

DEPOSIÇÃO DE CdS POR SUBLIMAÇÃO EM ESPAÇO REDUZIDO PARA A FORMAÇÃO DA JANELA EM CÉLULAS SOLARES DE CdS/CdTe

José Antonio de Sousa Fernandes – jasousa@superig.com.br

Wagner Anacleto Pinheiro – anacleto@ime.eb.br

Gisele Duarte Caboclo – giselecaboclo@yahoo.com.br

Carlos Luiz Ferreira – cferreira@ime.eb.br

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

Instituto Militar de Engenharia, Laboratório de Filmes Finos

3.1 - Materiais para células e módulos fotovoltaicos

Resumo. Nas células solares de filmes finos de CdS/CdTe, o CdS funciona como a janela ótica desta heterojunção permitindo que a energia luminosa penetre até a camada absorvedora de CdTe. Assim, o filme de CdS deve ser bem fino, para garantir que a maior parte da luz incidente atravesse a junção fotovoltaica promovendo uma alta fotocorrente e, ao mesmo tempo, contínuo, para evitar curto-circuito. Este trabalho explora a técnica de deposição do filme de CdS por sublimação em espaço reduzido, a partir da sublimação de um filme espesso de CdS. A influência dos parâmetros de deposição - tais como, temperatura da fonte, temperatura do substrato, pressão e atmosfera de deposição - nas características dos filmes é investigada. Os resultados mostraram que a morfologia dos filmes de CdS é adequada para aplicação em dispositivos fotovoltaicos, com a obtenção de filmes densos, livres de descontinuidades e com espessura controlada. A transmitância destes filmes foi da ordem de 80-90% e o valor da banda proibida situou-se próximo aos valores esperados (2,42 eV). Como resultado final deste trabalho, foram produzidas células solares com os diferentes filmes de CdS obtidos. As maiores eficiências encontradas foram da ordem de 6 %. As curvas JxV das células iluminadas indicaram a presença de altas resistências em série e altas resistências em paralelo.

Palavras-chave: Célula Solar, Sublimação em Espaço Reduzido, CdS

1. INTRODUÇÃO

As células solares de CdS/CdTe são dispositivos de geração de energia fotovoltaica produzidas pela técnica de filmes finos. Estas células são compostas por diversas camadas que são depositadas sobre um substrato de borossilicato. Seguindo o caminho de incidência da luz solar, após atravessar o substrato de borossilicato, as camadas da célula de CdS/CdTe são as seguintes: 1) contato frontal: formada por um óxido condutor transparente (como o SnO_2), também conhecido como TCO (transparent conductive oxide); 2) camada de CdS; 3) camada de CdTe; e 4) contato traseiro (que pode ser de ouro, ZnTe, etc.). O filme de CdS, devido as suas características físicas, é usualmente empregado como o semicondutor n da heterojunção CdS/CdTe. Além disso, devido ao seu bandgap de 2,42 eV, o CdS funciona também como janela ótica. Com relação à espessura, os modelos (Fahrenbruch, 2002) e os estudos experimentais (Ferekides et al, 2004) mostram que, para otimizar a eficiência dessas células, o CdS deve ser tão fino quanto possível, para que haja aumento da resposta espectral no azul, entretanto esta espessura não deve comprometer a continuidade da respectiva camada. Este cuidado torna-se necessário para que seja evitado o curto-circuito nas células, mantendo-as com uma alta voltagem de circuito aberto e um alto fator de preenchimento. Esta literatura mostra que a espessura ótima deve estar em torno de 80 a 100 nm.

Dentre as técnicas de deposição existentes para a formação da camada de CdS, podem ser destacadas a deposição por banho químico (chemical bath deposition - CBD) e a sublimação em espaço reduzido (close spaced sublimation - CSS). Estas duas técnicas são importantes devido ao baixo custo e à facilidade de operação (Moutinho et al, 2003). As principais vantagens da técnica CSS em relação à CBD são: altas taxas de deposição, filmes com grandes tamanhos de grão (devido às altas temperaturas de substrato), além de ser menos agressiva ao meio ambiente por não gerar soluções que necessitam ser descartadas. Na célula com a maior eficiência reportada até o momento (16,5%), a camada de CdS foi depositada por CBD e a de CdTe por CSS (Wu et al, 2001). Porém, muitos esforços têm sido envidados para que ambas as camadas sejam depositadas por CSS, o que pode permitir um aumento de produtividade. Esta condicionante tem servido de motivação para as pesquisas na área, e por isto é o tema central deste trabalho.

