

Resultados

3.1.

Base de dados termodinâmicos

Apesar dos vários bancos de dados disponíveis, ainda há falta de dados para sistemas ternários e maiores, sendo necessário que sejam estimados. Assim, foi realizado um estudo da literatura para evitar omissões de fases ou espécies possíveis. Todos os compostos possíveis de serem formados devem ser incluídos no cálculo.

Para isso, consideramos os elementos presentes na câmara como sendo Cd, Te e O, obtendo os seguintes compostos possíveis, com base nos cálculos do programa Thermocalc [60] para as condições do sistema.

Espécies gasosas:

Cd(g), CdO(g), CdTe(g), O(g), O₂(g), O₃(g), Te(g), Te₂(g), Te₃(g), Te₄(g), Te₅(g), Te₆(g), Te₇(g), TeO(g), TeO₂(g), TeO₃(g), Te₂O₂(g), (TeO₂)₂(g)

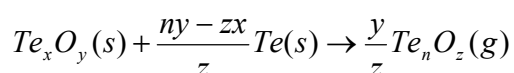
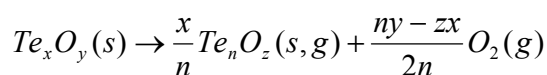
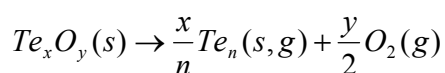
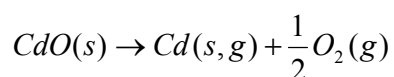
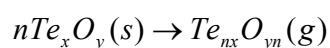
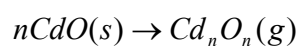
Óxidos (sólidos e líquidos):

CdO, TeO, TeO₂

3.1.1.

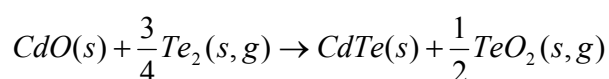
Reações com o CdO(s) e Te_xO_y(s)

Óxidos presentes no material fonte ou, após a primeira deposição na câmara, adsorvidos às paredes do tubo permitem as reações [55]:

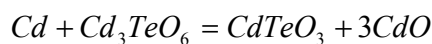
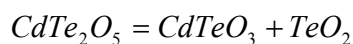
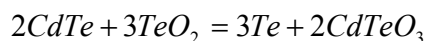
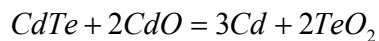
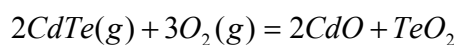
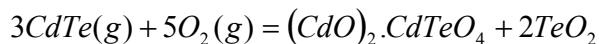
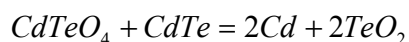
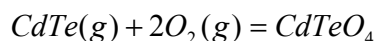
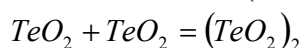
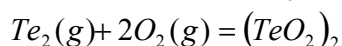
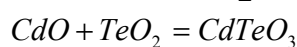
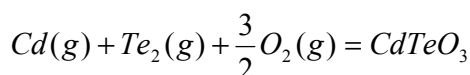
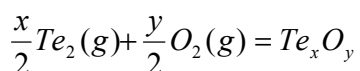
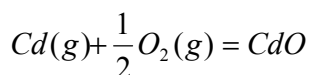
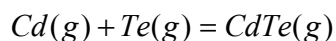


Os óxidos de Te são mais voláteis do que os seus elementos puros, exceto o TeO₂ (pressões parciais de TeO₂ são menores que as do telúrio elementar – TeO e TeO₃ se decompõem abaixo de 400⁰ C). Assim, a remoção do oxigênio requer a redução do TeO₂ inicialmente.

Interessante notar que a redução do CdO é termodinamicamente possível com o Te₂.



Outras reações possíveis de ocorrer [61,62,63,64]:



3.1.1.1.

Reações químicas

Com o item anterior, a ausência de compostos importantes foi notada. Para recalculer os diagramas de predominância, foi necessária a construção de um banco de dados termodinâmicos (H, S, Cp) para os novos compostos da lista que não se encontravam no Thermocalc.

Pelas reações propostas, foi observada a necessidade da inclusão de dados termodinâmicos [61,62] para CdTeO₃ no Thermocalc [60], um composto isolante estável

que funde a aproximadamente 675-690 °C [63]. Observar a alta estabilidade química para o CdTeO_3 devido ao íon TeO_3^{2-} pela sua simetria tetraédrica.

Os dados para CdTe_2O_5 , Cd_3TeO_6 e CdTeO_4 não foram encontrados. Porém, os três são decompostos. Segundo Behrens [64] CdO(g) não é uma espécie importante no vapor de equilíbrio para temperaturas abaixo de 1379K.

3.1.2.

Reação de formação do CdTe sem a presença de gases residuais

A partir de cálculos realizados no programa Thermocalc [60] para a pressão de trabalho ($P=0,1 \text{ Pa}$), são obtidos alguns parâmetros termodinâmicos de interesse para a reação $\text{Cd(s)} + \text{Te(s)} \Rightarrow \text{CdTe(s)}$, sem a presença de gases residuais.

A Figura 24 mostra os dados de entalpia, entropia e energia livre obtidos no Thermocalc [60] para a formação de CdTe(s) a partir de Cd(s) e Te(s) . Notar que para todas as temperaturas, o ΔG de formação do CdTe é menor do que zero, de onde se conclui que a reação de formação é estável. A variação da entropia, S , a 594K e 724K corresponde à fusão do cádmio e do telúrio respectivamente.

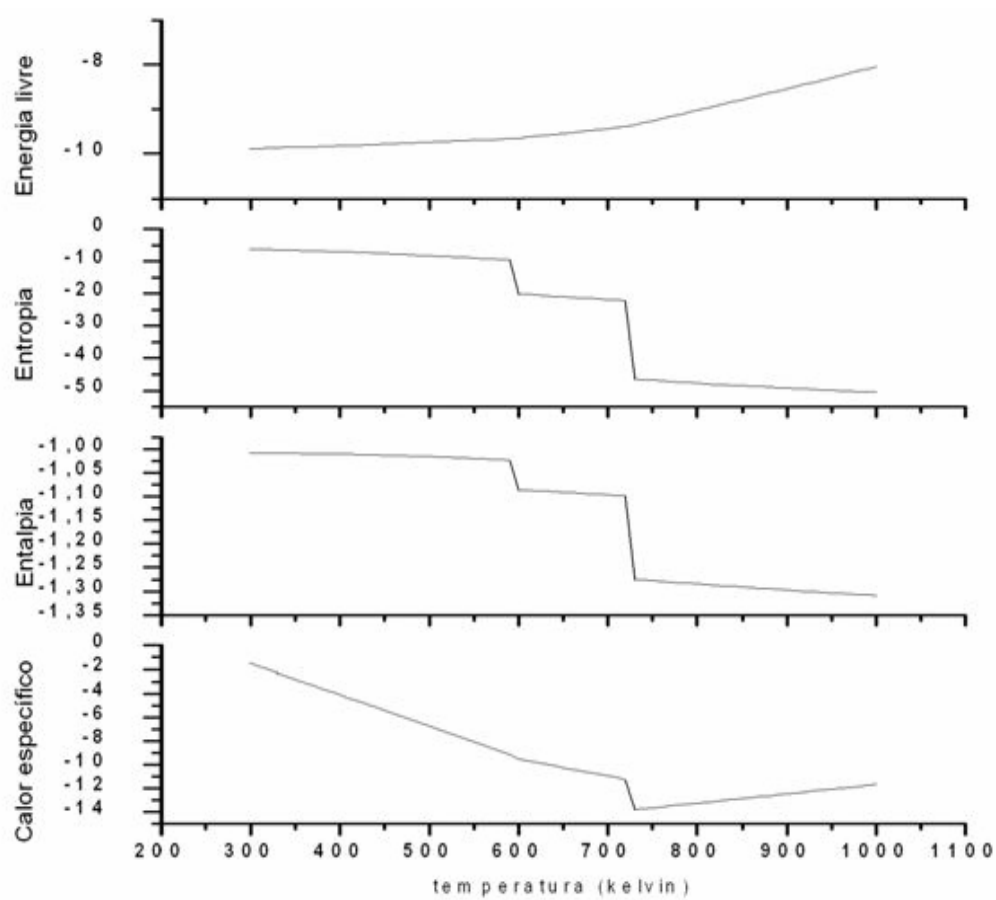
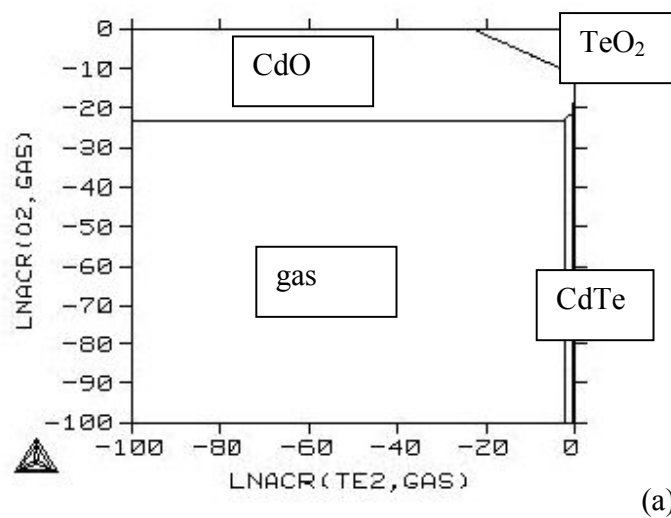
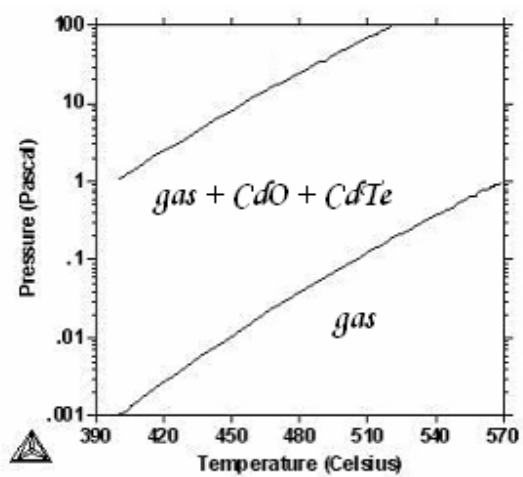


Figura 24 - Dados termodinâmicos obtidos a partir do programa Thermocalc [60]

A partir de novos cálculos no programa Thermocalc [60], com o novo banco de dados incluindo o CdTeO_3 , foram construídos os diagramas de potencial termodinâmico e o diagrama $P \times T$ mostrando as fases presentes na temperatura e pressão utilizadas na Figura 25.



(a)



(b)

Figura 25 – (a) Diagrama de predominância para as condições da deposição $T = 773\text{K}$ e $P = 0.1\text{Pa} \approx 10^{-3}\text{ mbar}$. (b) Diagrama $P \times T$ mostrando as fases mais estáveis.

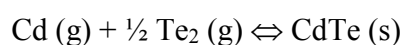
3.2.

Modelagem termodinâmica

3.2.1.

Introdução

A síntese dos compostos do grupo IIA-VIB é facilitada pelas entalpias de formação fortemente negativas (ΔH_f) e pressões de vapor dos compostos muito baixas em relação aos seus elementos constituintes. A reação de equilíbrio para o sólido CdTe e os vapores Cd e Te é a seguinte:



A partir da observação das pressões de vapor em equilíbrio sobre CdTe é possível verificar que este composto tem uma menor pressão que o Cd e Te puros para uma mesma temperatura. Além disso, o diagrama de fases Cd-Te assegura a composição de fase única nos depósitos formados sob vácuo a temperaturas acima da ordem de 400⁰C. Tomando isto por base, podemos explicar o processo de crescimento proposto para os filmes de CdTe que é baseado em uma configuração CSS isotérmica (ICSS) com fontes de evaporação elementares em vez de compostos como feito em Larramendi et al [65]. A diferença entre o processo proposto quando comparado ao de Larramendi é a co-deposição ao invés de deposição em camadas o que agiliza o processo. O sistema inteiro está na mesma temperatura, assim a única força motriz para o crescimento do filme é a diferença da pressão do vapor entre a fonte e o substrato (na primeira exposição) ou a superfície previamente crescida do filme. Isto é devido à diferença química dos potenciais entre os elementos puros e o composto.

