Revisão Bibliográfica

2.1.

Células solares de CdTe

2.1.1.

Histórico

O filme de telureto de cádmio (CdTe) é um dos vários semicondutores usados para células solares. Apesar disso, para alcançar as eficiências e os baixos custos requeridos para competir com as tecnologias mais tradicionais, como as células de silício, ainda são necessárias várias melhoras em seu desempenho [8].

Após mais de 30 anos de pesquisa e desenvolvimento, módulos de CdTe estão sendo comercializados. O estudo começou em 1968, porque o interesse nestas células foi expresso por representantes de agências espaciais para satélites de comunicação. Com a rápida maturação de células solares de silício este interesse desvaneceu-se, para só ser reiniciado devido ao impacto da crise de energia no início dos anos 70. Hoje, novas fontes de energia encontram aceitação visando à redução de emissão de CO₂ e eliminação de combustíveis fósseis. Os módulos de CdTe evitarão aproximadamente 16000 Kg de CO₂/m² em 30 anos. Em 1972, a eficiência de 10% foi alcançada pela primeira vez em um laboratório industrial. Enquanto isto, algumas indústrias voltaram a investir de modo a desenvolver técnicas e procedimentos de deposição que serviriam à produção. As etapas de fabricação para as células solares de CdTe constituem um jogo de procedimentos físicos e químicos, muitos mais detalhadamente por pesquisa. A fim de cumprir estas aplicações, grande esforço tem sido dedicado ao crescimento de cristais de CdTe por mais de quarenta anos [5].

A base para entender a natureza eletrônica dos cristais de CdTe foi primeiramente explicada na metade de 1950. As células solares baseadas em CdTe tipo n foram desenvolvidas no início dos anos 60, reagindo a superfície em uma solução de cobre para formar a junção CdTe/ Cu₂Te. As instabilidades causadas pela difusão de Cu levaram à composição mais comum hoje, a CdTe/CdS.

Os fotoconversores baseados em CdTe tipo p foram inicialmente preparados no meio dos anos 60, alcançando uma modesta eficiência, menor que 10% de conversão na metade dos anos 70. No início dos anos 80, o processo de produção foi refinado atingindo a eficiência de 10% através de diferentes tecnologias de deposição, tais como o transporte de vapor em espaço fechado e eletrodeposição.

Os avanços da década de 90 resultaram em eficiências de conversão maiores que 15%, chegando em laboratório a 16,5% [9], apesar do pouco desenvolvimento na compreensão das propriedades fundamentais do CdTe policristalino. Deve ser lembrado que a eficiência máxima teórica de CdTe está na ordem de 27 %.

2.1.2.

Estrutura

A conversão de energia solar com semicondutores engloba a utilização de uma junção p-n. O campo elétrico da junção é responsável por separar os portadores de carga gerados pela absorção da luz dentro do material semicondutor. Ao formar a junção p-n (também conhecida como a junção principal em uma célula solar), o CdTe preenche o papel do material tipo p. Todas as células solares que envolvem CdTe como material ativo contêm um semicondutor tipo n altamente transparente que induz uma região de depleção no filme de CdTe semicondutor tipo p [10].

Este contato pode ser um metal ou um condutor transparente ou um semicondutor altamente dopado tal como CdS ou ZnO. A combinação mais comum é p-CdTe/n-CdS; assim, para completar a junção, o CdS é utilizado como camada tipo-n. Apesar do elevado desajuste da rede entre CdTe e CdS (~10%), a interface parece comportar-se bem.

O CdS ($E_g=2,5eV$) permite que uma grande faixa de comprimentos de onda seja transmitida através dele e entre no CdTe, a camada de absorção. Por agir como um filtro para a luz solar, a camada de CdS é conhecida por camada de janela.

Ao depositar camadas de filme fino no caso de células de CdS/CdTe, a ordem de empilhamento pode ser alterada. Se a luz incidir no material de maior banda de energia (exemplo, CdS), a célula será do tipo "backwall". Do contrário, luz incidente no material de menor banda de energia, a célula é chamada do tipo "frontwall". As propriedades dos filmes II-IV são diferentes dependendo se foram crescidos sobre um substrato neutro tal como um vidro recoberto com um filme de contato metálico ou sobre um filme de CdS de uma dada estrutura cristalina e morfologia. Assim, uma diferença foi observada entre os contatos ôhmicos ao depositar CdTe sobre o material de contato ou ao depositar o material de contato sobre o CdTe. A seqüência de filmes normalmente utilizada na célula solar a filme fino CdS/CdTe é a "backwall", apresentada na Figura 4, considerada geralmente a melhor alternativa.



Figura 4 - Seqüência de filmes normalmente utilizada na célula solar a filme fino CdS/CdTe ("backwall").

As técnicas de deposição usadas para obter eficiências acima de 10% em células pequenas são eletrodeposição, sublimação em espaço reduzido, spray químico e epitaxia da camada atômica (ALE). Os materiais brutos, Cd e Te, são relativamente baratos e disponíveis em quantidades razoáveis. Entretanto, o cádmio é classificado como um material prejudicial ao meio ambiente [11].

2.2.

Propriedades do CdTe

A principal diferença entre semicondutores e metais é devido à natureza da ligação química. Os semicondutores têm ligações químicas ion-covalentes com diferentes coeficientes de ionicidade de acordo com os materiais: 0,55 para CdTe. A natureza da ligação química não introduz comportamentos específicos. É através dos efeitos relacionados à natureza e à concentração de defeitos pontuais que os semicondutores se diferenciam dos metais. A tendência dos compostos binários de se desviar da estequiometria através da introdução de defeitos governa a cinética de propagação de defeitos e a microestrutura obtida [12].

Diversos fatores dificultam o crescimento do cristal de CdTe; a maior parte deles provém do caráter iônico razoavelmente elevado de suas ligações químicas: partículas altamente organizadas que influenciam os processos de nucleação e a cinética de crescimento; tendência à estrutura hexagonal; CdTe não estequiométrico (a rede do CdTe comporta até aproximadamente $4x10^{18}$ átomos/cm³ a mais de Te, CdTe tipo p, e até 10^{18} átomos/cm³ de Cd, CdTe tipo n, como determinado em experiências de vapor) e fragilidade do filme de CdTe, que é muito sensível à tensão e é distorcido facilmente. Todos estes fatores têm uma forte influência no crescimento e fazem o crescimento de cristais de qualidade elevada ser difícil de se obter [12].

O CdTe tem um diagrama de fases extremamente simples, que indica que somente o composto CdTe é estável a temperaturas de 500° C ou mais. Ele sublima congruentemente, permitindo que seja vaporizado de cadinhos abertos preenchidos com CdTe granulado e se condense no substrato [5].

O composto CdTe pode ser considerado um representante típico de compostos do grupo IIB-VIA (Figura 5), que são materiais que exibem fenômenos do estado sólido interessantes do ponto de vista prático.



Figura 5 - Tabela periódica mostrando os elementos dos grupos II e VI

O CdTe, assim como outros do grupo IIB-VIA, pode apresentar duas estruturas cristalinas: a estrutura cúbica esfalerita³ (c-CdTe), na Figura 6 e a estrutura wurtzita⁴ hexagonal (w-CdTe), na Figura 7 [12].

