de água destilada e detergente neutro, seguida por um ciclo triplo de lavagem em água destilada aquecida e por secagem com ar comprimido. A umidade residual foi retirada em estufa aquecida com radiação na faixa do infravermelho. Foram então realizadas análises termogravimétricas (TG) e calculadas suas derivadas (DTG) para estudar o comportamento dos substratos quando submetidos a temperaturas altas.

A transmitância dos substratos após o processo de limpeza e após a realização de testes de resistência à temperatura foi medida em um espectrofotômetro CARY 5000 da Varian, a fim de avaliar se alguma etapa do processamento influenciaria as propriedades ópticas do substrato. Os testes consistiram em aquecer os substratos no próprio sistema deposição CSS até as condições mais críticas de temperatura e pressão que seriam utilizadas para deposição dos filmes de CdTe. Desta forma, os substratos foram aquecidos a uma temperatura de 450 °C em atmosfera de 2 Torr de argônio por um tempo de 10 min.

O sistema de deposição por CSS foi construído no LFF-IME, sendo constituído por 5 reatores (Pinheiro, 2010). Cada reator é constituído por dois aquecedores separados por uma distância muito pequena: um aquecedor para a fonte de material e outro para o substrato. Por isso, a temperatura do substrato é influenciada por ambos os aquecedores. Um termopar foi posicionado sobre o substrato durante as deposições para aferir sua temperatura. O sistema CSS utilizado possibilita a entrada de substratos frios por meio de um porta-substrato móvel.

As deposições dos filmes de CdTe foram realizadas com os seguintes parâmetros: distância fonte-substrato de 3 mm, pressão de 2 Torr de argônio, temperatura no aquecedor da fonte de 650 °C e quatro diferentes temperaturas de substrato. A microestrutura das amostras foi observada em um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) e por difração de raios x (DRX). A Tabela 2 apresenta os parâmetros usados para o crescimento dos filmes de CdTe. Devido à proximidade fonte-substrato e à elevada temperatura da fonte necessária para sublimação do CdTe, 650 °C, existia um limite inferior de temperatura de substrato, isto é, não era possível depositar, no sistema CSS, filmes de CdTe com temperaturas de substrato inferiores a 380 °C, mesmo que o aquecedor do substrato permanecesse desligado. Para reduzir a temperatura do substrato abaixo desse valor, teria sido necessário a instalação de um sistema de refrigeração, como um dedo frio sobre o substrato. Mais informações sobre a otimização dos parâmetros podem ser encontradas na dissertação de mestrado de Lima (2017).

Tabela 2 - Temperaturas de substrato utilizadas para a deposição dos filmes de CdTe, com temperatura da fonte mantida a 650°C

TEMPERATURA NO AQUECEDOR DO SUBSTRATO (°C)	TEMPERATURA NO SUBSTRATO (°C)
Aquecedor Desligado	380
150	390
300	415
450	460

3. RESULTADOS

A Fig. 1 apresenta as curvas de TG e DTG dos substratos com a perda de massa em função da temperatura. Em temperaturas de até 200 °C, essa perda é atribuída à saída de água, seja da adsorvida na superfície ou da ligada à cadeia principal. Em temperaturas próximas à temperatura de 300 °C, os substratos HN100, HN200 e 100CS apresentam uma perda de massa (região marcada em vermelho) que pode ser atribuída ao início de um processo de degradação no polímero, levando à perda de grupos funcionais (De Paoli, 2009). A perda de massa nesta faixa não foi observada nos substratos PV9101 e PV9103, o que indicaria que eles são mais apropriados para trabalhar nesta faixa de temperatura. Acima de 500 °C a degradação dos polímeros ocorre completamente.