3.2.2.

Diagrama de fases

O diagrama de fases é um diagrama que representa graficamente a fase estável de um sistema a temperatura e pressão constantes [66]. Ele representa um papel importante no entendimento de diversas disciplinas científicas e tecnológicas, sendo um guia importante na produção, processamento e aplicação de materiais [67].

Os benefícios de se calcular os equilíbrios de fase são:

- Economia de tempo e dinheiro
- Previsão e modelagem de processo
- Melhores taxas de rendimento
- Controle da compatibilidade de materiais
- Controle de poluição e corrosão
- Orientação no desenvolvimento de materiais

A combinação dos diagramas T-X e P-T nos permite preparar amostras de CdTe, ricas em Cd ou Te, por deposição sob temperatura definida em composição de atmosfera controlada, assim a estequiometria do sistema CdTe pode ser controlada pelas pressões parciais dos elementos Cd e Te na fase gasosa.

O diagrama de fases do sistema CdTe (Figura 26) é um diagrama simples, que mostra uma única fase composta estável bem definida que funde congruentemente a 1095⁰C e duas reações eutéticas degeneradas com composições próximas a Cd e Te puros segundo Haloui 1997 [68].

Para temperaturas maiores que 500⁰C, se ampliarmos a região central do diagrama de fases Cd-Te, a fase composta pode existir em uma estreita faixa de composições, indo de levemente rica em Cd a levemente rica em Te, sendo a região de existência aproximadamente simétrica em torno da composição estequiométrica já que a relação entre os raios de Cd e de Te é aproximadamente igual à unidade. O excesso máximo de Te é de $\approx 10^{-3}$ at%, assim como o de Cd [69].

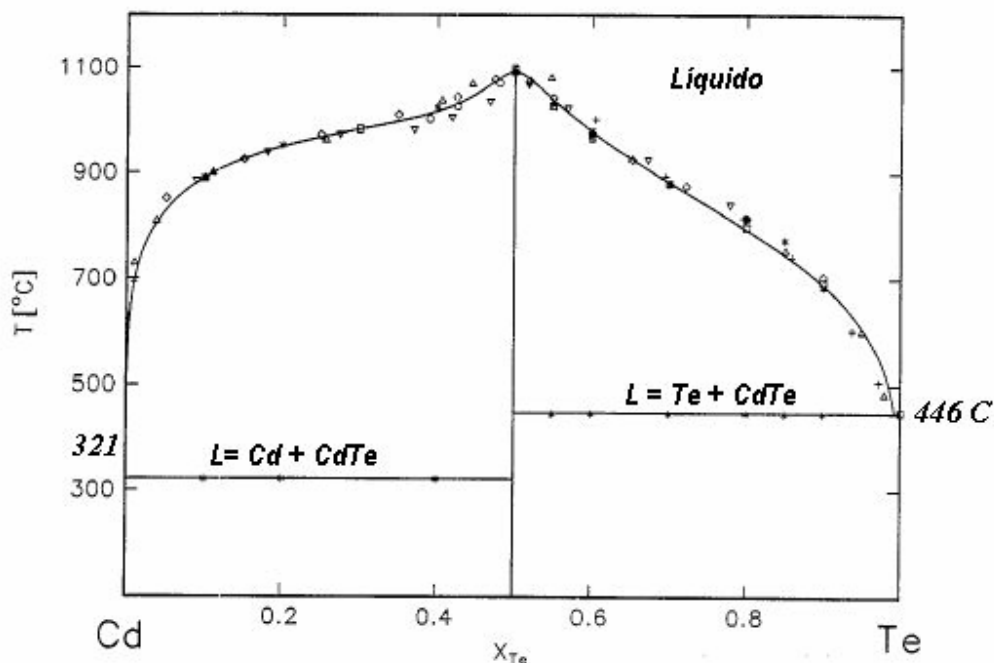


Figura 26 - Diagrama de fases Cd-Te para pressão atmosférica [68]

3.2.3.

Pressão de vapor

A deposição de compostos requer certos cuidados para se alcançar a estequiometria, assim é importante conhecer as pressões de vapor dos elementos existentes na câmara de reação.

As pressões de vapor são normalmente determinadas ao permitir que o líquido entre em equilíbrio com o seu vapor. A uma dada temperatura, será atingido o equilíbrio entre a evaporação e a condensação. O resultado será uma pressão parcial constante de vapor denominada pressão de vapor.

Se a pressão de vapor for maior do que a pressão na câmara, a vaporização ocorrerá.

A Figura 27, obtida com o programa Thermocalc [60], mostra as pressões de vapor do Cd, Te_2 e CdTe em equilíbrio com suas fases condensadas estáveis em função da temperatura. Os dados termodinâmicos foram obtidos do banco de dados SUB94 do

programa Thermocalc. Pode-se observar que a pressão de vapor do cádmio monoatômico e do vapor de telúrio diatômico, sua forma predominante na fase gasosa, é muito maior que a pressão de vapor do CdTe, reforçando a proposta do presente trabalho de depositar este composto pela evaporação dos elementos que o compõe. Este gráfico também permite definir uma janela de temperatura e pressão que garante a evaporação do cádmio e do telúrio e minimiza qualquer evaporação do composto formado sobre os substratos. Para cada temperatura escolhida, a pressão total precisa ser inferior a pressão de vapor do Te, elemento com menor pressão de vapor, e superior a pressão de vapor do CdTe. Para uma temperatura de 800 K (527°C), obtém-se a partir do gráfico, que a pressão total precisa se situar entre 10^{-3} e 1 mbar; enquanto que a 600 K deve estar abaixo de 10^{-3} mbar (0,1 Pa). A primeira condição pode ser facilmente obtida com bomba de vácuo mecânica enquanto a segunda estaria numa condição limite em que uma bomba de vácuo difusora talvez seja necessária.

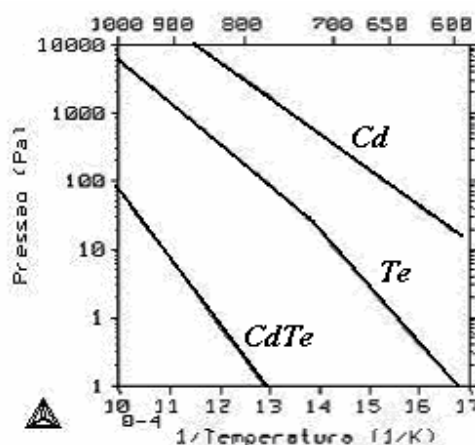


Figura 27 - Pressões de vapor de Cd, Te₂, e CdTe em equilíbrio com suas fases condensadas em função da temperatura.

A Figura 28 apresenta pressões de vapor do Cd, Te₂ e CdTe em equilíbrio com a fase condensada CdTe obtidas com o programa Thermocalc, a partir do banco de dados SUB94. Deve ser notado que as pressões de Cd/CdTe e Te₂/CdTe são muito próximas e mais altas

que a de CdTe/CdTe, sendo esta diferença a força motriz para o crescimento de filmes pelo método proposto.

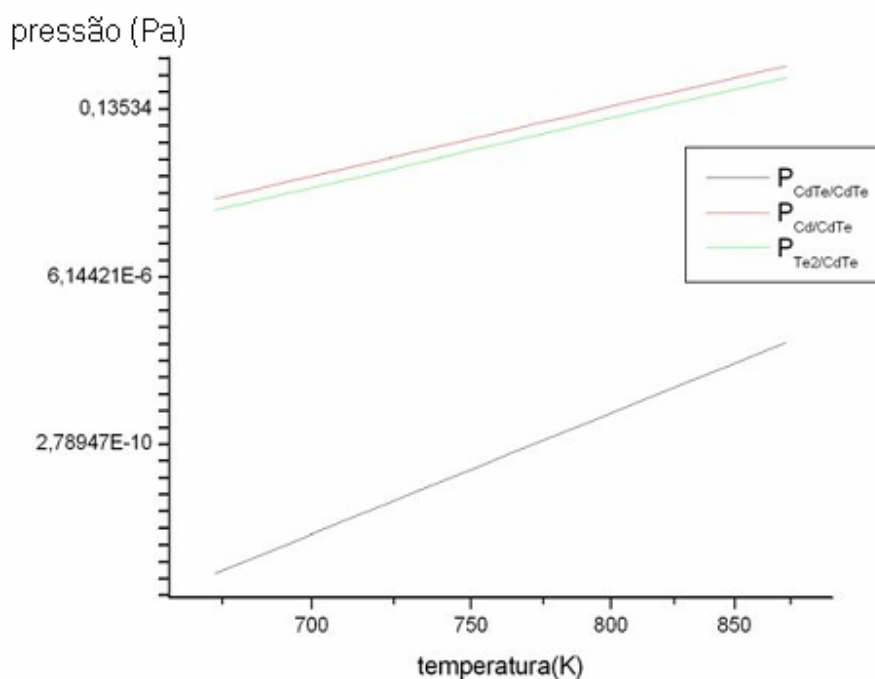


Figura 28 - Pressão de vapor de Cd/CdTe, Te/CdTe e CdTe/CdTe

De acordo com Meyers et al, a pressão de vapor do CdTe é descrita por uma equação de Antoine.

$$\text{Log}(P_{\text{CdTe}}) = 6,823 - 1000/T$$

Equação 16

Esta pressão de vapor é muito mais baixa do que as dos elementos puros. Isto implica que CdTe poderia ser depositado da maneira proposta, empregando fontes de Cd e Te puras. Apesar da formação dos sólidos Cd e Te também poder ocorrer, a pressão de vapor deles será elevada e, provavelmente, irão reevaporar. Assim, o CdTe é o composto sólido de equilíbrio.

A constante de dissociação K_{CdTe} pode ser calculada a partir das pressões parciais na temperatura desejada.

$$K_{CdTe} = P_{Cd} \times (P_{Te2})^{1/2}$$

Equação 17

Quando a câmara contiver cádmio e telúrio com pressões parciais P_{Cd}^0 e P_{Te2}^0 , respectivamente, a deposição do telureto de cádmio acontece se $(P_{Cd}^0) \times (P_{Te2}^0)^{1/2} > K_{CdTe}$.

Assim, as condições de deposição devem ser escolhidas para P_{Cd}^0 e P_{Te2}^0 menores do que as pressões de vapor do cádmio e telúrio na temperatura do substrato [70].

Observe na Figura 27 que a variação da pressão de vapor com a temperatura é muito forte ($d\ln P_{Cd}/dT=0,62$ e $d\ln P_{Te2}/dT=0,18$). Assim, uma pequena variação na temperatura da fonte de acarreta uma forte variação das pressões de vapor, especialmente para o cádmio.

3.2.4.

Diagrama de predominância

O diagrama de predominância é uma representação gráfica com linhas que contornam regiões onde uma fase particular é a mais estável e, portanto, predominante no sentido termodinâmico. Este diagrama é usado para definir as condições termodinâmicas de operação de um processo. Deve ser observado que estes diagramas não consideram qualquer informação cinética relacionada ao processo [71].