Os diagramas esquemáticos da Figura 8 mostram a seqüência de empilhamento para as diferentes estruturas de CdTe. As estruturas dos semicondutores binários apresentam duas subredes, cristalograficamente equivalentes, mas ocupadas por um componente cada. Os átomos "anti-site" são os defeitos pontuais mais comuns, mas há também átomos ionizados além de elétrons livres e buracos.

³ A estrutura esfalerita (ZnS) consiste de duas redes cúbicas de face centrada interligadas de dois diferentes átomos e deslocadas de ¹/₄ da diagonal do cubo.

⁴ A estrutura wurtzita consiste de duas redes hexagonais compactas interligadas de dois diferentes átomos. Na estrutura cristalográfica hexagonal o eixo C dos grãos é geralmente orientado verticalmente à camada base durante o crescimento.



Figura 6 - Estrutura esfalerita



Figura 7 - Estrutura wurtzita hexagonal



Figura 8 - Diagramas esquemáticos das estruturas (a) hexagonal e (b) cúbica do CdTe. Em a, a orientação é tal que o plano basal do hexagonal compacto é horizontal e a seqüência AB-AB-AB é destacada. Em b, a orientação é tal que o plano compacto 111 é horizontal e a seqüência ABC-ABC-ABC é destacada. As estruturas das células unitárias estão sobrepostas nos diagramas [13].

A maioria dos defeitos forma um arranjo de espaço fechado, o qual leva a formação de uma fase hexagonal local. A presença desta fase hexagonal promove efeitos significativos nas propriedades elétricas dos filmes de CdTe como mostrado por Al-Jassim et al [14].

O CdTe normalmente apresenta a estrutura esfalerita (cfc) que pode ser descrita por camadas duplas de planos {111} na direção <111>. A seqüência normal, perfeita, é AaBbCcAaBbCc... onde cada letra representa um plano de empilhamento. A introdução de qualquer erro na seqüência resultará em um defeito planar. Os defeitos planares mais comuns são a macla, que é produzido por inversão da seqüência e falhas produzidas por remoção ou adição de uma camada dupla [14].

A variação da entalpia com a pressão, para o CdTe a temperatura de 0K, apresentada na Figura 9, mostra que a estrutura wurtzita é mais estável que a da esfalerita para pressões acima de 27 Kbar (20×10^6 torr); enquanto que a variação da energia interna (quantidade de calor armazenada em um corpo) com a temperatura é apresentada na Figura 10.

A Figura 11 apresenta a variação do parâmetro de rede com a temperatura para o CdTe na forma esfalerita sob vácuo.



Figura 9 -Variação de entalpia do CdTe a 0K para as estruturas esfalerita e wurtzita como função da pressão [12].



Figura 10 - A energia interna (eV/atom) do sistema como função da temperatura para o CdTe [12].



Figura 11 - O parâmetro de rede como função da temperatura para o CdTe na estrutura esfalerita [12].

Os filmes II-VI mostram também uma influência do contorno de grão nas propriedades eletrônicas, pois é onde os elementos dopantes se alocam. Em temperaturas de substrato elevadas, a dopagem p pode ser realçada pela presença do oxigênio durante o crescimento.

2.3.

Deposição de filmes finos por evaporação

Neste capítulo serão discutidas as condições termodinâmicas (condições de equilíbrio e previsão da fase estável para um sistema a temperatura e pressão constantes) e cinéticas (velocidade de formação da fase) que permitem controlar a estrutura dos filmes e a concentração de defeitos [15].

A deposição de um filme envolve três etapas básicas: evaporação/sublimação da carga (criação do vapor), transporte de massa através da fase vapor e cristalização a partir da fase vapor (condensação e reação do vapor), como esquematizado na Figura 12.

Diversos parâmetros controlam estes diferentes mecanismos, como a estequiometria da carga na etapa de evaporação, o fluxo de difusão no transporte de massas e a supersaturação durante a cristalização, que dependem eles mesmos, por sua vez, das temperaturas da fonte e da condensação e das dimensões geométricas da câmara. Deve ser lembrado que as reações não dependem da pressão de gases inertes como nitrogênio, argônio ou hélio.

A taxa de vaporização da fonte pode ser controlada variando a temperatura da fonte, de uma maneira similar à sublimação em espaço reduzido [16].



Figura 12 - Esquema de deposição de filmes finos

No CSS, base do sistema proposto, o transporte de massa das espécies gasosas ocorre por meio da difusão. O fluxo de massas devido à difusão é proporcional ao produto do gradiente de concentração e coeficiente de difusão. No CSS, o gradiente de concentração é determinado pela diferença entre as pressões parciais de equilíbrio na fonte e substrato e pela separação física entre eles [17]. A reação química superficial é rápida e a deposição é limitada pelo transporte das espécies gasosas Cd e Te₂ até o substrato [18].

As seguintes reações foram propostas para o crescimento do cristal como mostra a Figura 13 [18].

Adsorção Superficial:

(1) $Cd(g) + *(s) \leftrightarrow Cd(s)$

(2) $Te_2(g) + 2^*(s) \leftrightarrow 2Te(s)$

Mecanismo de Eley-Rideal:

(3) $\operatorname{Te}_2(g) + 2\operatorname{Cd}(s) \leftrightarrow 2\operatorname{CdTe}(b) + 2^*(s)$ (4) $\operatorname{Cd}(g) + \operatorname{Te}(s) \leftrightarrow \operatorname{CdTe}(b) + ^*(s)$

Mecanismo de reação superficial: (5) $Te(s) + Cd(s) \leftrightarrow CdTe(b) + 2^*(s)$

onde * (s) designa um local disponível na superfície e "b" se refere a CdTe sólido. A deposição de CdTe é iniciada pelas reações (1) e (2), adsorção dos vapores elementares. Após a adsorção, existem dois mecanismos postulados para a formação da espécie sólida. Um mecanismo é o de Eley-Rideal - (3) e (4) - em que a reação ocorre entre as espécies Cd adsorvidas e a fase gasosa Te₂ e a reação complementar com Te adsorvido e a fase gasosa Cd. O segundo mecanismo é uma reação de superfície (5) entre duas espécies adsorvidas.

Porém, é necessário um estudo prévio do que ocorre na fase vapor, entre a fonte e o substrato.



Figura 13 - Mecanismo possível de deposição de CdTe - mecanismo de Eley-Rideal. Lado esquerdo: átomos de Cd(g) reagem com Te condensado para formar CdTe antes que o Te possa re-evaporar. O processo análogo - com Te₂(g) reagindo com Cd momentaneamente condensado, é indicado no lado direito [19].

A nucleação de CdTe em substratos de vidro é mais difícil do que em vidro revestido. Assim, o filme de CdTe depositado em vidro consiste em cristalitos com faces bem desenvolvidas e geralmente não é contínua [20].

2.3.1.

Nucleação e crescimento

As moléculas de vapor são primeiramente adsorvidas na superficie do substrato nos estágios iniciais do processo de deposição. Sobre a primeira camada, a nucleação pode ocorrer e núcleos de tamanho crítico serão formados. Pela difusão superficial, os núcleos estáveis agem como dissipadores de átomos, esgotando os átomos adsorvidos na sua vizinhança em torno de cada núcleo estável. Nos estágios de crescimento, os aglomerados condensados crescem capturando átomos que chegam à superfície e pela adição direta de vapor. A variação de energia livre de condensação de um núcleo, ΔG , é diretamente proporcional à taxa de supersaturação, que é a relação entre a pressão parcial do elemento na fonte para uma dada temperatura (P_{vapor}) e a pressão parcial do elemento na zona de

deposição (P_{substrato}) para a temperatura T dada em Kelvin. A taxa de nucleação é extremamente afetada pela supersaturação S [21].

$$\Delta G = -\frac{k_B T}{V} \ln \left(\frac{P_{vapor}}{P_{substrato}} \right)$$

onde $S = \frac{P_{vapor}}{P_{substrato}}$

onde

k_B – constante de Boltzmann V – volume do átomo (cm^3)

Equação 1

A atmosfera residual tem um papel importante durante a vaporização, por isso, o efeito do vapor de água residual no processo da vaporização e de condensação foi estudado por Dumas [22].