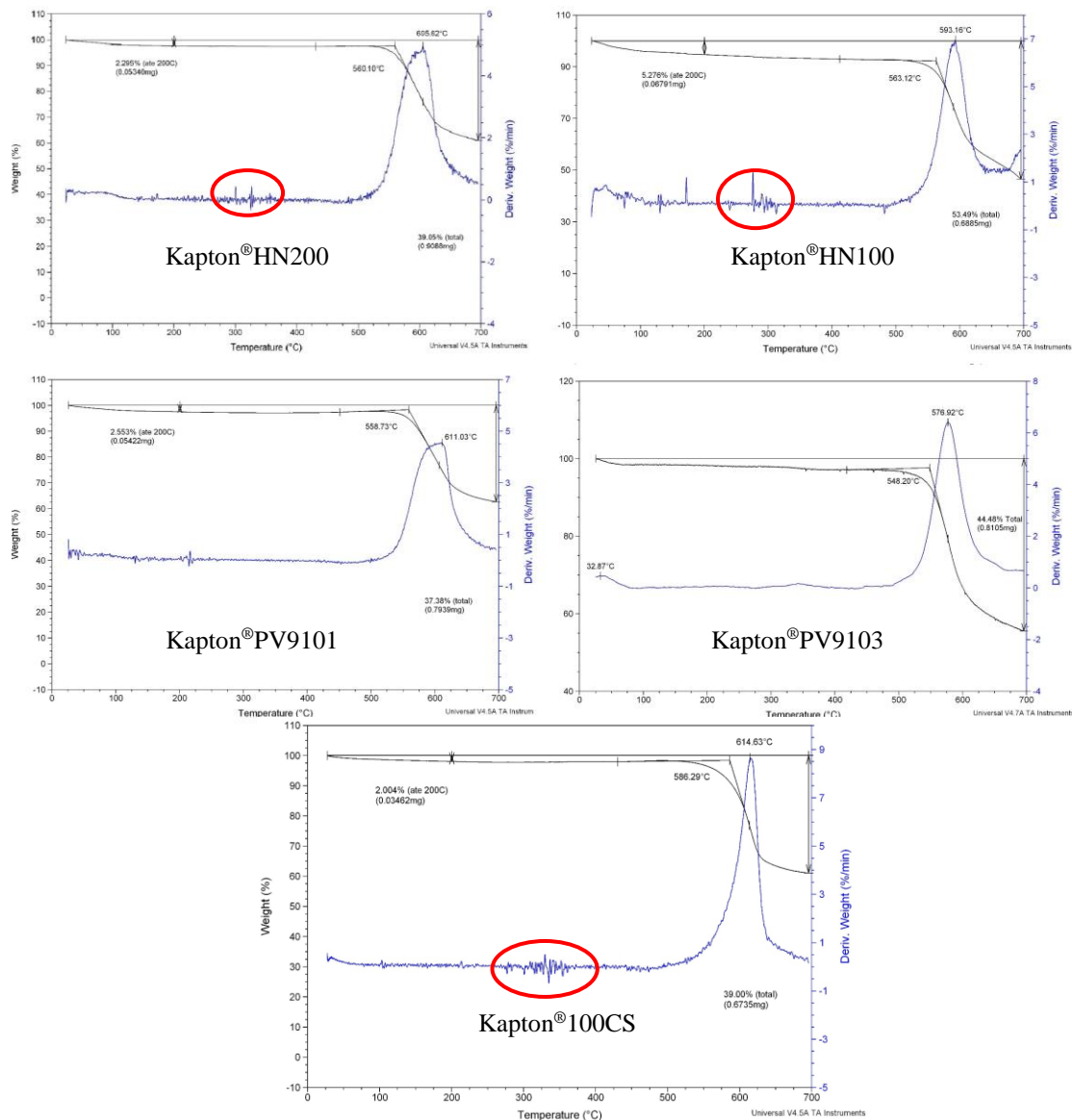


Figura 1 - Análise termogravimétrica dos substratos de poliimida. Em destaque, as regiões com perda de massa associadas ao início da degradação.

As curvas de transmitância de todos os substratos antes e após o aquecimento a 450 °C, durante 10 min, podem ser vistas na Fig. 2. Todos os substratos sofreram uma redução na transmitância após o aquecimento. O substrato 100CS apresentou a redução mais expressiva, redução esta que podia ser observada a olho nu, pois estes substratos tornavam-se escuros imediatamente após os testes de resistência. Os substratos HN também apresentaram sinais de degradação a olho nu, porém menos intensos do que o 100CS. Eles apresentaram alguns pontos escuros após o aquecimento, sendo que, no HN200, estas regiões escuras nem sempre apareciam, o que significa que a degradação estava em seu estágio inicial. Os substratos PV foram os menos afetados, não tendo sido alterada sua aparência após o aquecimento. Entre eles, o PV9103 apresentou a maior transmitância no visível, pois é mais fino do que o PV9101. Porém, o PV9101 foi escolhido como substrato de teste para as deposições de CdTe por ser mais espesso. De fato, a Tab. 1 mostra que estes dois substratos possuem as mesmas propriedades, diferindo somente na espessura. Deve-se ressaltar que foram realizadas deposições de filmes de CdTe sobre todos os substratos, porém, devido à degradação ocorrida durante a deposição, os filmes obtidos apresentavam muitos defeitos macroscópicos.