Para a sua construção, todas as reações dentro da câmara são consideradas e a energia livre é dada em termos da atividade de uma espécie do gás usando a variável de estado **acr** (espécie, gás) que terá como estado de referência um gás puro da própria espécie. A variável de estado **lnacr (espécie, gás)** é o logaritmo natural desta quantidade. Os potenciais termodinâmicos estão definidos na forma:

$$\Delta\mu = \mu - \mu_0 = RT \ln a$$

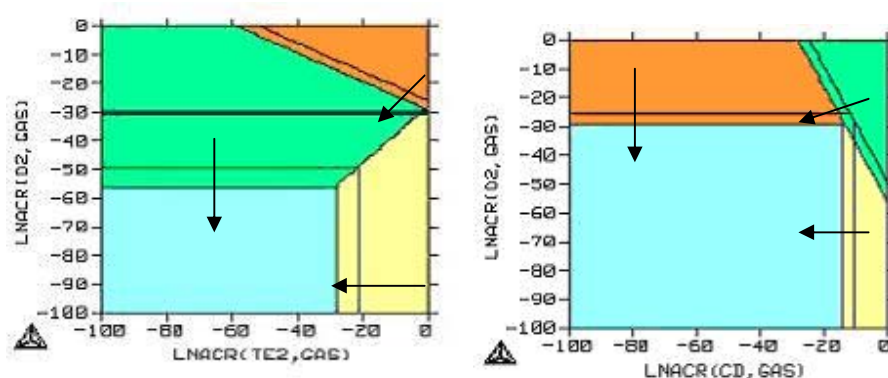
$$\ln a_{cr}(\text{espécie_gasosa}, \text{gas}) = \frac{\Delta\mu}{RT}$$

Equação 18

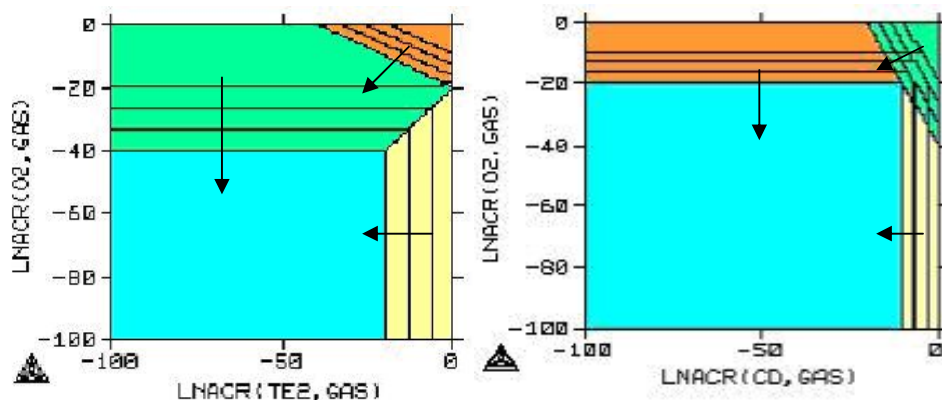
onde μ é o potencial termodinâmico, μ_0 é o potencial termodinâmico do estado de referência, R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura absoluta (K).

As Figura 29 e Figura 30 mostram os diagramas de potencial termodinâmico do gás oxigênio versus o potencial termodinâmico das espécies gasosas Te_2 e Cd para diferentes temperaturas. As cores empregadas nos gráficos servem somente como auxílio para identificar as regiões onde cada fase é estável. Os diagramas de predominância mostram que existem janelas bem definidas para a deposição do CdTe . Além disso, o aumento da pressão favorece a formação do CdTe , aumentando a região em que esta fase é estável na presença de um potencial de telúrio ou cádmio. Com o aumento da temperatura, a região de estabilidade do composto CdTe diminui, mas maiores pressões totais são possíveis dentro do recipiente de deposição. A influência da temperatura fica mais visível na Figura 30, que apresenta as regiões de predominância de cada fase em função da temperatura para uma mesma pressão total do sistema de deposição de 0,1 Pa (10^{-3} mbar).

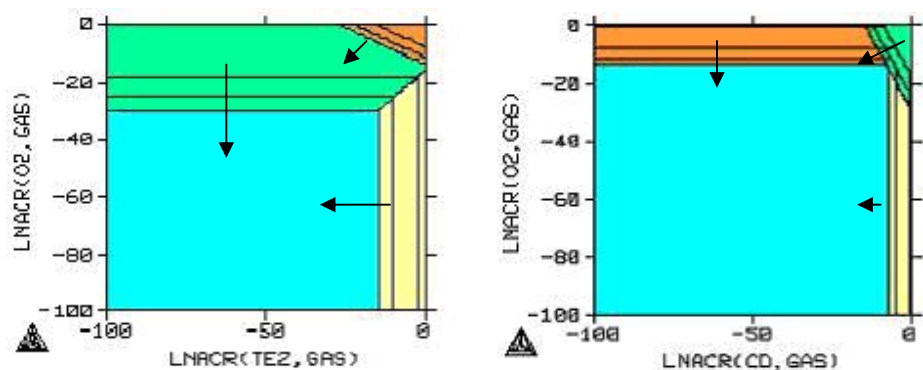
O maior potencial termodinâmico de oxigênio depende dos potenciais das espécies gasosas Cd e Te_2 . Pode-se observar que o oxigênio possui uma influência particularmente importante como contaminante gasoso, pois dependendo da sua atividade química, ou pressão parcial, pode formar diferentes tipos de óxidos. As Figura 29 e Figura 30 mostram a necessidade de se obter uma atmosfera com baixíssimas pressões parciais de oxigênio para se obter CdTe puro.



A) $T=600\text{ K}$ e $P=0.1/0.01\text{ Pa}$.



B) $T=800\text{ K}$ e $P=100/10/1/0.1\text{ Pa}$.



C) $T=1000\text{ K}$ e $P=5000/1000/100\text{ Pa}$.

Figura 29 - Diagramas de potencial do gás oxigênio versus o potencial das espécies gasosas Te_2 e Cd mostrando as fases presentes: ■ gás, ■ CdO , ■ TeO_2 , ■ CdTe . As setas representam o aumento da pressão na câmara de reação.

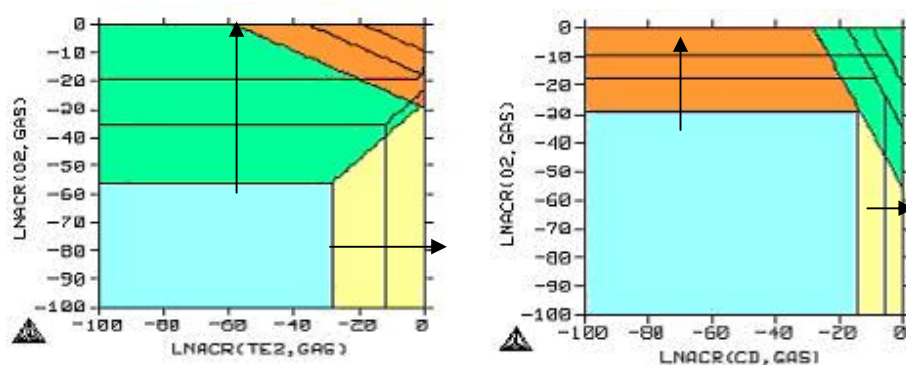


Figura 30 - Diagramas de potencial do gás oxigênio versus o potencial das espécies gasosas Te_2 e Cd mostrando as fases presentes: ■ gás, ■ CdO , ■ TeO_2 , ■ CdTe . As setas representam o aumento da temperatura ($600\text{K} \rightarrow 700\text{K} \rightarrow 800\text{K}$) para uma mesma pressão de 0.1Pa na câmara de reação.

A influência do vapor de água pode ser avaliada, numa primeira aproximação, com os diagramas acima, lembrando que a água se decompõe nas espécies gasosas hidrogênio, H_2 , e oxigênio, O_2 , e que esta reação depende da temperatura. Do ponto de vista termodinâmico, a presença inicial de vapor de água (sem a presença de hidrogênio) irá contribuir para o aumento da pressão parcial do oxigênio e, portanto, dificultar a deposição do CdTe .

Os resultados acima mostram a necessidade de se manter baixíssimas pressões parciais de oxigênio e água, valores que são impossíveis de se obter somente com uma bomba de vácuo. No entanto, estes valores podem ser alcançados se, no interior do sistema fechado de deposição, for colocado algum material que seja forte formador de óxido, ou o sistema seja submetido a várias purgas com gás inerte e a última purga com hidrogênio, para que este seja o gás residual predominante (atmosfera redutora).

A partir dos cálculos termodinâmicos é possível mostrar a existência de uma janela de pressões parciais de Te_2 e O_2 em que o telureto de cádmio (região em amarelo na Figura 21 e 22) é a fase mais estável.

Para maiores pressões totais na câmara de reação, a região de CdTe estável é maior. Porém, esse aumento se dá com progressiva redução das pressões parciais de Cd , Te_2 e O_2 .

O aumento da temperatura para uma mesma pressão total aumenta drasticamente o campo gás e reduz bastante a janela de estabilidade da fase CdTe.

Assim, foram decididos os parâmetros de deposição. Foi escolhida a temperatura de deposição a 450°C para permitir o uso de substrato de vidro comum. A partir daí, pelos diagramas de predominância, decidiu-se por P_{total} da ordem de 7×10^{-4} mbar (valor possível de obter com a bomba de vácuo já existente no laboratório). Para a deposição de filmes de telureto de cádmio (CdTe) a partir de fontes de Cd e Te é necessário P_{O_2} menor que 10^{-20} mbar. Esta pressão parcial, ou atividade química do oxigênio é impossível de ser obtida com bombas de vácuo, mas pode ser alcançada através de reações termodinâmicas.

Esta condição foi obtida em duas etapas: uma redução inicial da pressão parcial de oxigênio através de uma sequência de purgas com o gás nitrogênio UP da AGA, seguido pelo aumento gradual da temperatura do sistema e início da evaporação de cádmio.

A reação termodinâmica que deve ter controlado a pressão parcial do oxigênio foi a oxidação do vapor inicial de cádmio, pois a pressão parcial de oxigênio em equilíbrio com CdO(s) e Cd(l) é $1,83 \times 10^{-25}$ Pa.

3.3.

Método de deposição proposto: CSS diferenciado

3.3.1.

Introdução

O presente método é similar ao CSS, mas usa fontes de elementos em vez de compostos e condições isotérmicas (mesmas temperaturas de fonte e substrato) para o crescimento a partir da co-deposição dos materiais cádmio e telúrio. Este sistema de deposição proposto permite reduzir os custos para o crescimento dos filmes porque o equipamento necessário é simples e a temperatura de trabalho pode ser mais baixa. Estas duas características são importantes para a economia durante o processamento. Além disso, menores temperaturas evitam a difusão de impurezas a partir do substrato de vidro, usado nas células solares de baixo custo, além de evitar algumas reações e subsequente formação de compostos indesejados.

Podemos dividir o processo proposto como se segue, onde cada etapa será posteriormente aprofundada:

1. Evaporação da fonte de Cd e Te na mesma temperatura de crescimento do filme
2. Transporte das moléculas Cd e Te₂ da fonte até o substrato através de uma fase gasosa rarefeita que consiste em moléculas de H₂, O₂, N₂ e seus compostos. A força motriz para transferência de Cd e Te₂ é a diferença nas pressões parciais do equilíbrio de vapores do telúrio (cádmio) sobre fonte de Te (Cd) e o substrato (no início da deposição) ou a camada de CdTe (durante a deposição). Durante o processo de crescimento, a pressão permanece mais elevada sobre a fonte do que sobre a camada crescente.
3. Os vapores de Cd e de Te₂ são transportados no sentido oposto ao gradiente de pressão entre a fonte e o substrato durante o crescimento.

Na camada adjacente ao substrato, a atmosfera é supersaturada nos vapores de Cd e Te₂ e ocorre a formação do CdTe. Está claro que esta formação é um processo complexo. Inclui a reação química que envolve a adsorção dos reagentes, reação, difusão superficial, nucleação e crescimento. Em todas estas etapas o substrato é importante. A princípio, esta etapa pode ser experimentalmente distinta dos processos físicos de transporte de massa pela difusão.