As energias das espécies que chegam ao substrato são da ordem de somente 0.05- 0.1 eV significando que têm energia limitada para a migração superficial para encontrar bons sítios de nucleação. Os substratos devem ser livres de contaminantes para permitir níveis razoáveis de adesão do filme. Assim, atenção considerável tem que ser dada ao procedimento de limpeza. Por causa da falta de mobilidade superficial há uma probabilidade elevada que o revestimento conterá vazios e será menos denso do que o material em "bulk". Isto conduz à formação de tensão no revestimento, geralmente tração, que resulta freqüentemente na delaminação e ondulação do filme [23].

O crescimento de um cristal é geralmente compreendido e descrito em função de uma transição de fase do estado líquido ou vapor para o estado sólido. Os estágios iniciais de deposição do filme podem ser descritos pela ocorrência de três processos superficiais sucessivos [24]:

- A adsorção do monômero a partir da fase gasosa;
- A formação de núcleos estáveis (nucleação) e
- O crescimento de ilhas estáveis.

Estes processos podem ser impedidos por mecanismos adversos tais como a convecção natural e a turbulência descontrolada influenciando os processos de nucleação e a cinética de crescimento.

A morfologia de um filme fino é influenciada pela estrutura e propriedades do substrato, pelas condições que prevalecem durante a deposição e pelas propriedades de transporte de massa, tal como as taxas de difusão nas diferentes orientações cristalográficas [25].

Seria extremamente útil poder prever a microestrutura (tamanho de grão, forma de grão, orientação de grão, textura, vazios, densidade de discordâncias, rugosidade) de filmes finos policristalinos como função de suas condições de deposição (temperatura, distribuição de fluxo, método de deposição, geometria de substrato, materiais) [26].

O crescimento a partir da fase vapor em sistemas de espaço reduzido é difícil de controlar por causa dos numerosos mecanismos envolvidos:

- Reações químicas na fonte e nas zonas de condensação que podem às vezes ser restritivas pela Termodinâmica
- Transferência da massa e de calor dentro da fase gasosa
- Inibição dos locais de nucleação por moléculas absorvidas, ou pela dissipação de energia no sólido em conseqüência da transformação gas-sólido.

A deposição de uma nova fase sobre superfícies sólidas envolve nucleação e crescimento de ilhas, possivelmente seguido por coalescimento.

Quando os átomos que se condensam são mais fortemente ligados uns aos outros do que à superficie, é o chamado modo de crescimento de Volmer-Weber (VW), a formação tridimensional de aglomerados é esperada (ilhas). Ao contrário, no caso de forte interação entre átomos que chegam e o substrato, ocorre o modo de crescimento de Frank-Van der Merwe (FVM), que leva à nucleação e ao crescimento de camadas 2D. O terceiro modo é o de Stranski-Krastanov (SK), para o qual a força motriz é a tensão. Após um crescimento inicial de uma camada de molhamento (2D), a tensão interna leva o sistema para um crescimento 3D para minimização de energia Os modos de crescimento de filmes finos são apresentados na Figura 14 [24].



J. N. Stranski and L. Krastanov, Ber. Akad. Wiss. Wien 146, p. 797 (1938).

Figura 14 - Ilustração esquemática dos modos de crescimento de (1) Volmer-Weber (VW) – crescimento 3D de ilhas, (2) Frank-van der Merwe (FM) – modo de crescimento 2D de camadas e (3) Stranski-Krastanov – modo composto de ilhas e camadas.

A taxa de deposição e a morfologia do filme depositado podem ser controladas variando a temperatura do substrato, a temperatura da fonte e a pressão residual. Em geral, o tamanho de grão aumenta com temperatura crescente do substrato e espessura crescente do filme enquanto os grãos se tornam menos densos a baixas taxas de deposição [27].

A taxa de produção de núcleos condensados em um vapor supersaturado depende de sua energia livre de formação. Esta energia pode ser dividida em duas partes dependentes do tamanho: um termo volumétrico dependendo da diferença de potencial químico da fase condensada e fase vapor e um termo representando a energia requerida para a formação de superfície que é proporcional à área. O primeiro termo representa uma força motriz; o segundo representa uma barreira à formação do núcleo. A competição entre estes dois termos resulta em um máximo de energia livre, que ocorre para um tamanho crítico de núcleo. Como a taxa de nucleação é uma função muito forte da pressão de vapor P_{vapor}, como indicado na Equação 1 (isto é, relação de supersaturação), a pressão no substrato, ponto de nucleação, deve ser determinada [28].

Co-deposição

A situação onde A e B são depositados simultaneamente é denominada co-deposição. Na maior parte dos casos, a co-deposição não conduz a uma distribuição homogênea dos componentes. Os processos de decomposição dos materiais acontecem inicialmente e são determinados preferencialmente pelas concentrações, pelas mobilidades e pelas energias de superfície dos materiais envolvidos e pelos parâmetros do processo. É esta variedade de influências agindo simultaneamente que faz a distribuição de fases em filmes codepositados pouco previsível. A co-deposição real somente pode ser conseguida pelo uso de duas fontes de componentes [29].

Os filmes preparados por co-deposição tendem a apresentar uma maior concentração de contaminantes. A mobilidade do filme é alta, enquanto a do contaminante, como óxidos, é baixa nas condições de deposição. Conseqüentemente, cristais tridimensionais do filme se desenvolvem durante a condensação enquanto o contaminante desenvolve camadas bidimensionais. Essas fases formadas podem se situar nos contornos de grão dos filmes policristalinos, ou os cristais dos filmes podem se encontrar dispersos na fase contaminante que é, em muitos casos, um composto amorfo. Estas estruturas estão esquematizadas na Figura 15 [30].



Figura 15 - Figuras esquemáticas de estruturas compostas no caso de (a) baixa e (b) alta concentração de componentes aditivos minoritários, e no caso de aditivos como o maior componente (c) [30].

Deve ser notado que, contrário ao processo de solidificação a partir de um fundido, onde a separação de fases e os fenômenos de nucleação podem ser totalmente tratados por equilíbrio termodinâmico, a solidificação a partir de um vapor binário envolve vários processos de não equilíbrio interdependentes como a restrição de mobilidade de partículas a uma zona de crescimento aproximadamente bidimensional no caso de deposição a baixa temperatura; diferentes mobilidades de diferentes materiais na zona de crescimento; a incorporação de defeitos, a formação de ilhas e a formação de colunas e vazios devido ao efeito de auto-sombreamento [31].

A formação de aglomerados e ilhas assim como a distribuição de tamanhos de ilhas (ISD – "island size distribution") é de considerável interesse devido a sua dependência com os diferentes mecanismos de condensação, agregação e crescimento [32].