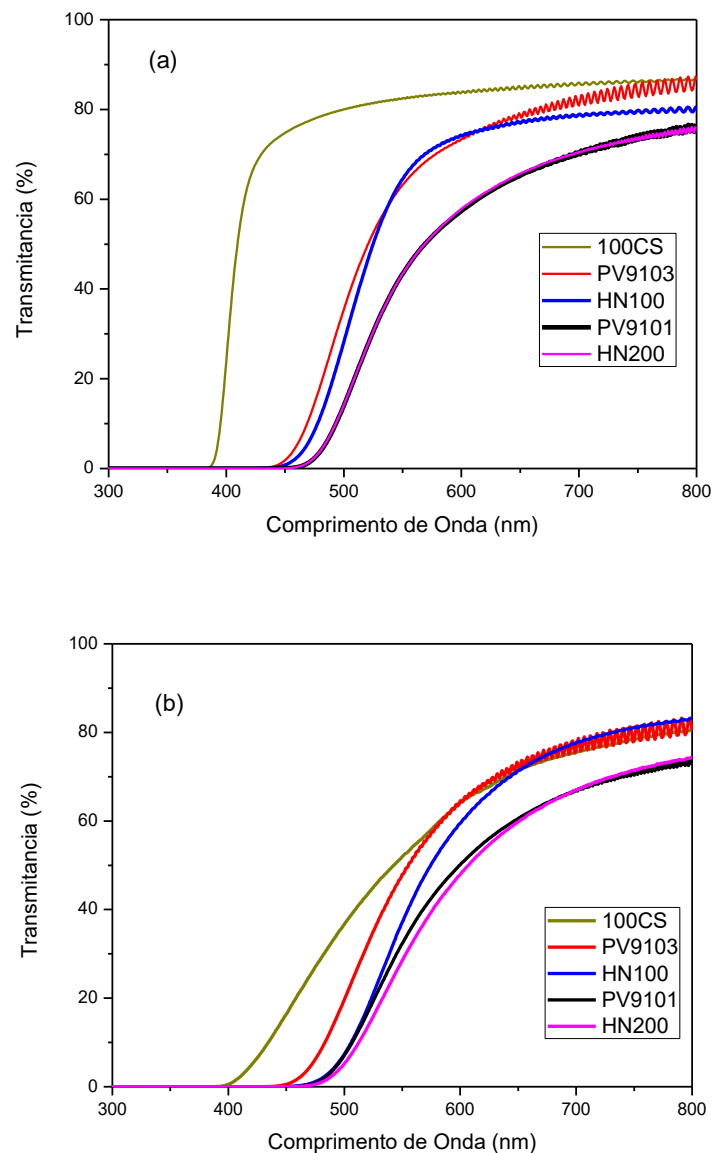


Figura 2 - Espectros de transmitância das poliimidas: a) antes do aquecimento; (b) após aquecimento a 450 °C, durante 10 min.

Na Fig. 3 são apresentados os padrões de DRX dos filmes de CdTe crescidos sobre Kapton®PV9101 e vidro sodalime, em diferentes temperaturas de substrato. O difratograma do substrato PV9101 é apresentado para comparação. Deve-se enfatizar que os filmes foram crescidos simultaneamente sobre o vidro e a poliimida, de forma que não há diferenças nos parâmetros de deposição. Não são observadas fases extras nos filmes de CdTe. Todos os filmes são cristalinos e pertencem à fase com estrutura esfalerita, de acordo com o JCPDS 15-0770 do CdTe. Além disso, os difratogramas mostram que existe uma grande orientação preferencial na direção [111] nos filmes crescidos

sobre a poliimida, o que não ocorre nos filmes depositados sobre vidro, onde a distribuição de orientações é mais aleatória. Isto pode ser atribuído à cristalinidade do polímero Kapton®PV9101, tal como mostra seu difratograma na Fig. 3a.