4. Na superfície da camada crescente, o Cd e o Te são consumidos pela reação, o que resulta na formação de uma solução sólida de Cd_xTe_{1-x}. A composição x desta camada é determinada pela quantidade de Cd e Te que chega ao substrato e pela termodinâmica.

Estas etapas ocorrem simultaneamente ou em série, e se qualquer etapa for mais lenta do que outra, ela determinará a taxa deste processo. Os processos controlados cineticamente são limitados por algum tipo de reação química (adsorção ou desorção são reações químicas entre a superfície e a fase gasosa). Todas estas reações químicas envolvem uma barreira de energia, isto é, são processos termodinamicamente ativados. As taxas destes processos aumentam exponencialmente com a temperatura, ou seja, apresentam dependência do tipo Arrhenius.

3.3.2.

Sistema e processo de deposição

Um sistema de deposição empregando vapores de Cd e Te foi projetado para as seguintes condições: gerar vapores de Cd e Te₂ a partir dos materiais fonte Cd e Te metálicos, da Balzers, com 5N de pureza, com único controle para a temperatura da fonte e do substrato e operação de vácuo primário para reduzir exigências de bombeamento. Os modelos foram desenvolvidos estimando o transporte de Cd e Te para a fase gasosa e para fora da fonte em direção ao substrato em linha reta. Este sistema foi construído para verificar a aplicabilidade do modelo termodinâmico. No projeto, o gás de purga foi o nitrogênio ultrapuro 99,999% da AGA. Mantendo as fontes de Cd e Te a uma mesma temperatura que o substrato (450⁰C), as fontes se vaporizam e ocorrem depósitos no substrato. Note que a temperatura de trabalho proposta é maior do que a temperatura de fusão do Cd e do Te, assim, o vapor é obtido a partir da fonte no estado líquido. O sistema utiliza um forno tubular para 1100⁰C da Combustol com um controlador de temperatura acoplado Therma TH9079MP para aquecimento das fontes e geração de vapores e aquecimento do substrato.

Após o carregamento com pequenos pedaços de Cd e Te, o tubo de vidro era conectado a um sistema do vácuo e levado a uma pressão de aproximadamente 7×10^{-4} mbar. O perfil de temperatura é obtido com o forno tubular, mantido a 450⁰C, inexistindo um gradiente térmico entre a zona da fonte e do substrato. Deve ser lembrado que quanto mais elevada a temperatura do processo, mais elevada a taxa de difusão das impurezas nas paredes do recipiente de quartzo. Enquanto o componente puro em excesso reevapora e praticamente satura o volume próximo ao substrato, o gradiente de pressão parcial entre a fonte e o substrato fornecerá a força motriz para o fluxo dos gases e subsequente condensação. Uma vantagem do procedimento proposto é que o volume é extremamente reduzido, o que limita a perda de material de Cd e Te.

Um sistema de deposição, por mais que se tenha cuidado de esquentar as paredes, permite a deposição dos materiais fonte em várias áreas da câmara. Examinando as pressões de vapor dos elementos Cd e Te, verificamos que eles sublimam facilmente a baixas temperaturas. Assim, sempre existirá uma pressão parcial de Cd e Te na câmara

causada pelos resíduos de seus sólidos. Devido a isso, o sistema utilizado para depositar Cd ou Te só deve ser utilizado para esse fim.

3.3.2.1.

Equipamento de deposição

O equipamento usado para a deposição dos filmes de CdTe pela técnica proposta é mostrado esquematicamente na Figura 31.

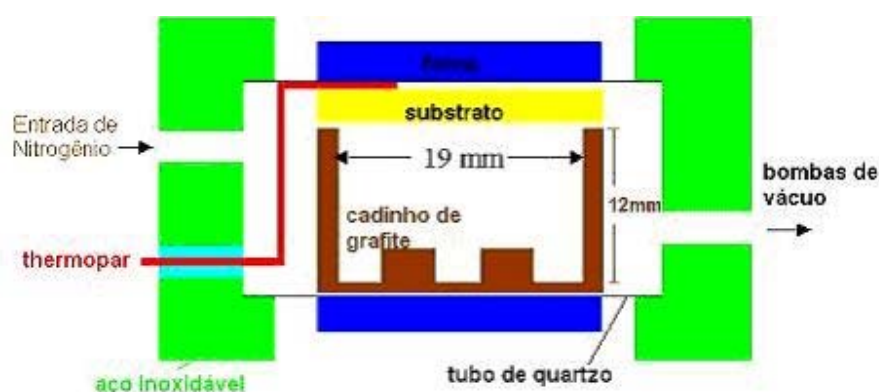


Figura 31 - Esquema do sistema de deposição onde ■ aço inoxidável 304, ■ termopar, ■ substrato de vidro, ■ cola, ■ cadinho de grafite, ■ forno ■ tubo de quartzo

A câmara de reação utilizada ($V_{\text{câmara}} = 1 \times 10^{-4} \text{ m}^3$) foi um tubo de quartzo onde foram montados os cadinhos de grafite contendo cádmio e telúrio separadamente e o substrato. As vantagens das câmaras de vidro são a transparência, baixa taxa de degaseificação, propriedade de isolante elétrico e inércia química. A distância fonte-substrato é de 12mm.

As pressões de vapor dos elementos variam exponencialmente com a temperatura, sendo crítico o seu controle. Assim, as amostras foram depositadas sobre substratos de vidro (27mm x 77mm x 1mm) com a temperatura mantida constante numa faixa de $\pm 2^\circ\text{C}$.

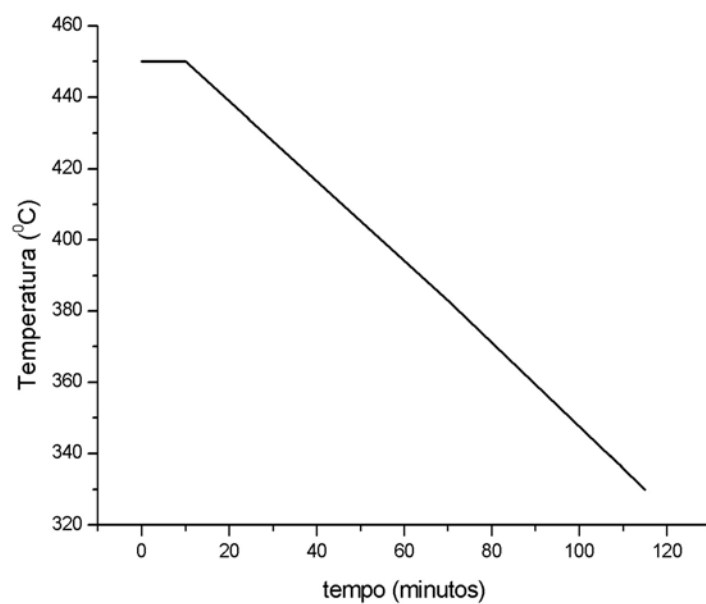
Foi utilizada uma bomba mecânica, rotativa, de duplo estágio Balzers DUO que pode atingir 7×10^{-4} mbar e medidor Pirani TPR010 da Balzers para medir a pressão da câmara.

Após esse vácuo preliminar, a carga de Cd e Te passava a 250°C por aproximadamente 1h, para remover os traços da umidade. Após esse tempo, a ampola era

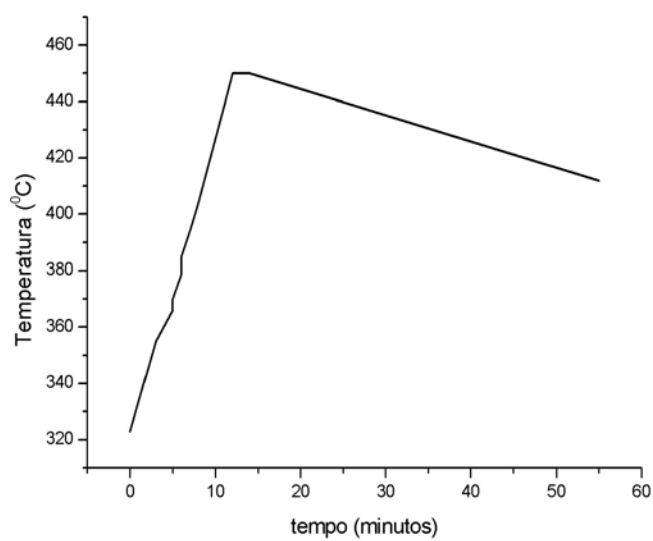
purgada 5 vezes com nitrogênio UP a $0,3 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Só após esse período o forno era levado a 450°C , com uma taxa de subida de temperatura de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Com o término do período de deposição, o forno era desligado. Deve ser notado (Figura 32) que a temperatura decrescia muito lentamente ($-1^\circ\text{C}/\text{min}$) por não haver nenhum tipo de resfriamento forçado.

Passados 30 minutos do desligamento do forno, a bomba de vácuo era desligada. O sistema de deposição só era aberto no dia seguinte.



(a)



(b)

Figura 32 - Temperatura do forno em função do tempo para a amostra depositada durante 10 min (a) e durante 2 min (b).

3.3.2.2.

Cadinho de grafite

Para a deposição, as massas de Cd e Te eram colocadas no cadinho de grafite, fabricado no IME, de forma a se ter $n_{Cd} = m_{Cd}/112,40 \approx n_{Te} = m_{Te}/127,60 \approx n_{CdTe} = m_{CdTe}/240$ suficiente para a deposição de uma determinada espessura de CdTe ($V_{CdTe} = A_{substrato} \times \text{espessura}_{filme}$ e $m_{CdTe} = \rho_{CdTe} \times V_{CdTe}$). O formato e distribuição dos sulcos para a fonte são mostrados na Figura 33.

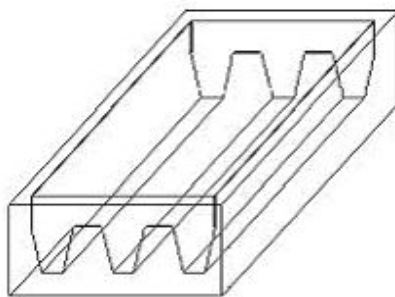


Figura 33 - Cadinho de grafite apresentando 3 sulcos para colocação de materiais fontes. Pedacos de cádmio e pós de telúrio eram colocados sempre nas laterais, deixando o sulco do meio livre.

Ao longo da tese, foram depositados filmes sob diversas condições até que fossem otimizados os parâmetros experimentais das amostras que serão aqui apresentadas. Foram experimentadas as seguintes temperaturas: 350°C, 400°C, 450°C e 500°C. Para as temperaturas de 350°C e 400°C, não houve formação de depósito.

Serão apresentados quatro conjuntos de filmes, conforme a Tabela 3. Os três primeiros substratos foram colocados sobre o cadinho apoiados em um espaçador de quartzo de 2 mm. O outro substrato foi colocado diretamente em cima do cadinho, sem espaçador, porém foi feito um furo de 1mm de diâmetro na face oposta à posição da bomba de vácuo para que fosse possível fazer vácuo no interior do cadinho, conforme mostrado na Figura 34.

As amostras D20 e D21 permaneceram por 30 e 10 minutos com o forno ligado a 450°C , respectivamente, enquanto as D22 e D23 permaneceram por 2 minutos. Após o desligamento do forno, as amostras levavam de 40 a 50 minutos até chegar a temperatura de 400°C , como mostrado na Figura 32.