A microestrutura policristalina é metaestável quando comparada a um único cristal. A energia armazenada nos contornos de grão fornece a força motriz para o crescimento do grão. Sob algumas circunstâncias durante o processo de cristalização, a microestrutura policristalina se torna instável e alguns grãos podem crescer de forma anormal, consumindo grãos menores. Este tipo de crescimento se origina do crescimento preferencial de alguns grãos sobre seus vizinhos e é decorrente de partículas de segunda fase, efeitos superficiais e textura.

O crescimento a partir do vapor das espécies é limitado pelo componente minoritário. A quantidade adicional do componente majoritário é rejeitada na interface do cristal onde cria uma camada de estagnação pela qual a espécie minoritária e o vapor molecular devem difundir para alcançar o cristal. Espera-se que as impurezas menos voláteis fiquem concentradas na região do cadinho [33].

2.3.3.

Influência de impurezas no processo de deposição

A maioria das propriedades de filmes semicondutores é sabida ser fortemente influenciada pelas concentrações de impurezas residuais na câmara durante a deposição. Conseqüentemente, a fabricação de CdTe a partir de substâncias de alta pureza iniciais e com baixa concentração de impurezas gasosas (oxigênio, hidrogênio, etc.) é de interesse e importância [34].

Durante uma deposição real, a presença de impurezas no caminho das partículas que deverão ser depositadas é inevitável. Possíveis fontes de impurezas são o gás residual na câmara de vácuo e traços de elementos contidos nos gases de processo. A presença de impurezas pode ter dois efeitos principais [29]:

- Variações na mobilidade do material da matriz
- Variações na energia superficial da matriz, pela sua influência na molhabilidade. As impurezas podem melhorar o molhamento, levando da situação *b* para *a* na Figura 16 ou inibindo este na situação reversa.



Figura 16 - Impurezas podem melhorar (a) ou inibir (b) a molhabilidade [29]

A presença de pequenas concentrações de oxigênio gera distorções na rede original de CdTe produzindo mudanças estruturais. O oxigênio apresenta raio atômico muito menor que o Cd e o Te ($r_{oxigênio} = 0,73$ Å, $r_{cádmio} = 1,48$ Å $r_{telúrio} = 1,36$ Å) acarretando forte deformação na rede, podendo resultar em amorfização da estrutura para grandes quantidades de oxigênio incorporadas [35].

Não foram encontradas referências sobre estudos de transformações estruturais do CdTe induzido pela concentração de oxigênio. Apesar de diferentes processos geralmente incorporarem o oxigênio, não se conhece o seu papel e se afeta primeiramente o volume de CdTe ou as superfícies e os contornos de grão. Assim, a incorporação do oxigênio necessita ser compreendida e controlada, sendo dependente da estrutura dos filmes e, conseqüentemente, do processo de deposição do CdTe.

2.3.4.

A cinética de crescimento de cristais

O artigo clássico de Burton, Cabrera & Frank (1951), conhecido como BCF, e muito citado na literatura sobre crescimento de cristal, considera não somente a Termodinâmica (situação de equilíbrio), mas o que acontece ao sistema fora do equilíbrio. Nós temos que considerar a presença das torções, das bordas e também dos defeitos, em particular, discordâncias em parafuso. O artigo de BCF, e os desenvolvimentos dele são completamente matemáticos, assim serão considerados somente alguns casos simples, a fim de introduzir termos e estabelecer algumas maneiras de descrever os processos de superfície.

Primeiramente, é necessária a definição de supersaturação, S (ver a Equação 1), e força motriz termodinâmica $\Delta \mu = kT \ln S$. A supersaturação é a força motriz para todas as transformações de fase. Δμ, a diferença entre o potencial químico do componente fora de sua região de estabilidade e o potencial químico do componente em uma fase termodinamicamente estável é zero no equilíbrio e diferente de zero durante as transformações de fase. Para que o cristal cresça, o componente na fase cristalina deve ter um potencial químico menor do que teria na fase a partir da qual o cristal está se formando. Em segundo lugar, um átomo pode ser adsorvido na superfície, com uma energia de adsorção (positiva) Ea, relativa a zero no vapor (isto é também chamado de energia de desorção). A taxa com a qual o átomo que chega dessorve é dada, aproximadamente, por $exp(-E_a/kT)$, onde se especifica a freqüência pre-exponencial como v_a para a distinguir de outras freqüências; isto pode variar lentamente (não exponencial) com T. Terceiro, o átomo que chega pode difundir sobre a superfície, com energia Ed e correspondente preexponencial v_d . É esperado que $E_d < E_a$, talvez muito menos. A difusão do átomo adsorvido considera um movimento aleatório em duas dimensões, e o coeficiente de difusão bidimensional é dado então por:

 $D=(v_d a^2/4) \exp(-Ed/kT),$

E o tempo de vida do átomo que chega antes da desorção é

 $\tau_a = \nu_a^{-1} \exp(E_a / kT).$

Os principais pontos que resultam das considerações acima são:

(1) o crescimento de cristal é difícil em um terraço perfeito, e uma supersaturação substancial é requerida. Quando o crescimento ocorre, prossegue através de estágios de nucleação e de crescimento, com monocamadas de ilhas grossas (pits) nucleadas antes que o crescimento possa prosseguir.

(2) uma borda, ou degrau na superfície captura átomos presentes dentro de uma zona de largura x_s . Se apenas etapas individuais ocorrem na superfície, estes crescerão, e a superfície resultante crescerá muito mais lentamente. Em geral, superfícies ásperas crescem mais rapidamente do que superfícies lisas, de modo que a forma final do crescimento consiste inteiramente de faces de crescimento lento.

O bom controle da variação na espessura do revestimento é de importância crítica. Especialmente em escala industrial, o controle eficaz é difícil. Pela evaporação em vácuo, a espessura depende de muitos fatores: sua posição com relação à fonte de vapor, a forma da fonte e a distribuição dos átomos emitidos pela fonte de vapor. Para taxas baixas de deposição (abaixo de 5 nm/s) ou taxas baixas de evaporação, a distribuição espacial do feixe atômico pode ser descrita pela lei de cosseno de Knudsen. Então, é possível avaliar a taxa de deposição em qualquer ponto fixo M do substrato, usando a expressão matemática.

$$v_d = \frac{v_e}{\rho} g(\theta) \frac{h}{(r^2 + h^2)^2}$$

onde v_e é a taxa de evaporação, ρ é a densidade do metal depositado, h é a distância fonte-substrato e r é a distância entre o ponto M e um eixo passando pela fonte e perpendicular ao plano que contém o substrato, como apresentado na Figura 17. Se a distribuição espacial do vapor do feixe puder ser descrita por uma lei de cosseno de Knudsen, então $g(\theta) = \left(\frac{1}{\pi}\right) \cos \theta$. Conseqüentemente, a taxa de deposição é proporcional à taxa da evaporação. Entretanto, observou-se que, quando a taxa de deposição aumenta (>5 nm/s), esta lei não mais é verificada. A distribuição espacial do vapor, $g(\theta)$, e, por consequência, a distribuição da espessura se tornam proporcionais à taxa de evaporação [36].



Figura 17 - Desenho esquemático de um elemento superficial recebendo cobertura de uma fonte de pequena área

2.3.5.