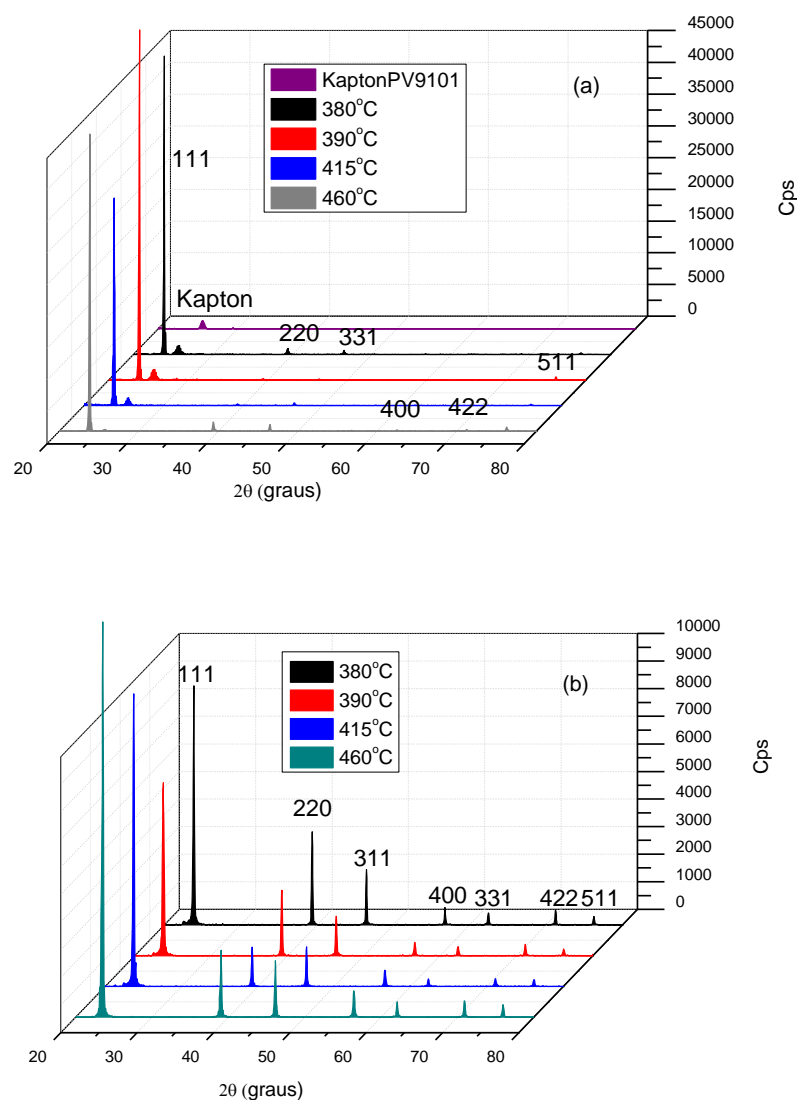


Figura 3 - Difratogramas de raios x dos filmes de CdTe crescidos em diferentes temperaturas de substrato sobre: (a) Kapton®PV9101; (b) vidro.

Na Fig. 4 encontram-se as micrografias dos filmes de CdTe crescidos sobre Kapton®PV9101. Observa-se um aumento do tamanho de grão com a temperatura de substrato. Na temperatura de 460 °C, os grãos possuem tamanho em torno de 1 μm , valor bem adequado para a camada absorvedora de uma célula solar já que, com grãos maiores, a recombinação de pares elétron-buraco é reduzida. O efeito da temperatura no crescimento dos grãos de CdTe depositados sobre vidro pela técnica CSS já foi reportado em artigos anteriores (Falcão *et al.*, 2006). Ferekides (2000) e Contreras-Puente (2001) também exploraram este comportamento. Porém, esse efeito não é bem reportado em substratos poliméricos. A Fig. 5, que apresenta uma comparação entre os filmes crescidos a 460 °C sobre vidro e sobre o Kapton®PV9101, mostra que crescimento de grão favorecido pela temperatura é bem mais pronunciado em substratos de poliimida. Nota-se, pela escala da micrografia, que os grãos dos filmes crescidos sobre vidro são muito menores que os dos filmes crescidos sobre o Kapton.