Deposição	Tempo de deposição (min)	Geometria de deposição
D20	30	Espaçador 2mm
D21	10	Espaçador 2mm
D22	2	Espaçador 2mm
D23	2	Sem espaçador, furo de 1mm no cadinho

Tabela 3 – Resumo das condições de deposição das amostras

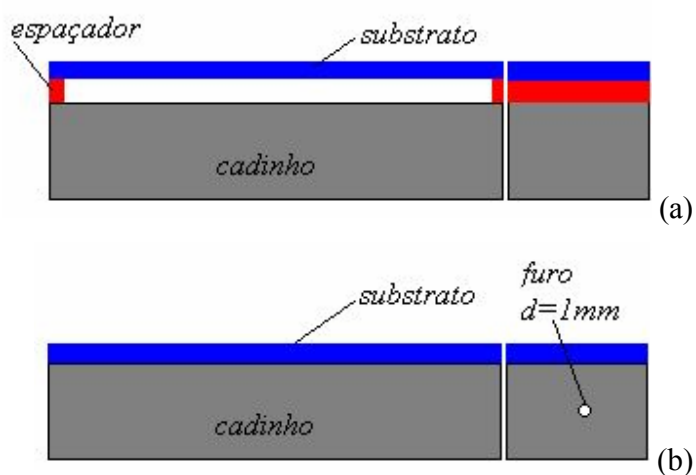


Figura 34 - Vistas laterais dos cadinhos (a) Configuração do cadinho para D20, D21 e D22 e (b) Configuração do cadinho para D23.

3.3.2.3.

Substrato

O substrato mais barato possível para células solares a filme fino é o vidro comercial do tipo “soda-lime”. Conseqüentemente, as temperaturas do substrato são limitadas a no máximo 500°C pelo ponto de amolecimento deste tipo de vidro. Este vidro tem uma superfície extremamente plana e pode ser comprado dos distribuidores sob medida [72].

Os filmes de CdTe foram depositados sobre substratos de vidro “soda-lime”. A presença de sujeira na superfície do substrato pode dificultar a nucleação uniforme do CdTe durante os estágios iniciais de nucleação, assim uma limpeza era realizada nos substratos antes do carregamento.

As etapas realizadas para a limpeza dos substratos foram as seguintes:

1) Desengorduramento da superfície do substrato: feita colocando-se o substrato entre dois tecidos, próprios para limpeza, e embebidos em éter de petróleo. Esfrega-se o tecido sobre as superfícies do substrato diversas vezes.

2) Remoção do éter de petróleo: é feita imergindo-se os substratos em um béquer contendo água destilada e detergente neutro Extran MA nº 2 e aquecendo-se até a temperatura de ebulição da solução. Em seguida, coloca-se o béquer no agitador ultrassônico por 10 minutos.

3) Remoção do detergente e de resíduos de gordura: substitui-se a solução água destilada mais detergente por água destilada pura até que não haja mais a formação de espuma, ou seja, até que não haja mais detergente na água. Feito isso, a água é aquecida novamente até a ebulição, seguindo-se mais 10 minutos de agitação ultra-sônica.

4) Colocação de água destilada, aquecimento e agitação ultra-sônica: após a etapa 4, derrama-se fora a água destilada, adiciona-se água destilada, aquece-se até a ebulição e leva-se, em seguida, ao agitador ultra-sônico por 10 minutos, para a retirada de impurezas da superfície do substrato.

5) Secagem dos substratos: resta somente secar os substratos, o que é feito dispondo-os obliquamente nas bordas de uma placa de Petri e levando-se a placa à estufa.

3.4.

Validação do método proposto

3.4.1.

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura por ser um equipamento versátil, que fornece informação estrutural, morfologia e microestrutura, e química das amostras, sem necessitar de uma preparação sofisticada. Os filmes foram caracterizados usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo DS960, de Zeiss, no modo de elétrons secundários (SE), após o depósito de uma camada de ouro.

Todas as imagens de amostras foram obtidas através do software DitWin1.1, no formato 512 x 480, de forma a uniformizar as imagens, permitindo o uso de um processamento para a medida e distribuição de grãos e análise das espessuras. Isto será importante no processamento das imagens, permitindo que todas as imagens sejam analisadas diretamente. Para a medida de espessura, o substrato era cortado ao meio, fotografado, e as imagens eram processadas para se obter um valor médio do perfil da espessura com o programa KS400, da Zeiss. O processamento digital de imagens permite quantificar informações contidas nas imagens. Neste trabalho era interessante definir a morfologia e tamanhos característicos.

3.4.1.1.

Medidas de Espessuras

Importante salientar que os filmes apresentaram uma forte variação de espessura ao longo do substrato, não tendo sido possível realizar medidas de espessura no perfilômetro. Para um cálculo mais aproximado da variação de espessura proveniente de duas fontes separadas de uma distância h do substrato, foram consideradas a localização das fontes com referência ao substrato, como na Figura 35, permitindo traçar o perfil da Figura 36 que mostra os fluxos de Cd e Te chegando ao substrato para as condições de fluxo molecular e

viscoso, com e sem espaçador. Para o valor d_{local} , foi utilizado o valor do fluxo que chega ao substrato nas situações de fluxo molecular e de fluxo viscoso. O fluxo total de CdTe, considerando que a reação só aconteça quando Cd e Te se encontram é apresentado na Figura 37, tendo sido obtido para os valores mínimos de vapor que chegam ao substrato a partir da Equação 15. Os valores de $z=14$ e $z=12$ correspondem à geometria de substrato com e sem espaçador, respectivamente. Deve ser salientado que a posição de máximo não fica exatamente simétrica no substrato, como esperado, pela diferença de fluxos entre Cd e Te. Essa distribuição confirma que as condições de deposição estão na faixa de fluxo molecular, pois a variação de espessura nos filmes obtidos é grande.

Deve ser lembrado que a deposição só começa a partir do início da evaporação de Te, quando a atmosfera já se encontra rica em Cd.

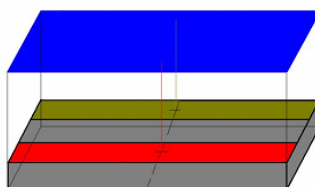


Figura 35 – Desenho esquemático da posição das fontes em relação ao substrato

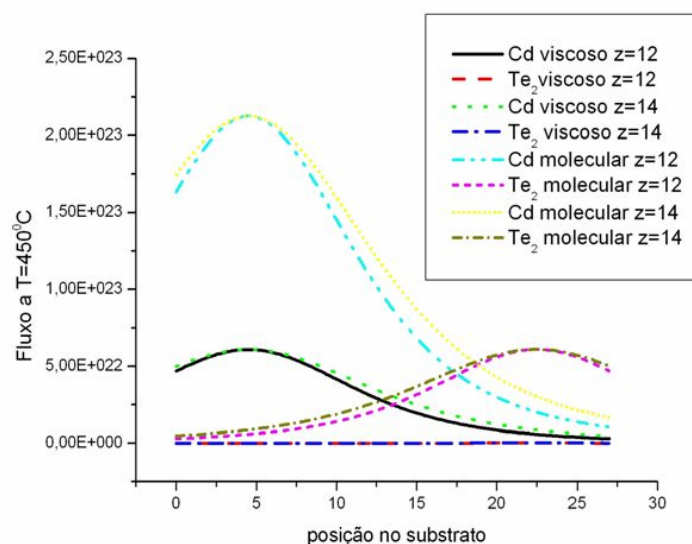


Figura 36 - Perfil de fluxos para Cd e Te ao longo de um substrato de 27mm de comprimento

A partir da **Tabela 4** e da Figura 38 podemos verificar que quase não houve mudança significativa na espessura após 10 minutos de deposição, significando que o filme se forma nos 10 minutos iniciais de deposição. Por outro lado, para 2 minutos a espessura é menor. A amostra D23 apresenta uma taxa bem maior de crescimento que a D22, pois o vapor fica mais confinado ao espaço do cadinho. Na configuração com espaçador, os vapores de Cd e Te podem ser sugados pela bomba de vácuo por causa do espaço aberto entre o cadinho e o substrato, deixado pelo espaçador (Figura 34). Para a D23 não existe essa perda de vapores, razão da obtenção de maiores espessuras para um mesmo tempo de deposição. Deve ser observado na **Tabela 4** o tempo total que as amostras ficaram acima de 400°C , maior que o tempo na temperatura de deposição.

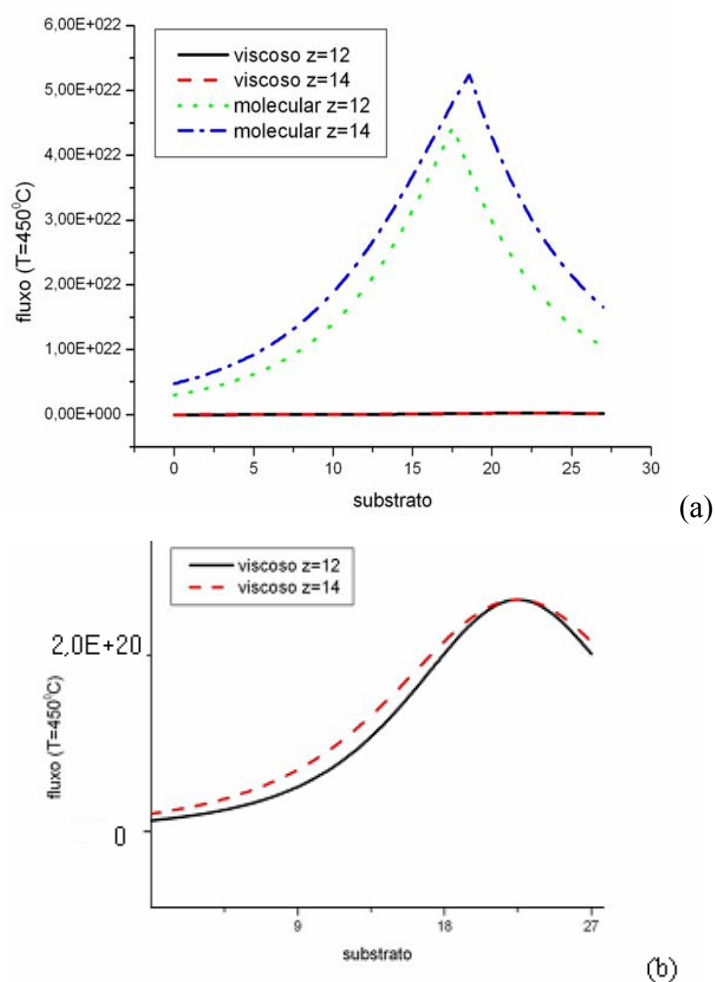
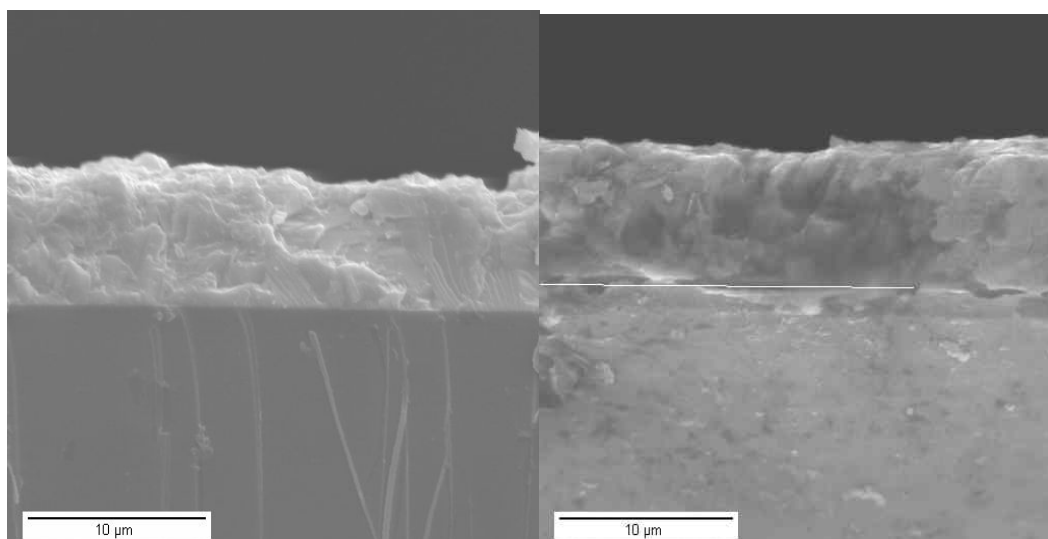