2. PARTE EXPERIMENTAL

As deposições dos filmes de CdS por CSS foram realizadas no equipamento mostrado na Fig. 1, cujo projeto, especificação e montagem foram desenvolvidos pelo próprio Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia (LFF-IME). A técnica consiste em sublimar um composto a partir de uma fonte separada do substrato por distâncias da ordem de milímetros. Detalhes da construção e componentes deste sistema CSS estão disponíveis na

literatura (Pinheiro et al., 2005). O equipamento CSS é basicamente composto de uma câmara de quartzo cilíndrica com tampas de aço inox para sua selagem. Uma bomba mecânica acoplada ao sistema permite a obtenção de pressões na ordem de 0,01 Torr. O subsistema de aquecimento é formado por 05 (cinco) lâmpadas halógenas, distribuídas adequadamente para permitir uma temperatura diferente na fonte e no substrato.

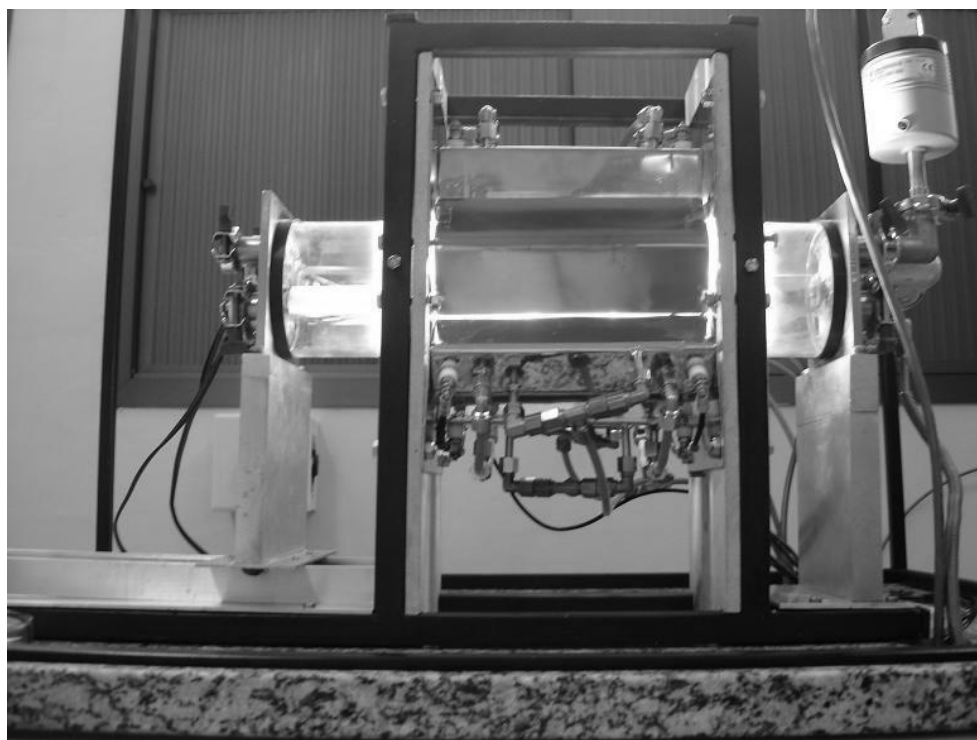


Figura 1 - Equipamento CSS desenvolvido no LFF - IME para fabricação de células de CdS/CdTe.

No interior da câmara de quartzo são inseridos dois blocos de grafite, um para a fonte e o outro para o substrato, separados por 2 mm através de espaçadores de quartzo, tal como esquematizado na Fig. 2. Estes blocos são recobertos com uma camada protetora de carbono amorfo (FABMATE®) adquiridos da Empresa POCO Graphite. A utilização destes blocos como suportes da fonte e do substrato permite maior uniformidade de temperatura em sua extensão.