Morfologia de filme e densidade

Uma das primeiras correlações entre a morfologia e a temperatura de substrato foi feita por Movchan e por Demchishin (1969). Este modelo foi desenvolvido depois por Thornton (1974, 1977) para incluir o efeito da pressão da câmara. Na situação normal de deposição, a maioria dos átomos condensantes chega de uma direção ao substrato. Dependendo de sua própria energia e da temperatura do substrato (T) terão uma oportunidade de difundir através da superfície do substrato para encontrar um sítio de nucleação. Os átomos subseqüentes podem se juntar aos anteriores, ou, se sua energia ou a temperatura for baixa, podem começar novos locais de nucleação. Em energia e temperatura baixas, as estruturas piramidais invertidas crescerão em direção a fonte de átomos condensantes com grandes vazios entre eles. Isto ocorre quando a relação da temperatura do substrato com o ponto de fusão do condensado (T_m) está entre 0.1 e 0.3. Quando a temperatura do substrato aumenta, alguma difusão superfícial adicional pode ocorrer e o revestimento se torna mais denso. Para uma relação T/T_m mais elevada o processo de crescimento torna-se dominado pela difusão superfícial dos átomos que chegam e, então, grãos colunares se formam e um filme denso é obtido. Mesmo em valores

mais elevados de T/T_m a difusão pode participar levando à formação de grãos equiaxiais [23].

2.4.

Técnica de sublimação em espaço reduzido (CSS) para deposição de filmes de CdTe

Filmes finos para células solares podem ser depositados por uma variedade de processos que levam a diferentes taxas de deposição e qualidade de material. A tecnologia de filme fino geralmente permite alta produção com reduzido consumo de material e energia no processo de fabricação. Os processos de deposição para as estruturas integradas são bastante eficientes na produção em massa, sendo importante lembrar que a eficiência prática de diferentes filmes é o determinante crucial no seu potencial competitivo.

Filmes policristalinos de CdTe têm sido depositados por várias técnicas incluindo eletrodeposição, sublimação em espaço reduzido (CSS), reação entre cádmio, iodeto de cádmio e telúrio sob pressão reduzida e combinação direta dos elementos cádmio e telúrio (ver Tabela 1). Cada técnica tem os seus próprios méritos. A combinação de vapores dos elementos é a mais flexível, a eletrodeposição em solução aquosa é a mais eficiente do ponto de vista energético, e a técnica CSS produz filmes a maiores taxas [20].

| Processo de deposição | Eficiência de | Área útil |
|------------------------------------------|---------------|-------------------------------|
| | conversão (%) | depositada (cm ²) |
| Sublimação de compostos | 15,8 | 1,05 |
| Transporte de Vapor | 8,4 | 7200 |
| Eletrodeposição | 14,2 | 0,02 |
| Epitaxia da camada atômica (ALE) | 14,0 | 0,12 |
| Deposição por reação química de vapor de | 11,9 | 0,08 |
| organo metálico (MOCVD) | | |
| Deposição física de vapor (PVD) | 11,8 | 0,3 |
| Epitaxia de feixe molecular (MBE) | 10,5 | 0,08 |
| Pulverização catódica | 10,4 | 0,1 |
| Deposição por reação química de vapor a | 9,9 | 1 |
| pressão atmosférica (APCVD) | | |

Tabela 1 - Processos de deposição de CdTe [37]

A deposição de filmes de CdTe por CSS, usualmente utilizada, é baseada na dissociação reversível do CdTe a altas temperaturas [20]:

 $2CdTe(s) \leftrightarrow 2Cd(g) + Te_2(g)$

A fonte do CdTe e o substrato são mantidos a uma pequena distância em uma atmosfera controlada, sendo a fonte mantida a uma temperatura mais alta que o substrato. A fonte de CdTe se dissocia, devido à alta temperatura utilizada, nos seus elementos que se recombinam na superfície do substrato, depositando o filme de CdTe. Este processo envolve transporte direto de cada componente da fonte através do espaço até o substrato, e na maioria dos casos, a taxa de transporte é limitada pela difusão. Como a pressão de dissociação do CdTe aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura, a taxa de deposição do CdTe deve mostrar uma dependência similar com a temperatura da fonte [20].

A transferência de massa no processo CSS é limitada pela difusão das moléculas Cd e Te₂ pela fase gasosa até alcançar o substrato [38].

A dependência da taxa de crescimento com a temperatura da fonte indica que a vaporização da fonte é limitante. Temperaturas de substrato altas ou baixas resultam em morfologias muito diferentes. Filmes depositados em temperaturas baixas de substrato possuem grãos pequenos, enquanto os de elevadas temperatura possuem grãos maiores e facetados [39].

2.5.

Conceitos da teoria cinética

Fenômenos de equilíbrio são descritos pela termodinâmica, e em uma escala microscópica pela mecânica estatística. Entretanto, uma parte apreciável da ciência de materiais é relacionada à cinética, onde a taxa de mudança de estruturas metaestáveis (ou a sua inabilidade de mudar) é dominante. Uma condição termodinâmica é a pressão do vapor em equilíbrio com um cristal de um elemento puro; uma condição cinética típica é o crescimento do cristal a partir do vapor.

As fontes de vapor podem ser caracterizadas como fontes de efusão, com uma área de abertura relativamente grande, ou como fontes de Knudsen, onde um pequeno furo é usado. Como a pressão pode ser até atmosférica em determinados casos, APCVD (CVD a pressão atmosférica), a taxa de crescimento pode ser elevada, e a tecnologia de ultra alto vácuo não é uma necessidade absoluta; mas o controle das impurezas é um problema dominante.

A cinética das reações relacionadas com o crescimento do CdTe depende da temperatura e das concentrações dos gases imediatamente próximos ao substrato. Em particular, estas reações não dependem da pressão de gases inertes tais como o N_2 , Ar ou He. Assim a química da reação heterogênea, isto é, o jogo das reações que ocorrem no substrato, é o mesmo para o CSS, a deposição de vapor elementar, ou APCVD. A diferença básica é o mecanismo do transporte de massas [19].

As questões sobre os mecanismos de reação e a taxa que limita suas diferentes etapas são altamente complexas, pois se sabe que todas as reações da fase gasosa até a superfície do filme estão relacionadas entre si e que há pouca informação sobre os estados intermediários da reação [40].

2.5.1.

Vaporização

O processo de deposição proposto consiste, primeiramente, em gerar vapores dos elementos Cd e Te a partir da sublimação, ou evaporação, das fontes elementares. Neste processo os materiais são vaporizados por aquecimento direto, em um cadinho, usando-se a radiação. Uma vantagem da técnica é que a evaporação pode ser realizada em uma câmara de vácuo de modo que a contaminação do substrato por gases residuais seja reduzida. Para melhor pureza o sistema deve ser tal que o material possa ser evaporado a partir do centro do cadinho e as reações com as paredes do cadinho minimizadas [23].

Quando a evaporação em cadinhos separados é empregada, os compostos são criados por fluxos atômicos misturados como mostrado na Figura 18:



Figura 18 - Distribuição de vapores

Os elementos inicialmente deixam o cadinho com diferentes taxas devido às diferenças na pressão de vapor para uma mesma temperatura. Em conseqüência da Termodinâmica que indica a formação de um depósito estequiométrico de CdTe, quantidades vaporizadas a mais de um ou outro elemento podem ser desperdiçadas. O processo aqui utilizado reduz essas perdas por ser realizado em espaço fechado. Para os elementos Cd e Te, o vapor inicial é rico em cádmio, o componente mais volátil. Deve ser notado que diferentes materiais têm diferentes pressões de vapor e temperaturas de fusão.