Figura 37- (a) Perfil de deposição para o CdTe. (b) Ampliação do gráfico (a) para observação do fluxo viscoso

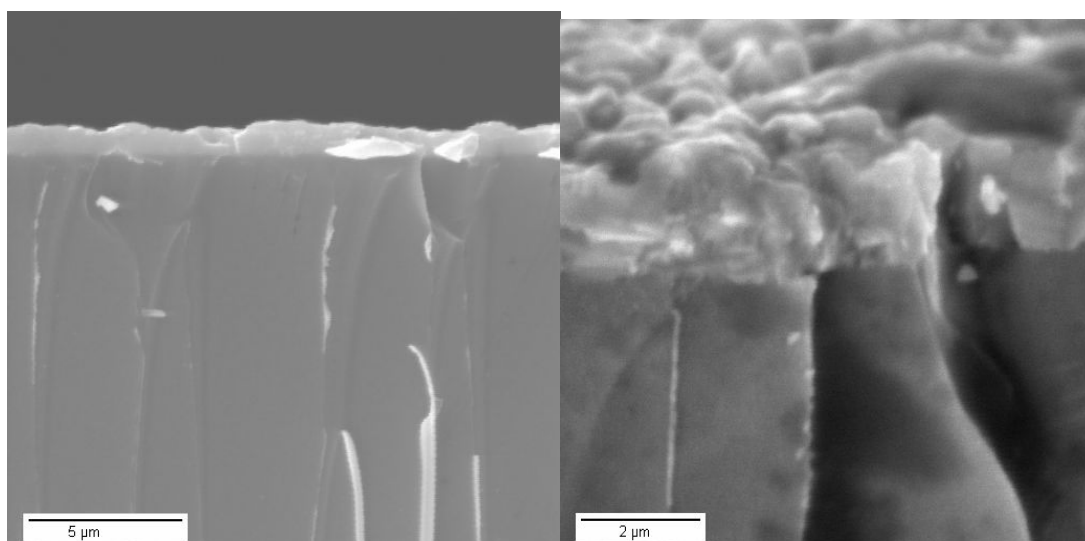
Deposição	Espessura (μm)	Tempo total entre atingir 450^0C e resfriar a 400^0C
D20	7,43	67
D21	6,90	48
D22	0,96	55
D23	1,56	55

Tabela 4 – Tabela de medidas de espessura obtidas a partir de fotos no MEV.



(D20)

(D21)



(D22)

(D23)

Figura 38 - Micrografias SE obtidas no MEV: D20 (x3000), D21 (x3000), D22 (x5000) e D23 (x5000)

3.4.1.2.

Tamanho de grão

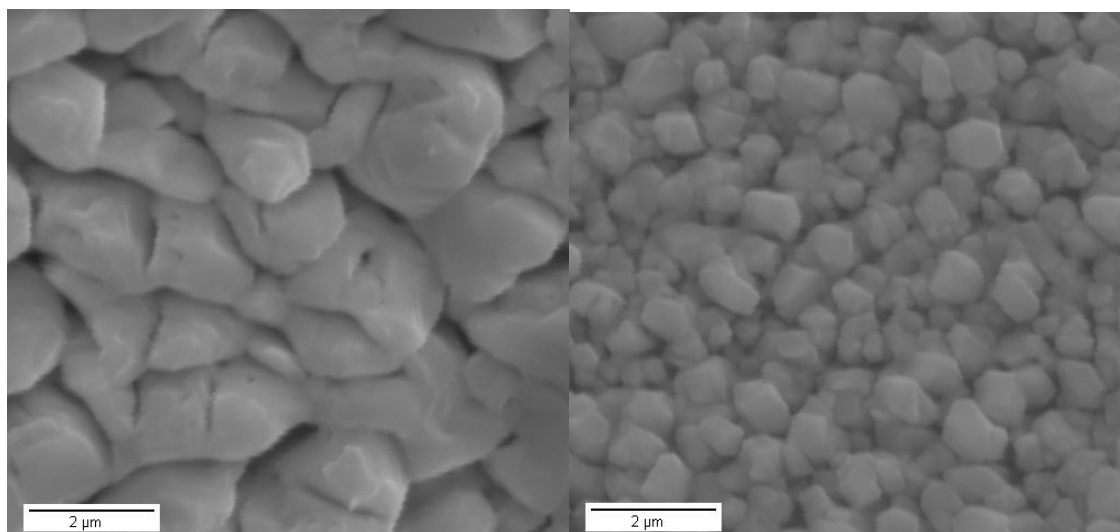
Pela Figura 39 podemos observar que de 10 a 30 minutos ocorre um crescimento de grãos, enquanto que os grãos da deposição D22 apresentam uma estrutura próxima ao da D21. A captura das imagens das amostras D23 não foi possível devido ao tamanho muito pequeno dos grãos.

O menor tamanho de grão da D23 pode ser relacionado à sua maior taxa de nucleação. Kumar et al [73] demonstraram que, para transporte de vapor, o raio crítico de nucleação, menor raio necessário para que o grão continue a crescer, é inversamente proporcional à razão de supersaturação dos gases. Por ser a configuração do cadinho da D23 mais fechada, o gás próximo ao substrato apresenta um grau de supersaturação maior que no caso da D22, acarretando uma densidade elevada de núcleos e, por consequência, grãos de tamanho menores.

A tecnologia do CSS é sabida produzir filmes com grãos grandes em comparação aos outros processos. Ferekides et al [74] depositaram a 600°C grãos de 3 a 4 μm de tamanho e denso. Entretanto, filmes depositados em 500°C consistiam em 1 μm no tamanho e pareciam conter muitos vazios.

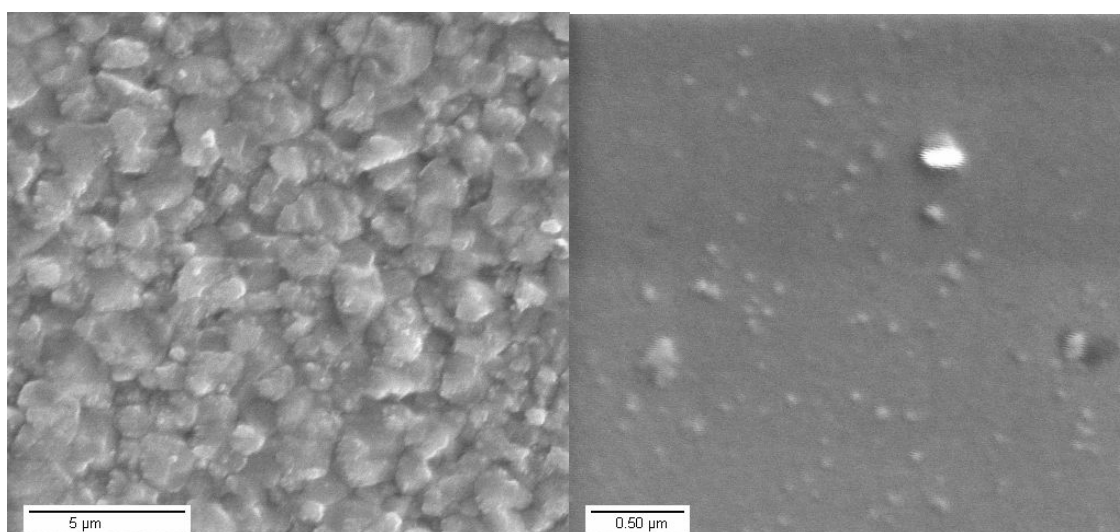
Nas deposições realizadas no sistema construído obteve-se grãos da ordem de 2 μm a 450°C e sempre densos, como mostrado na Figura 38 e na **Tabela 5**. Filmes crescidos a temperaturas de substrato acima de 400°C, por Kestner et al [38], também apresentavam esta estrutura densa.

O resfriamento lento do forno, mostrado na Figura 32, pode ser considerado como um tratamento térmico após a deposição, visto que a amostra demorava em torno de 50 minutos para atingir 400°C. A Figura 38 e a **Tabela 5** indicam que há um crescimento do grão com o tempo de permanência acima de 400°C. Essas mudanças nos tamanhos de grão também foram observadas por Enriquez e Mathew [75] que estudaram o crescimento de grão de filmes de CdTe após tratamento térmico sob ar em temperaturas da ordem de 400°C.



(D20)

(D21)



(D22)

(D23)

Figura 39 - Micrografias SE obtidas no MEV: D20 (x10000), D21 (x10000) e D22 (x5000) e D23(x30000)

Deposição	Tamanho de grão (μm)
D20	2,00
D21	1,12
D22	1,78
D23	-

Tabela 5 – Tabela de medidas de tamanho de grão obtidas a partir de fotos no MEV

3.4.2.

Difração de Raios-X

Os filmes também foram analisados por difração de raios-X (XRD). A evolução da cristalinidade e a estrutura cristalográfica dos filmes produzidos, em função das condições de deposição, foi estudada através da técnica de difração de raios-X, θ -2 θ acoplado, com a geometria Bragg-Brentano e monocromador de cristal de grafite, usando radiação de cobre $k_{\alpha 1}$ (1.5406 Å). As varreduras foram feitas em 40KV e 30mA em um sistema Siemens-D5000. As varreduras foram adquiridas em passos de 0.02 a 2 s por passo com amostras montadas de modo que o feixe de raios-X fosse mantido somente no filme de CdTe.

O refino da estrutura cristalográfica foi realizado aplicando o programa TOPAS V2.1 [76] baseado no método de Rietveld com parâmetros fundamentais [77]. Os picos foram identificados com auxílio dos padrões de pó publicados pelo “International Committee for Diffraction Data” (registro ICDD 15-0770).

Os dados foram analisados de forma a se obter o coeficiente de textura do pico C_i , usando a metodologia proposta por Barret e Massalki [78]. O coeficiente de textura foi obtido pela intensidade integrada dos picos de difração. Esta propriedade é fornecida pela equação onde o parâmetro C_i é o coeficiente de textura, ou o grau de orientação na direção i em comparação a uma amostra padrão randômica, obtido pela expressão:

$$C_i = \frac{I_i / I_{0i}}{(1/N) \sum_{i=1}^N I_i / I_{0i}}$$

Equação 19

onde I_i é a intensidade de um pico genérico no espectro, I_{0i} é a intensidade de um pico genérico para uma amostra padrão completamente randômica, modelada pelo programa TOPAS e N é o número de picos considerados na análise. Quando C_i é maior do que 1, significa que a direção i é a direção preferencial de crescimento. O valor de C_i igual a 1 representa uma orientação randômica. Neste trabalho foram consideradas as 13 primeiras reflexões da estrutura cúbica de CdTe. As áreas sob os picos i (normalizadas em relação ao pico mais intenso) nos espectros de XRD foram usadas por fornecer valores mais acurados do que as intensidades de picos.

Para analisar a orientação preferencial de cada amostra como um todo, o desvio padrão de todos os valores de C_i em relação a uma amostra randômica foi calculado pela seguinte expressão:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (C_i - 1)^2}{N}}$$

Equação 20

Os valores de σ são usados para comparar o grau de orientação entre amostras. O valor zero indica uma amostra completamente randômica. Valores superiores a zero indicam amostras com texturas bem definidas.

3.4.2.1.

Análise dos espectros de raios-X

Os parâmetros da deposição, como previstos pela termodinâmica, permitiram a formação de filmes de CdTe nos substratos de vidro, como confirmado pelos resultados de XRD mostrados na Figura 40. Os sete picos observados nos difratogramas correspondem aos planos (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (3 3 1), (4 2 2) e (5 1 1) da fase cúbica do CdTe, a esfalerita. Todos os filmes depositados mostram o pico mais elevado próximo a 24°, sugerindo a orientação preferencial (1 1 1) causada pelo crescimento de grãos com plano (111) paralelos à superfície do substrato. O plano (1 1 1) é o mais compacto da estrutura esfalerita, e este tipo de crescimento texturizado é normalmente observado em filmes policristalinos de CdTe crescidos sobre substratos amorfos [12].