Na Fig. 2, são representados os dois estágios de deposição dos filmes de CdS: à esquerda, o par de blocos de grafite é utilizado para preparação de uma placa-fonte, que consiste em um filme muito espesso de CdS depositado sobre vidro a partir da sublimação de pó de CdS; à direita, o mesmo par de blocos é usado para a deposição do filme fino de CdS a partir da sublimação da placa-fonte previamente fabricada. Além da placa-fonte, duas outras formas de fonte foram utilizadas: CdS em pó, colocado diretamente sobre o bloco de grafite, e um filme espesso de CdS depositado diretamente sobre o próprio bloco de grafite.

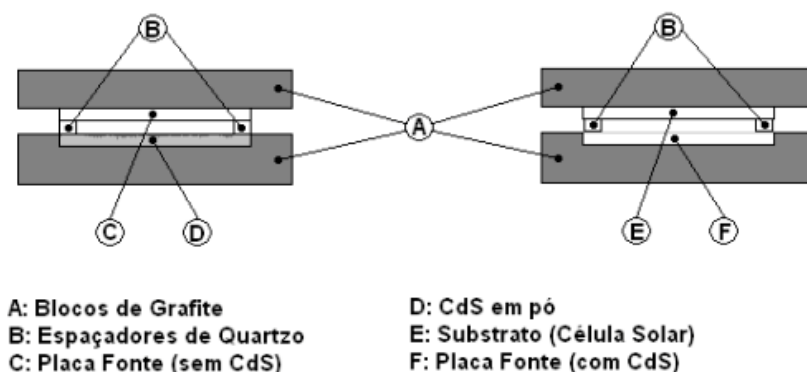


Figura 2 - Representação esquemática da utilização dos blocos de grafite (no interior do sistema de deposição por CSS).

No desenho da esquerda está representada a produção de uma placa-fonte. No desenho da direita a placa-fonte está posicionada na parte inferior, servindo de fonte de material para as deposições dos filmes de CdS.

Os seguintes parâmetros de deposição foram investigados neste trabalho: temperatura da fonte, temperatura do substrato, pressão, atmosfera de deposição, tempo de deposição, além da forma do material fonte. A Tab. 1 sintetiza tais parâmetros, os quais foram inicialmente definidos seguindo os valores encontrados na literatura (Moutinho et al, 2001). Entretanto, variações substanciais foram provocadas pelas características especiais do sistema montado no LFF-IME.

Tabela 1. Parâmetros de deposição de filmes de CdS crescidos pela técnica CSS.

PARÂMETROS	VALORES UTILIZADOS
Temperatura da fonte	$650 \leq T \leq 720^{\circ}\text{C}$
Temperatura do substrato	$530 \leq T \leq 600^{\circ}\text{C}$
Pressão	$3 \leq P \leq 15$ Torr
Atmosfera de deposição	• Argônio • Argônio com oxigênio
Tempo de deposição	$40 \leq t \leq 200$ s
Forma do material fonte	• CdS em pó sobre o bloco de grafite • Placa-fonte vidro/CdS • Depositado sobre o próprio bloco de grafite

As deposições de CdS foram realizadas sobre dois tipos de substratos cobertos com TCO: borossilicato/SnO₂:F/SnO₂ (fornecido pelo National Renewable Energy Laboratory – NREL, Estados Unidos) e borossilicato/SnO₂ (adquirido da empresa brasileira Flexitec).

Após a deposição da camada de CdS, foi realizado o procedimento para a conclusão da fabricação das células de CdS/CdTe, a saber: deposição da camada de CdTe por CSS (temperaturas da fonte e do substrato de 610°C e 480°C, respectivamente, pressão de 1 Torr de argônio e tempo de deposição de 5 min), tratamento de recozimento na presença de CdCl₂ a 380°C por 30 min, ataque com solução aquosa de ácidos nítrico e fosfórico (NP) e deposição do contato traseiro de ouro (200 nm de espessura por evaporação resistiva). Demais detalhes do procedimento de fabricação das células são dados em outro trabalho (Pinheiro et al, 2008).