2.5.1.1.

Distribuição do vapor

A produção de depósitos uniformes em grandes áreas é uma exigência para processos industriais, porém a distribuição espacial da densidade do vapor não é uniforme. Para uma dada fonte, com geometria apresentada na Figura 19, a intensidade do vapor varia com θ , como na Equação 2, onde n=1 para fontes de superfície planar [41].

 $I(\theta) = I_0 \cos^n \theta$

Equação 2



Figura 19 - Geometria da câmara de evaporação

Devido a essa distribuição de emissão de uma fonte plana, os filmes depositados se apresentam mais finos nas bordas, com a seguinte distribuição no substrato [41]:

$$\frac{d_{local}}{d_{centro}} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{r}{h}\right)^2\right]^{(n+3)/2}}$$

Equação 3

 d_{local} – espessura local do filme sobre o substrato plano a uma distância r

 d_{centro} – espessura do filme diretamente acima da fonte de vapor

r – distância ao ponto médio do substrato

h - distância fonte-substrato

n - expoente de 0 a 4 (n=1 para fontes planares)

A translação do substrato é empregada geralmente para reduzir variações composicionais através da superfície do filme, porém não foi aqui utilizada. Pequenas diferenças composicionais existem como um resultado da variação na distribuição da densidade do vapor da fonte e das colisões do vapor entre as espécies A e B exibindo uma distribuição espacial da densidade do vapor que é não uniforme e dependente das numerosas variáveis de processo.

2.5.1.2.

Livre caminho médio

Uma característica importante de um gás, usada para definir as várias regiões de fluxo do gás e o mecanismo dominante de transporte de massas é o livre caminho médio entre colisões moleculares na fase gasosa, definida pela distância média que a molécula percorre sem colidir com nenhuma outra molécula.

O livre caminho médio entre colisões moleculares na fase de gás é relacionado inversamente proporcional à densidade molecular, ou pressão, empregando a equação de estado dos gases ideais e à seção transversal molecular, sendo dado pela Equação 4 [40].

$$\lambda(cm) = \frac{1}{\sqrt{2}} x \frac{k_B T}{\pi d^2} x \frac{1}{P}$$

Equação 4

onde k_B é a constante de Boltzmann, d é o diâmetro da molécula [m], T e P são temperatura [K] e pressão total do sistema [Pa]. A Equação 4 permite calcular o livre caminho médio para o Cd e o Te nas condições do sistema proposto, 450^oC e pressão total do sistema de 7x10⁻⁴ mbar (5,2x 10⁻⁴ torr):

| molécula | $d_i (Å=10^{-10}m)$ | λ (cm) |
|-----------------|---------------------|-------------------|
| Cd | 2,96 | 25,51 |
| Те | 2,72 | 30,21 |
| Te ₂ | <mark>5,44</mark> | <mark>7,55</mark> |

Tabela 2 – Livre caminho médio para T= 450° C e P= $7x10^{-4}$ mbar (5,2x 10^{-4} torr)

A partir do livre caminho médio, é possível determinar o número de Knudsen, $K_{n,}$ um valor adimensional que indica o regime do transporte de massa. Este número é dado pela divisão entre o livre caminho médio e a distância fonte-substrato.

$K_n = \frac{\lambda}{h}$

Equação 5

Quando o livre caminho médio é muito maior que o comprimento do sistema, $K_n >> 1$, ocorre o regime de fluxo molecular para uma evaporação livre. Neste regime, as moléculas podem se mover livremente, sem interferência de outras. Para $K_n << 0,1$ ocorre o fluxo viscoso ou contínuo, onde o fluxo de gás se dá pela diferença de pressão. Para $K_n \sim 1$ temos uma faixa transicional entre o fluxo molecular e o contínuo, conhecido como o fluxo de Knudsen [42,43]. Assim, foi estabelecida a distância fonte-substrato do equipamento de deposição em 12mm, para se trabalhar no regime de fluxo molecular para as moléculas de Cd e Te.

2.5.1.3.

Taxa de evaporação

Fluxo molecular

A evaporação a partir de uma superfície livre é denominada de Evaporação de Langmuir. A sublimação e a evaporação são processos de ordem-zero, isto é a taxa da perda de massa de uma amostra sob condições isotérmicas devido à vaporização deve ser constante desde que sua área de superfície livre não mude. Langmuir forneceu uma relação válida para pressões abaixo de 10^{-4} atm, quando a taxa de vaporização é independente do gás residual devido à baixa resistência oferecida [44]:

$$a \propto P_{S} \left(\frac{W}{T}\right)^{1/2}$$

a – taxa de evaporação específica (Kg/m².s)

Ps – pressão de vapor saturado a uma temperatura T (Pa)

W – peso molecular do evaporante (Kg/mol)

T – temperatura absoluta do evaporante (K)

Knudsen postulou que as moléculas de vapor podem atingir a superfície de um substrato e serem parcialmente refletidas. Então, a taxa de evaporação em massa em g/cm².s teria uma redução de α ($\alpha \le 1$), o coeficiente de evaporação da espécie, dada pela equação 6, onde N_e é o número de partículas da fonte, P é a pressão hidrostática agindo sobre o evaporante na fase condensada e P* é a pressão parcial do gás em equilíbrio com sua fase condensada a uma dada temperatura T [45]:

$$\Gamma = m \frac{dN_e}{A_e dt} = \alpha \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \left(P^* - P\right)$$

Equação 6

No caso de sublimação congruente, sistema normalmente usado em CSS, foi mostrado [46] que o transporte de massas é limitado pela evaporação da fonte a altas temperaturas e pela condensação em temperaturas baixas.

Fluxo viscoso

A taxa de evaporação por unidade de área para um líquido em equilíbrio com o seu vapor foi derivada por Hertz e modificada por Knudsen [47]:

$$\frac{dN_e}{A_e dt} = \left(2\pi m k_B T\right)^{-1/2} \left(P^* - P\right)$$

Heinrich-Hertz deduziu experimentalmente que a taxa de evaporação era proporcional a (P*-P), o que é consistente com a teoria cinética na qual as taxas de choque são proporcionais à pressão. Assim, a taxa de evaporação atingiria um máximo no vácuo absoluto (P=0).

Para o fluxo de Knudsen, efusão, a taxa de evaporação em massa não apresenta redução, sendo o coeficiente de evaporação da espécie α igual à unidade. Assim, a Equação 6 é reduzida a:

$$\Gamma = m \frac{dN_e}{A_e dt} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \left(P^* - P\right)$$

A massa total de material evaporado pode ser calculada [47]:

$$M_e = \int_0^t \int_0^{A_0} \Gamma dA_e dt$$

Mesmo nesta região, pequenas diferenças composicionais existem em conseqüência da variação na distribuição da densidade de vapor das espécies A e B que conduzem às taxas diferentes de interdifusão [48].

2.5.2.

Modelo de fluxo de difusão

2.5.2.1.

Fluxo molecular

O transporte de massa da fonte do gás ocorre através da difusão. A maioria dos trabalhos foi executada em sistemas fechados onde o transporte de vapor é normalmente limitado pela difusão, que depende das pressões parciais dos gases constituintes e residuais na câmara [49]. O fluxo de massa devido à difusão é proporcional ao produto do gradiente da concentração e do coeficiente de difusão. No CSS, o gradiente da concentração é determinado pela diferença entre as pressões parciais do equilíbrio na fonte e no substrato e pela separação física entre eles.