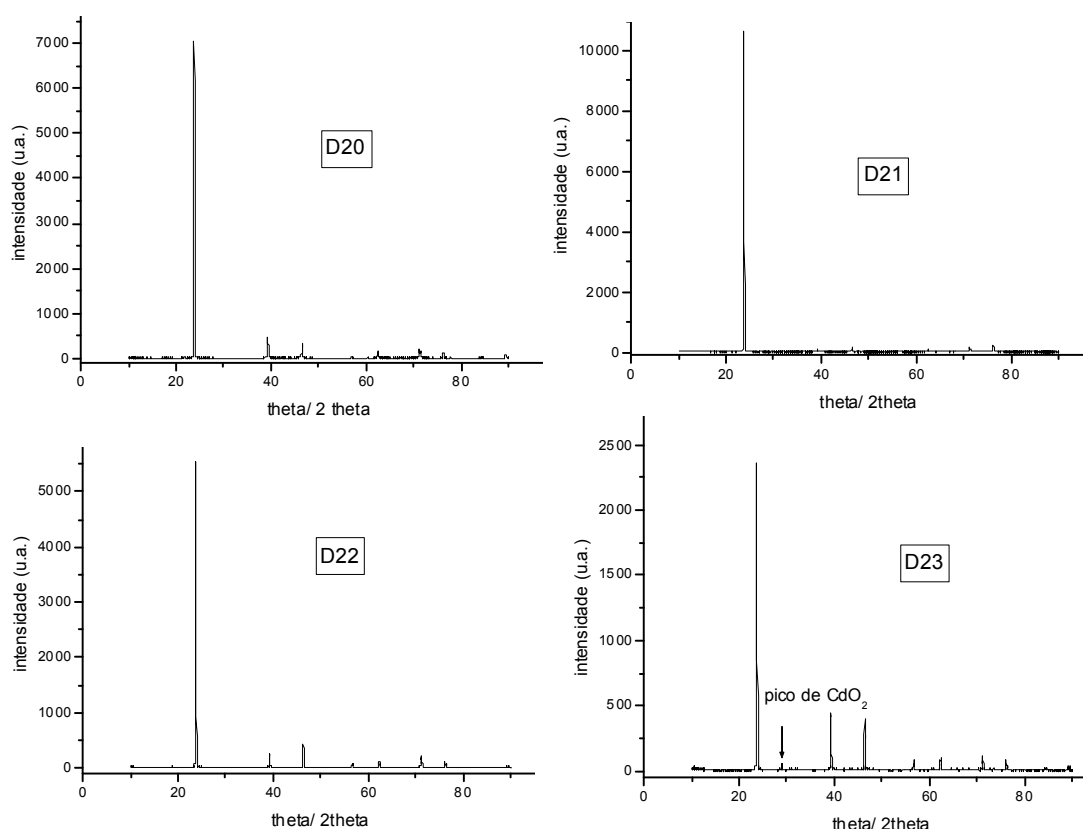


Figura 40 - Espectro de raio-X das amostras de CdTe

Nenhum pico correspondente a Cd metálico, ou a Te, ou a outros compostos foi observado nas amostras D20, D21 e D22. A amostra D23 apresentou um pico que coincide com o pico mais intenso de CdO₂. Isto pode ser explicado pela dificuldade de reduzir a pressão de O₂ dentro do espaço fechado do cadinho.

A microestrutura dos filmes produzidos em função das condições de deposição foi estudada a partir de cálculos no programa TOPAS [76], sendo a Tabela 6 obtida. Os valores de parâmetro de rede apresentam um erro de mais ou menos 0,005 Å, estando o valor calculado na ordem de 6,490 Å, mais alto que os dados ASTM para CdTe cúbico, 6,481 Å. Este resultado pode estar relacionado ao caráter policristalino do filme, às tensões internas, à fuga da estequiometria ou contaminação.

Todos os filmes depositados a temperatura de T=450⁰C apresentaram deficiência de cádmio, determinada pelo ajuste da difração de raios-X, Tabela 6, como já reportado em [79]. A modelagem de fluxo (Capítulo 2.5.2) mostra que as pressões parciais de Cd e Te resultariam em um excesso de Cd. A Termodinâmica nos leva a uma pressão parcial de cádmio bem maior do que a de telúrio nas condições utilizadas. Porém, o átomo de Cd tende a reagir com o oxigênio para formar um óxido de cádmio enquanto o átomo de Te é, menos reativo, quando comparado ao primeiro. Assim, o vapor fica deficiente em Cd e, em consequência, o índice de Cd no filme depositado é menor do que o esperado.

Deposição	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetro de rede(Å)	Estequiometria
D20	632	6.487	Cd 0,96 Te1
D21	807	6.487	Cd 0,93 Te1
D22	602	6.491	Cd 0,94 Te1
D23	369	6.492	Cd 0,90 Te1

Tabela 6 – Tabela de dados obtidos a partir do programa TOPAS [76]

O tamanho de cristalito, Tabela 6, se comporta como o tamanho de grão na **Tabela 5**. O tamanho de cristalito é equivalente ao tamanho de grão somente se os grãos individuais forem perfeitos, livres de defeitos ou falhas de empilhamento; sendo inversamente

relacionado ao FWHM (largura na metade do pico) de um pico individual – quanto mais fino o pico, maior o tamanho do cristalito. Para os filmes de CdTe obtidos, o plano (1 1 1) é o preferencial. Assim, quando o tamanho do cristalito da reflexão (111) é medido, ele representa o tamanho de cristalito na direção colunar, normal à superfície do substrato. Isso indica que há um crescimento de cristais direcionados quando o período de permanência em temperaturas acima de 400⁰C é curto e uma redução destes para tempos maiores.

A variação do coeficiente de textura do pico C_i , usando a Equação 19, pode ser vista na **Tabela 7**, que indica a amostra D21 como a mais texturada, apesar de todas elas apresentarem um coeficiente C_{111} maior do que 1, indicando ser esta a direção preferencial de crescimento.

Pela **Tabela 7**, é possível observar que o valor de C_{111} aumenta, atinge um valor máximo e decresce com o tempo real de deposição. Comportamento similar foi observado por Enriquez e Mathew [75] para o tratamento térmico de filmes de CdTe em baixas temperaturas. O desvio padrão do coeficiente de textura (σ_I) apresenta um valor muito maior do que zero, que comprova a existência de orientação preferencial, enquanto o valor de C_{111} mostra que esta orientação está associado ao plano (111).

O maior tempo das amostras D20 a altas temperaturas pode favorecer os mecanismos de crescimento de grão do CdTe com orientação aleatória, como indicado pela diminuição dos valores C_{111} em relação a amostra D21 e também demonstrado por Durose, Edwards e Halliday em [80].

Nenhum pico da estrutura hexagonal de CdTe foi encontrado nos nossos filmes. Esta fase é raramente observada em filmes finos, a não ser em casos de concentrações de oxigênio gerando distorção na rede, como apresentado por Arizpe-Chavez et al [35]. A ausência da fase hexagonal é uma forte indicação da eficiência do método de purga aliado ao efeito da evaporação de cádmio utilizado em reduzir o oxigênio residual do sistema proposto.

h k l	C_i		
	450°C / 2 min	450°C / 10 min	450°C / 30 min
1 1 1	3.9	6.4	3.9
2 2 0	0.4	0.2	0.6
3 1 1	0.7	0.3	0.6
4 0 0	0.7	0.2	0.3
3 3 1	0.6	0.3	0.9
4 2 2	0.7	0.4	1.0
5 1 1	1.0	0.9	0.5
4 4 0	0.4	0.2	0.6
5 3 1	0.5	0.2	0.6
σ	1.1	1.9	1.1

Tabela 7 – Variação de C_i para as amostras

3.4.3.

Microscópio de Força Atômica

A morfologia do filme de CdTe foi analisada também pelo microscópio de força atômica (AFM) no modo de contato, usando um modelo multiMode, equipado com um controlador IIIa, da Veeco. As varreduras do AFM foram analisadas para se determinar a rugosidade da superfície.

3.4.3.1.

Análise das figuras de AFM

As **Figura 41**, **Figura 42**, **Figura 43** e **Figura 44** mostram as imagens de AFM para os filmes de CdTe depositados. As varreduras do AFM foram analisadas para se determinar a rugosidade da superfície, obtida por diferença entre vales e picos, mostradas na **Tabela 8**.

Como já se imaginava nas imagens obtidas pelo MEV, a rugosidade cresce até o tempo de 10 minutos de deposição e, então, diminui, devido ao crescimento de grãos do filme. Importante notar que as amostras D23, de menor tamanho de grão, se mostraram menos rugosas que as outras. Isto pode estar relacionado à formação do óxido de cádmio além do telureto de cádmio, pois o primeiro facilita a nucleação do filme de CdTe além de inibir o seu crescimento.

Deposição	Rugosidade do filme (nm) 5x5	Rugosidade do filme (nm) 10x10	Rugosidade do filme (nm) 30x30
D20	153,17	172,91	180,55
D21	234,01	266,12	296,90
D22	88,44	95,50	101,51
D23	66,678	69,335	67,891

Tabela 8 - Tabela de rugosidades por AFM

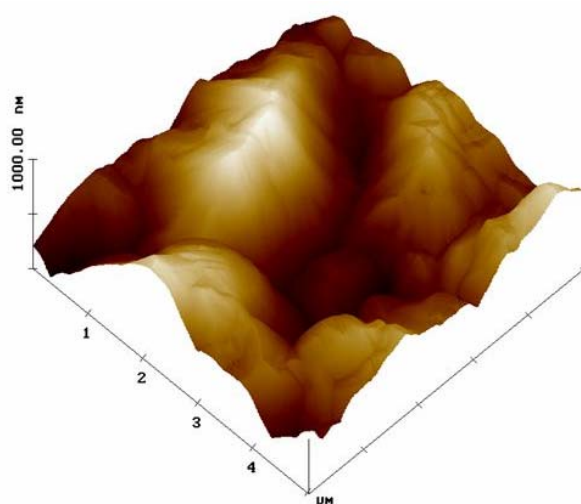
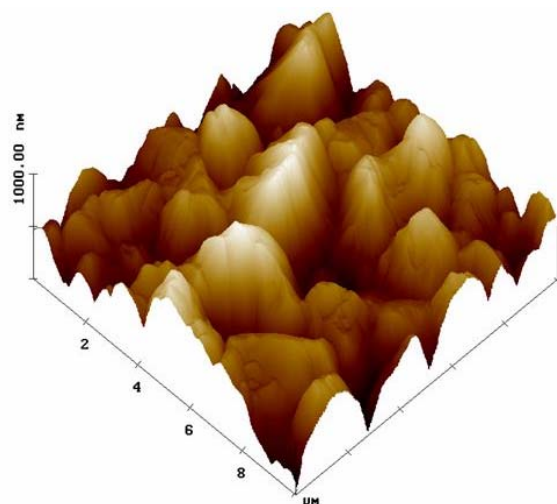
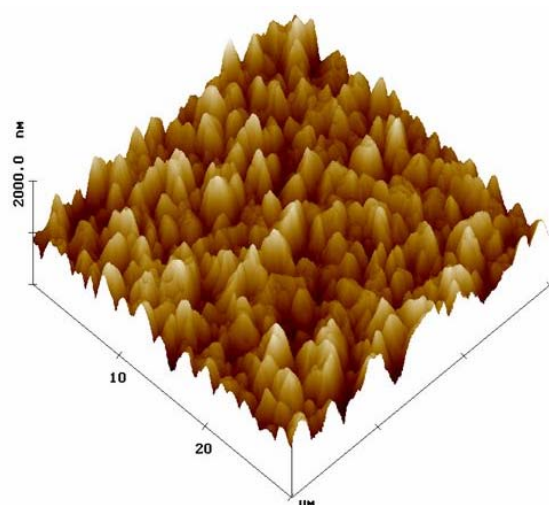