Em função destes resultados, pode-se concluir que os substratos Kapton®PV9101 podem ser utilizados para fabricação de células solares de CdS/CdTe, desde que o filme de CdTe seja depositado a, no máximo 460 °C, por 10 min. Temperaturas menores seriam mais adequadas para o substrato, mas limitariam o tamanho de grão dos filmes de CdTe, o que comprometeria, via recombinação, o processo de transporte de cargas na célula solar.

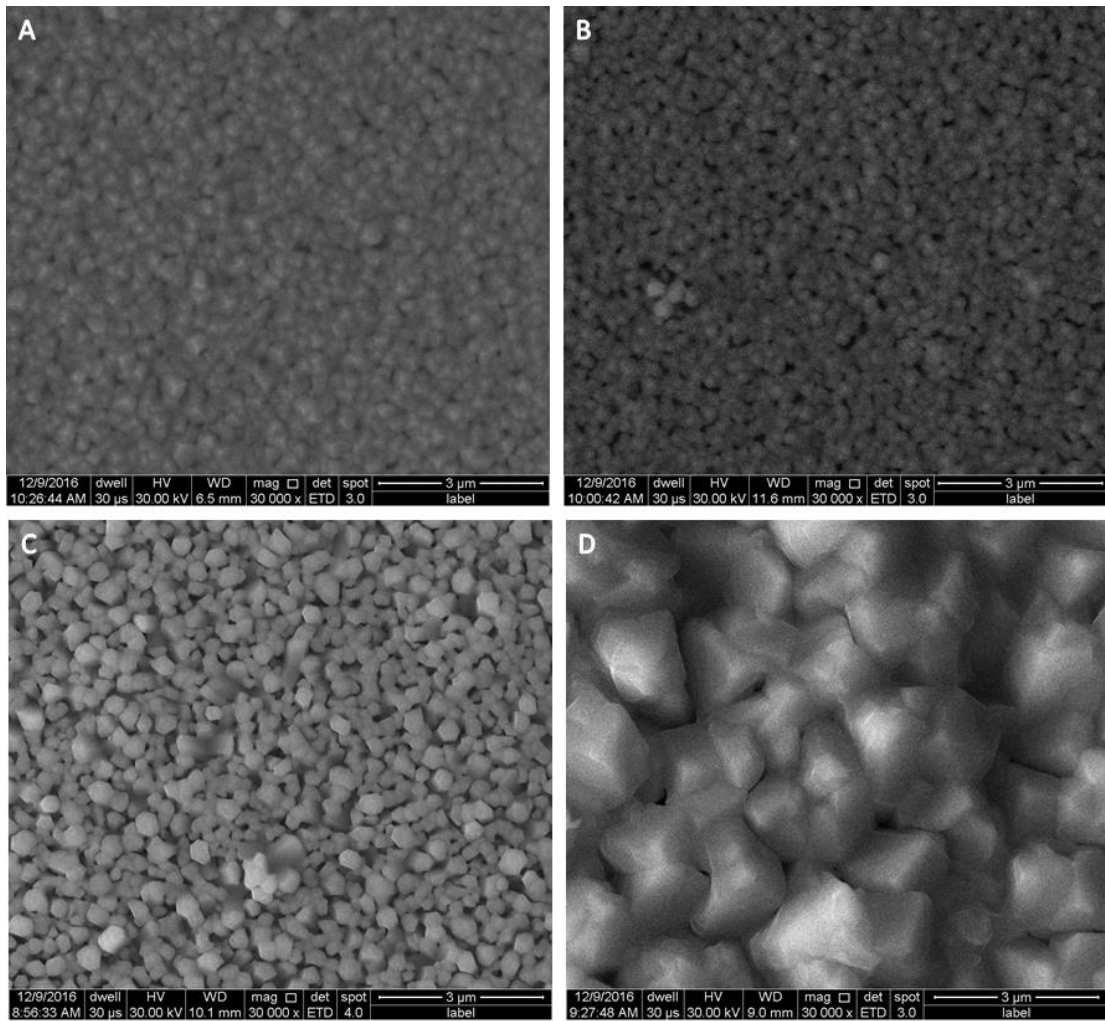


Figura 4 – Micrografias obtidas em MEV de filmes de CdTe depositados sobre Kapton®PV9101 a: (a) 380 °C; (b) 390 °C; (c) 415 °C; (d) 460 °C.