Conhecer o mecanismo de transporte de massas do Cd e Te é útil para se controlar as propriedades estruturais da camada policristalina.

Para se ter uma estimativa sobre as condições adequadas de crescimento do filme de CdTe pelo procedimento proposto, serão calculados os fluxos de difusão da fonte ao substrato pelo modo de vaporização em linha reta. O fluxo de difusão dos átomos de Cd (ou Te) é dado por [7]:

$$J_{j} = -D_{j} \frac{\partial C}{\partial X}$$

onde D_j é o coeficiente de Cd (ou Te) e X é a coordenada perpendicular à superfície de crescimento e crescente na direção da fonte. Como a separação fonte-substrato é pequena no CSS, a derivada pode ser substituída por uma razão finita. Então, após considerar o comportamento de um gás ideal, o fluxo de átomos de Cd (ou Te) é:

$$J_{j} = -D_{j} \left(\frac{P_{\text{sup}} - P_{fonte}}{k_{B} T d} \right)$$

onde $(P_{sup} - P_{fonte})$ é a diferença entre as pressões de vapor na superfície do substrato e na fonte, d é a distância fonte-substrato, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Para estimar o fluxo, foi assumido que P_{fonte} >> P_{sup}, então:

$$J_{j} = D_{j} \left(\frac{P_{fonte}}{k_{B}Td} \right)$$



Com base na Equação 7, e considerando que D_{Cd} e D_{Te_2} podem ser considerados da mesma ordem devido aos seus raios atômicos, é possível obter a relação entre fluxos J_{Cd} e J_{Te_2} para o fluxo molecular em uma faixa de temperaturas, que é mostrada na Figura 20.

$$\frac{J_{Cd}}{J_{Te_2}} = \frac{P_{Cd}}{P_{Te_2}}$$

Equação 8



Figura 20 - Fluxo de átomos de cádmio e de telúrio em função da temperatura de evaporação.

2.5.2.2.

Fluxo viscoso

Sob vácuo, o fluxo J pode ser calculado de acordo com a relação de Hertz-Knudsen, lembrando que para a saída a partir do orifício de uma célula de Knudsen, a taxa de chegada do gás (partículas) numa superfície qualquer, é dada por [50]:

$$J = \frac{\alpha_i N_A P_i}{\sqrt{2\pi M_i RT}} \text{ ou, sendo } \rho_i \text{ a densidade:}$$
$$J_i = \alpha \frac{M_i P_i}{\rho_i \sqrt{2\pi M_i RT}} \Rightarrow N_A = \frac{M_i}{\rho_i}$$

 ρ_i

Equação 9

$$J_{Cd} = \frac{\alpha_{Cd} N_A P_{Cd}}{\sqrt{2\pi M_{Cd} RT}} \qquad J_{Te_2} = \frac{\alpha_{Te_2} N_A P_{Te_2}}{\sqrt{2\pi M_{Te_2} RT}}$$

onde M_j, P_j, α_j são respectivamente a massa molar, a pressão parcial e o coeficiente de evaporação da espécie j. R é a constante ideal dos gases (R=8.314J/K) e N_A é o número de Avogadro (6,022 x 10²³/mol). Os coeficientes de evaporação α_{Cd} e α_{Te_2} , para o fluxo de Knudsen, são iguais a 1.

Dessa forma, a relação de fluxos $J_{\it Cd}$ / $J_{\it Te_2}$ que chega ao substrato é:

$$\frac{J_{Cd}}{J_{Te_2}} = \frac{P_{Cd}}{\sqrt{M_{Cd}}} x \frac{\sqrt{M_{Te_2}}}{P_{Te_2}}$$

Equação 10

Comparando a Equação 8 e a Equação 10, vemos que a razão entre os fluxos de Cd e Te no modo viscoso e no modo molecular diferem de 1,5, o que é mostrado na Figura 20.

Considerando fontes com geometrias equivalentes e a uma mesma distância do substrato, se todos os vapores que chegam ao substrato se condensarem, a condição de manutenção da estequiometria do CdTe é dada por:

 $2J_{Cd} = J_{Te_2}$

Equação 11

Para as condições de pressão de vapor na temperatura proposta de 450^oC, $J_{Cd} \gg J_{Te_2}$, que permite dizer que o telúrio é o elemento limitante para a reação de formação do CdTe.

2.5.2.3.

Velocidade

A velocidade média de uma molécula do gás de massa M, na temperatura absoluta T, é dada por [51]:

$$v = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} \cong 1,46 \times 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} [cm/s]$$

R – constante universal dos gases = $N_A.k_B$

M – massa molar

Equação 12

A partir do cálculo acima é possível notar que as velocidades do cádmio e do telúrio $(v_{Cd} = 1.5v_{Te2})$ são da mesma ordem para uma mesma temperatura e, portanto, não devem ter uma influência apreciável no fluxo total das partículas.

2.5.2.4.

Tempo de formação de uma monocamada de Cd e Te₂.

Assumindo que cada átomo que alcance o substrato adere a ele, e que o fluxo é constante e igual ao fluxo inicial, o tempo para formar uma monocamada de Cd (ou Te) é [7]:

$$T_j = \frac{n}{J}$$

Equação 13

onde n é o número de átomos por unidade de área requerida para formar uma monocamada $(6,3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2})$ e J é o fluxo de difusão. O tempo de formação para as camadas de telúrio e cádmio é mostrado, isoladamente, na Figura 21. O tempo de formação de uma monocamada de telúrio puro é, pelo menos, uma ordem de grandeza menor que para a formação da monocamada de cádmio puro. Este resultado aponta novamente para o telúrio como elemento controlador da formação de CdTe e é consistente com a conclusão de 2.5.2.2.



Figura 21 – Tempo de formação de uma monocamada em relação a temperatura.

2.5.3.

Modelo de fluxo total do gás

Será utilizado o modelo baseado em Chuk et al [52] onde o material CdTe é transportado, numa deposição por CSS, por difusão da fonte para o substrato devido à diferença de pressão causada pela menor temperatura do substrato. Este modelo também pode ser aplicado na deposição com transporte isotérmico, pois as reações químicas que ocorrem durante a vaporização são similares se associadas com a dissociação do CdTe. A diferença de pressão no modelo aqui proposto não depende de uma diferença de temperatura, mas das fontes elementares de vapor. As pressões parciais p_j das espécies gasosas no equilíbrio estão de acordo com as seguintes reações:

 $Cd(s) \Leftrightarrow Cd(g)$ Te(s) \Leftrightarrow Te₂(g) + Te₃(g) + Te₄(g) +... + Te₇(g) A partir de cálculos no Thermocalc, verificamos que a espécie $Te_2(g)$ é predominante no vapor de Te. Por isso, aproximaremos para:

 $Te(s) \Leftrightarrow 1/2 Te_2(g)$

Para o caso de não haverem gases residuais na câmara:

$$N = N_{Cd} + N_{Te_2}$$
$$N_i = \frac{p_i}{RT} = \frac{n_i}{V}$$

onde N_{Cd} e N_{Te2} são as concentrações molares das substâncias gasosas, dadas pelo número de moles por volume ou pela pressão parcial do gás dividida por R (constante universal dos gases) e T, a temperatura absoluta.

Devemos ainda considerar a reação que ocorre na área do substrato:

$$Cd(g) + \frac{1}{2}Te_2(g) \rightarrow CdTe(s)$$

Equação 14

onde a constante da reação é K(T).