Figura 41- Micrografias obtidas por AFM para deposição D20

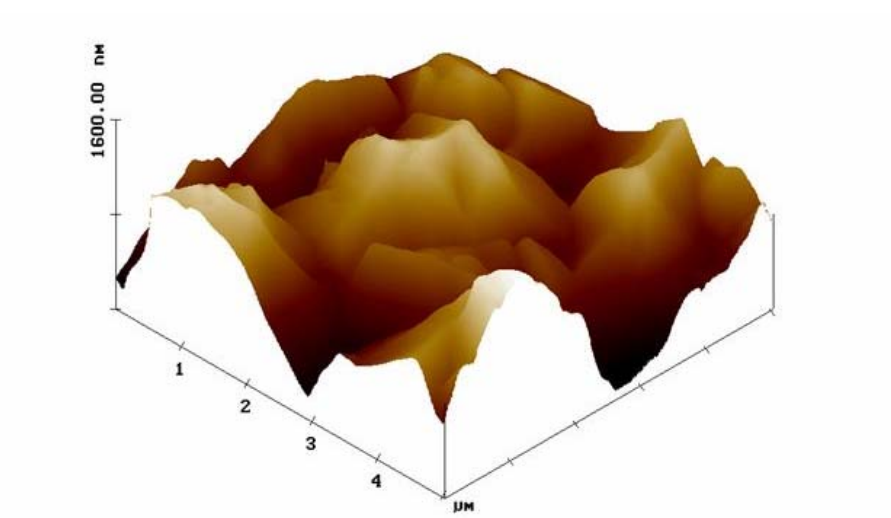
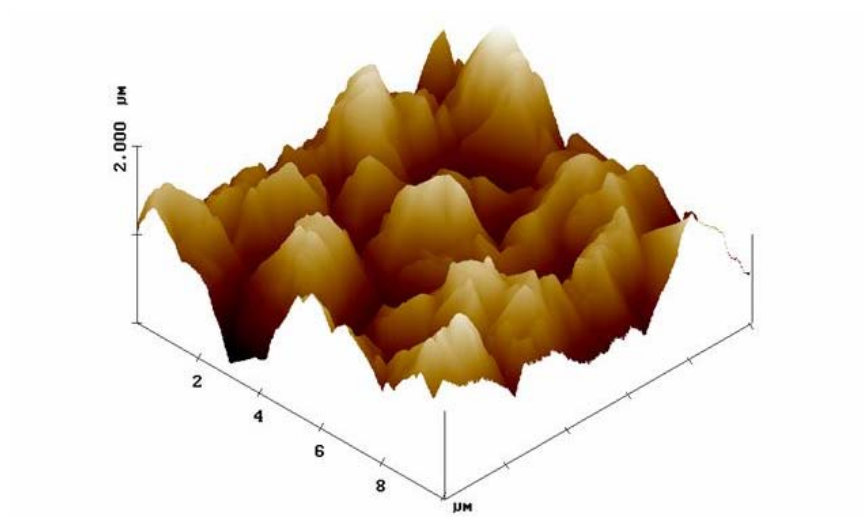
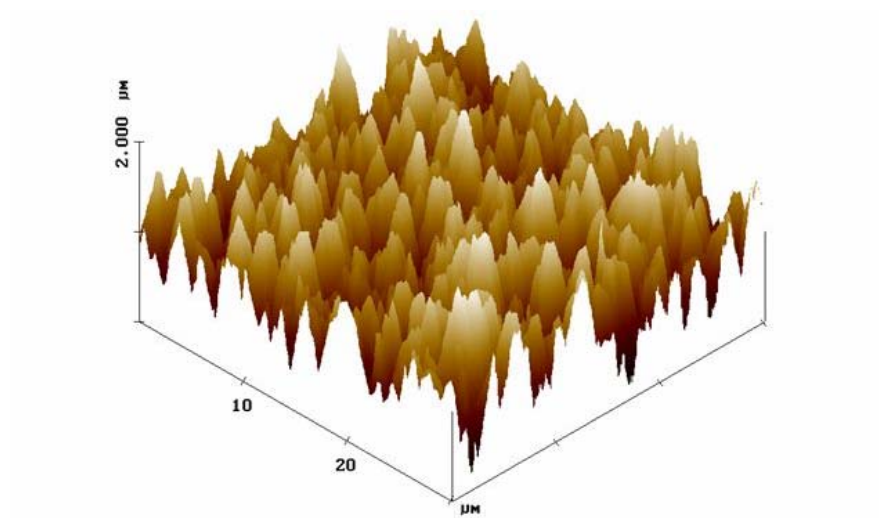


Figura 42- Micrografias obtidas por AFM para deposição D21

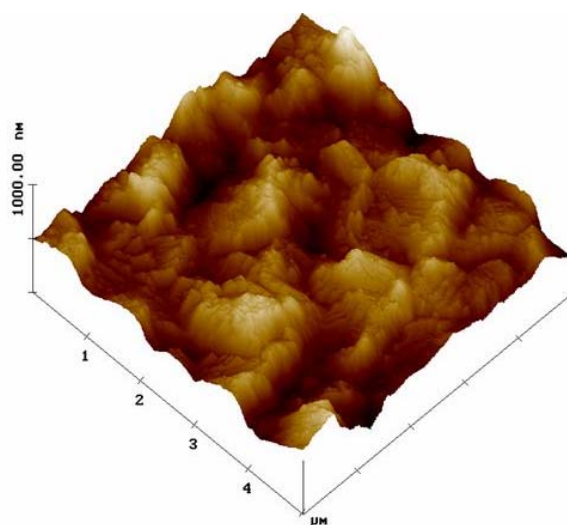
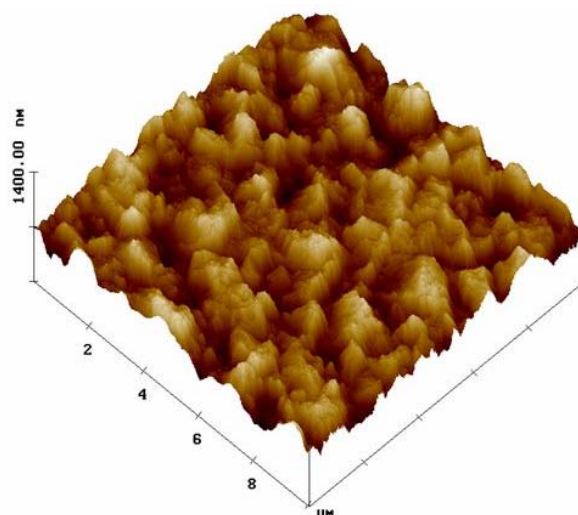
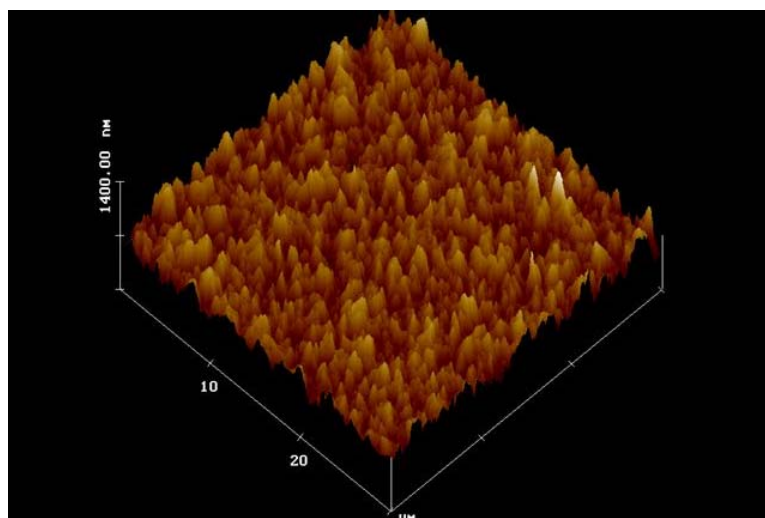


Figura 43- Micrografias obtidas por AFM para deposição D22

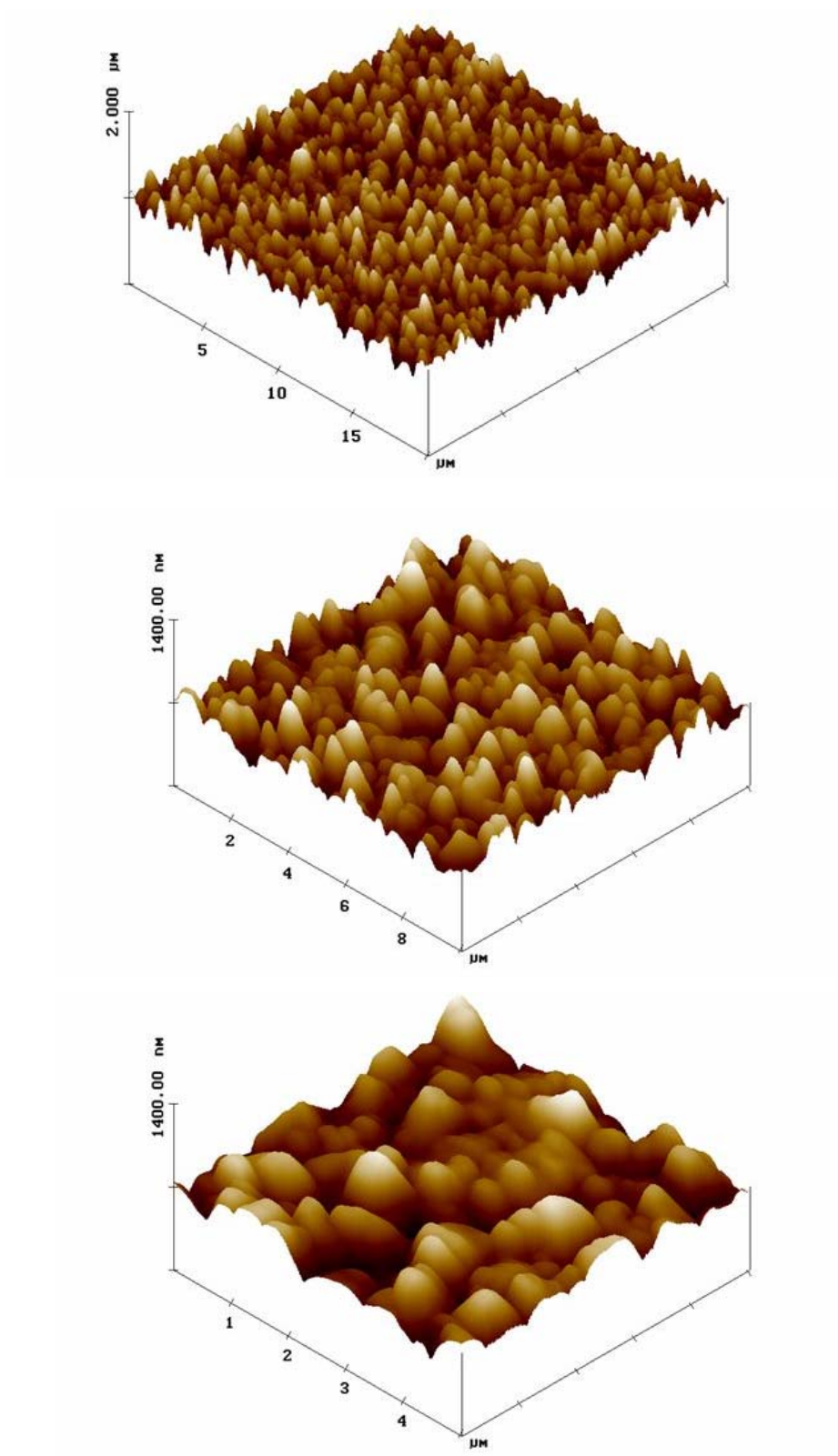


Figura 44- Micrografias obtidas por AFM para deposição D23