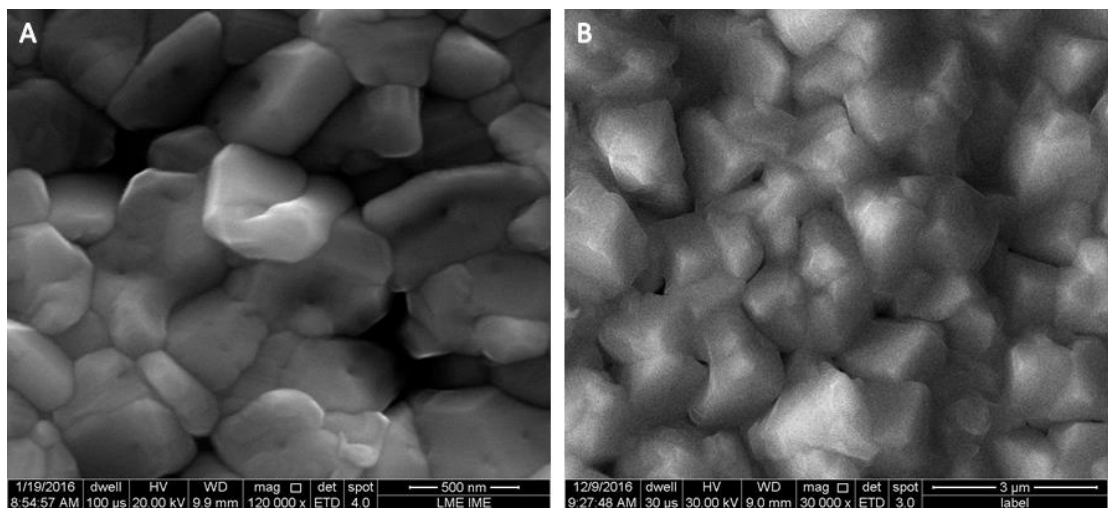


Figura 5 - Micrografias obtidas em MEV de filmes de CdTe depositados a 460 °C sobre: (a) vidro; (b) Kapton®PV9101.

4. CONCLUSÃO

O processo de deposição de filmes de CdTe sobre vidro, o qual é conduzido em temperaturas elevadas, foi adaptado para deposições sobre substratos poliméricos do tipo poliimida, portanto, em temperaturas mais baixas. Neste caso, a temperatura de substrato durante a deposição não deve ser maior que 460 °C e o tempo não deve ser superior a 10 min. Os substratos de poliimida Kapton®PV9101 suportam esta temperatura e os filmes de CdTe depositados nestas condições são cristalinos, com tamanhos de grão em torno de 1 µm, características adequadas para aplicação em dispositivos de CdS/CdTe. Temperaturas inferiores são mais adequadas para o substrato, mas comprometem a qualidade microestrutural dos filmes de CdTe.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelo CNPq (proc. 401313/2014-0) e pela CAPES (PROAP e Programa de Demanda Social).