As equações de Curtiss-Hitchfelder [53] que consideram, além da difusão, o fluxo total do gás, podem ser escritas para o caso dado, com a difusão térmica negligenciada, como segue:

$$\frac{d}{dx}\frac{N_{Cd}}{N} = \frac{j_{Te_2}N_{Cd} - j_{Cd}N_{Te_2}}{N^2D}$$

onde D é o coeficiente de difusão binário da mistura do gás e j_i é o fluxo da substância *i*. O desenvolvimento desta equação chega então a dois casos distintos: fase gasosa estequiométrica e não estequiométrica.

A partir das pressões de vapor dos elementos podemos definir a quantidade E(0), a estequiometria do vapor próxima a fonte e E(L), a estequiometria do vapor próxima ao substrato segundo Sha et al [54].

$$E(0) = \frac{P_{Cd}(0)}{P_{Te_2}(0)} = \frac{5,61x10^2}{2,49x10^1} = 22,53 \text{ para } 450^0 \text{C}$$

 $P_{Cd}(L)$ e $P_{Te_2}(L)$, as pressões parciais na região de deposição, podem ser resolvidas considerando a pressão de equilíbrio do Cd e do Te com a camada condensada CdTe respectivamente, a partir da Figura 29. Assim, a quantidade E(L) é obtida graficamente para a faixa de 650K a 900K.

$$E(L) = \frac{P_{Cd}(L)}{P_{Te_{\gamma}}(L)} = \frac{P_{Cd/CdTe}(L)}{P_{Te_{\gamma}/CdTe}(L)} = 2$$



Figura 22 - $P_{Cd/CdTe} e P_{Te_2/CdTe} em função da temperatura$

Para o caso estequiométrico, situação aqui proposta, Chuk et al [52] concluíram que a pressão era a obtida termodinamicamente para a reação da Equação 14. Assim, o problema de transferência de massa da substância pode ser resolvido para as pressões de vapor onde a taxa de transferência J é máxima. A condição em que o processo é de quasi-equilibrio não pode ser cumprida e o transporte é governado pela cinética da reação química heterogênea. A condição necessária para que o cálculo esteja correto é que a pressão de gás residual após a câmara ter sido evacuada e selada seja muito menor do que a pressão no substrato. O método descrito pode também ser usado para calcular transferência de massa em outros semicondutores binários [52].

Devem ser consideradas as limitações cinéticas principalmente devido à baixa temperatura, reações na fase vapor e tamanho da fonte. É indicado o uso de fontes "moídas" de forma a aumentar a taxa de evaporação e facilitar a liberação de partículas de óxidos presentes [55].

Lembrar então que o fluxo de massas será do cadinho em direção ao substrato e limitado pela reação de formação do CdTe.

Para o equipamento de deposição aqui proposto (ver capítulo 3.3.2.1), onde a distância fonte-substrato é de 12mm e o substrato tem 27mm de largura, podemos calcular a variação de espessura no substrato com a geometria da Figura 19, a partir da Equação 3.

$$h = 12mm$$

$$r \max = 13,5mm$$

$$\frac{d_{local}}{d_{centro}} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{r}{12}\right)^2\right]^2}$$

Equação 15

A Figura 23 mostra a distribuição de espessuras calculada com a Equação 15 para uma única fonte de evaporação plana de pequena área e equidistante das bordas do substrato. A variação da espessura é muito grande e limita a largura útil do substrato para cerca de 10mm. Isto certamente sugere uma geometria em que a fonte (ou as fontes) sejam distribuídas de maneira mais uniforme.



Figura 23 - Variação de espessura do filme ao longo do substrato.

Taxas de crescimento satisfatórias somente podem ser conseguidas quando uma quantidade suficiente de reagentes chega na superfície do crescimento. Os parâmetros mais importantes no processo são: velocidade do fluxo; temperatura e sua distribuição no sistema; pressão do sistema; geometria do reator; propriedades do gás ou do vapor [56].

2.5.4.

Gás residual (oxigênio) e taxas de transporte de massa

O fluxo de massas é limitado pela quantidade de gases residuais no sistema. Apesar do Cd e Te usados terem pureza melhor que 5N (99.999% com respeito às impurezas metálicas), tais materiais podem conter contaminantes não metálicos, predominantemente oxigênio em níveis de 100 ppm ou mais.

O oxigênio apresenta um efeito marcante sobre as propriedades elétricas do CdTe, mas os mecanismos físico-químicos ainda não estão bem detalhados. Segundo levantamento realizado por Contreras-Puentes et al [57] há uma controvérsia de opiniões. Alguns autores supõem que as moléculas de oxigênio não se comportam como dopantes tipo p no CdTe e outros supõem que a presença do oxigênio durante a deposição, aumenta a densidade do aceitador em CdTe. Outros autores consideram que a presença do oxigênio tem algumas desvantagens e alguns benefícios. As desvantagens são relacionadas a uma diminuição no tamanho de grão com uma tendência a aumentar a recombinação do portador de carga no volume de CdTe. Os benefícios são uma melhor cobertura nos filmes, e então uma conseqüente redução na densidade de vazios. Experimentalmente a presença de oxigênio diminui a taxa de crescimento abaixo do limite de difusão, confirmando sua ineficiência como agente de transporte e agindo como um gás reativo durante a deposição. Contreras-Puente et al [57] confirma a influência do oxigênio nas propriedades estruturais dos filmes de CdTe produzidos por CSVT: a orientação diminui e o parâmetro de rede é quase constante, mas seu valor é maior do que o valor da amostra aleatória, mostrando um aumento no volume da rede. Os processos cinéticos são fortemente influenciados pela presença do oxigênio na câmara, com uma tendência à redução da taxa de crescimento, mas ao mesmo tempo com uma redução na rugosidade das amostras [57].

A estrutura cristalina relativamente aberta e a natureza iônica deste composto permitem fácil formação de vacâncias nativas e defeitos intersticiais que são altamente móveis mesmo a baixas temperaturas. Assim, as propriedades de filmes de CdTe podem ser alteradas através de tratamentos térmicos. A presença de oxigênio no filme, localizado na superfície e nos contornos de grão, ajuda no processo de geração de vacâncias de Cd ao agir como sumidouro de Cd.

Uma superfície rica em Te é suscetível à oxidação. Os óxidos possíveis de se formar são TeO_2 e CdTeO₃ ou uma mistura de ambos. A oxidação de Te e CdTe funciona como um mecanismo de degradação de células não encapsuladas [10].

Arizpe-Chávez et al [58] mostraram que existe uma transição da fase cúbica para a hexagonal com a incorporação de átomos de oxigênio na rede de CdTe. Esta incorporação do oxigênio na rede de CdTe não tem nenhuma substituição preferencial por átomos de Cd ou Te. Sendo o raio de um átomo de oxigênio menor do que um átomo de Cd ou Te, os átomos de oxigênio substitucionais podem encolher a rede que se torna distorcida.

Quando o nitrogênio é introduzido na câmara de crescimento, ele catalisa a incorporação de oxigênio presente na câmara em pequenas proporções. Este processo é muito mais eficiente do que se tivéssemos introduzido oxigênio e argônio na câmara. A

quantidade de oxigênio incorporada depende das pressões parciais de nitrogênio e oxigênio presentes na câmara de crescimento durante a deposição do filme [59].