REFERÊNCIAS

- Al-Ghamdi, A. A., M. S. Abd El-Sadek, A. T. Nagat, and F. El-Tantawy. 2012. Synthesis, Electrical Properties and Transport Mechanisms of Thermally Vacuum Evaporated CdTe Nanocrystalline Thin Films. *Solid State Communications* vol. 152, n.17, pp. 1644–49.
- Contreras-Puente, G. *et al.* 2001. Influence of the Growth Conditions in the Properties of the CdTe Thin Films Deposited by CSVT. *Thin Solid Films* vol. 387, n.1–2, pp. 50–53.
- Cruz, L. R. *et al.* 2008. Manufacturing Procedures of a CdS/CdTe Thin Film Solar Cell. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo* vol. 25, n.1, pp. 15–19.
- Cruz, L. R. *et al.* 2014. Microstructural and Optical Properties of CSS and CBD-CdS Thin Films for Photovoltaic Solar Cells. *Revista Materia* vol. 19, n.3, pp. 228–34.
- De Moure-Flores, F. *et al.* 2014. CdTe Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition Using Powder as Target: Effect of Substrate Temperature. *Journal of Crystal Growth* vol. 386, pp. 27–31.
- De Paoli, M. A. 2009. Degradação e Estabilização de Polímeros. Artliber. ed. 1 ISBN: 858809844X.
- Fahrenbruch, A. L., Bude, R. H., 1983. *Fundamentals of Solar Cells*. Academic Press, Inc. New York. ISBN: 0124142222
- Falcão, V. D. *et al.* 2006. Influence of Deposition Parameters on the Properties of CdTe Films Deposited by Close Spaced Sublimation. *Materials Research*. vol. 9, n.1, pp. 29–32.
- Ferekides, C. *et al.* 2000. High Efficiency CSS CdTe Solar Cells. *Thin Solid Films* vol. 361–362, pp. 520–26.
- Ison, V. V., Ranga A. R., Dutta, V., 2009. Characterization of Spray Deposited CdTe Films Grown Under Different Ambient Conditions. *Solid State Sciences* vol. 11, n.11, pp. 2003–7.
- Ito, S. *et al.* 2006. High-Efficiency (7.2%) Flexible Dye-Sensitized Solar Cells with Ti-Metal Substrate for Nanocrystalline-TiO₂ Photoanode. *Chem. Commun.* vol. 38, pp. 4004–6.
- Kato, K. *et al.* 2001. A Life-cycle Analysis on Thin-film CdS/CdTe PV Modules. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. Elsevier. vol. 67. pp. 279-287.
- Lima, R. L. C., 2017. Análise da Viabilidade da Produção de Dispositivos Fotovoltaicos de CdS/CdTe Sobre Substratos Flexíveis de Poliimida Pela Técnica CSS. Dissertação de Mestrado, IME, Rio de Janeiro.
- Li, X. *et al.* 1999. Effect of Nitric-Phosphoric Acid Etches on Material Properties and Back-Contact Formation of CdTe-Based Solar Cells. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 17, n.3, pp. 805.
- Okorie, O., Buba, A. D. A, Ramalan, A. M. 2017. Optical and Dielectric Properties of Cadmium Sulphide Thin Film Grown Using Chemical Bath Deposition Technique. *IOSR Journal of Applied Physics* vol.9, n.5, pp. 82-89.
- Pinheiro, W. A. *et al.* 2008. Deposição de CdS por Sublimação em Espaço Reduzido para a Formação da Janela em Células Solares de CdS / CdTe. *Revista Brasileira de Energia Solar*. vol.1, n. 1, pp. 34–40.
- Pinheiro, W.A., 2010. Construção de um Sistema CSS para Deposição de Células de CdS/CdTe Sem Quebra de Vácuo, Tese de Doutorado, IME, Rio de Janeiro.
- Tiwari, A. N., Romeo A., Baetzner D., Zogg H., 2001. Flexible CdTe Solar Cells on Polymer Films. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. vol. 9, n.3, pp. 211–15.

DEPOSITION OF CdTe PHOTOVOLTAICS THIN FILMS ON POLYIMIDE FLEXIBLE SUBSTRATES BY CSS TECHNIQUE

Abstract. *The objective of this work is to characterize CdTe thin films deposited on polyimide polymer substrates by the close spaced sublimation technique (CSS). Since this technique involves substrate temperatures in the 500-630°C range,*

which are not withstood by the polymer, the challenge is to optimize the CSS deposition parameters for depositing CdTe thin films at lower substrate temperatures, while maintaining high crystallinity, in order to produce flexible CdS/CdTe solar cells. The properties of five DuPont™ polyimide substrates were investigated from thermogravimetric analyzes, transmittance measurements and temperature- resistance tests. The results showed that the best polyimide for CdTe deposition was the Kapton®PV9101 because it withstood temperatures as high as 460 °C. The CdTe thin films were deposited on these substrates at several temperatures. The films were all crystalline, with a high preferential orientation along [111]. However, the largest grain size, roughly 1 μm, was reached in the films deposited at 460 °C. Lower temperatures were more suitable for the polymer substrate but limited the grain size. This would impair the carrier transport in the solar device, as small grains favors charge recombination.

Keywords: *Flexible photovoltaic devices, polyimides, CdTe*