A morfologia dos filmes de CdS foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JSM 5800LV e um microscópio de força atômica (MFA) Veeco Dimension 3100. As medidas de espessura foram feitas em um perfilômetro Veeco Dektak 3. Para analisar as propriedades óticas foi utilizado um espectrofotômetro modelo Cary 5000. As curvas de densidade de corrente-voltagem (JxV) foram obtidas com iluminação de 100 mW/cm², em um sistema montado no LFF-IME.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Morfologia e espessura

Os filmes de CdS apresentaram uma forma contínua e com tamanho de grão da ordem de 100 nm, que é maior que o dos filmes produzidos por CBD (Fernandes et al, 2007). Foi observado que a espessura dos filmes variou exponencialmente com a temperatura da fonte e inversamente com a pressão. Estes resultados sugerem que o mecanismo de transporte é controlado por difusão das moléculas da fonte para o substrato. A Tab. 2 mostra os parâmetros correspondentes aos filmes que forneceram as melhores propriedades.

Durante as deposições foi adotado um procedimento de suprimir e introduzir o gás argônio na câmara, no início e no fim da deposição, respectivamente. O “suprimir” significava trazer a pressão de um valor alto (100 Torr, por exemplo) para a pressão de deposição, no instante em que se desejava iniciar a deposição; e o “introduzir” significava elevar a pressão a um valor alto (100 Torr, por exemplo) logo após ter esgotado o tempo previsto da deposição. Este procedimento permitiu marcar precisamente o momento inicial e final da chegada do material no substrato e, portanto, controlar facilmente a espessura do filme.

Uma constatação interessante refere-se ao efeito da pressão e da temperatura da fonte: um decréscimo na pressão total do sistema ou um aumento da temperatura da fonte de CdS aumenta a taxa de deposição. Embora este comportamento seja previsto pela teoria de difusão de filmes crescidos por CSS, a sua observação é um indicador importante do domínio da técnica em nosso laboratório. Neste trabalho, o tempo de deposição foi adequadamente variado de forma a se obter filmes com espessuras na faixa de 100 a 300 nm.

Em função de resultados existentes na literatura, a qual reporta uma melhora nas propriedades de filmes de CdS que contêm oxigênio (Moutinho et al, 2001), algumas deposições foram conduzidas em presença deste gás. A pressão total foi de 7 Torr (5 Torr Ar + 2 Torr O₂), conforme relatado na Tab. 2. Observa-se que o aumento da pressão, de 5 para 7 Torr, juntamente com a introdução de oxigênio diminuíram bastante a taxa de deposição. Neste caso, o decréscimo é devido principalmente ao aumento de pressão, mas estudos adicionais estão sendo realizados para verificar se uma possível reação com o oxigênio é determinante neste decréscimo da taxa de deposição.

A Fig. 3 mostra a morfologia dos filmes de CdS obtidos com os parâmetros destacados em negrito na Tab. 2. Observa-se que o decréscimo na pressão, apesar de aumentar a taxa de deposição, não afetou a morfologia dos filmes

(Fig. 3a e 3b). Nota-se também que os parâmetros fundamentais para controle da morfologia são a temperatura da fonte (Fig. 3b e 3c) e a pressão de oxigênio (Fig. 3c e 3d), e com o aumento destes parâmetros há a formação de filmes mais densos, livres de descontinuidades.

Tabela 2. Espessura e parâmetros de deposição de filmes de CdS depositados sobre contatos frontais de SnO₂:F (Flexitec) no sistema CSS; a distância fonte-substrato foi mantida em 2 mm.

Deposição	T Fonte (°C)	T Sub (°C)	Pressão Ar (Torr)	Pressão O ₂ (Torr)	Tempo (seg)	Espessura (nm)
07035 - 4	660	540	15	0	240	190
07035 - 5	660	540	15	0	240	304
07035 - 6	660	540	15	0	240	305
07035 - 7	660	540	15	0	240	257
07036 - 1	660	540	5	0	60	117
07036 -2	660	540	5	0	120	163
07036 - 3	660	540	5	0	120	207
08004 - A	670	550	5	0	100	235
08004 - B	670	550	5	0	100	173
08004 - C	670	550	5	2	100	87
08004 - F	670	550	5	2	100	97

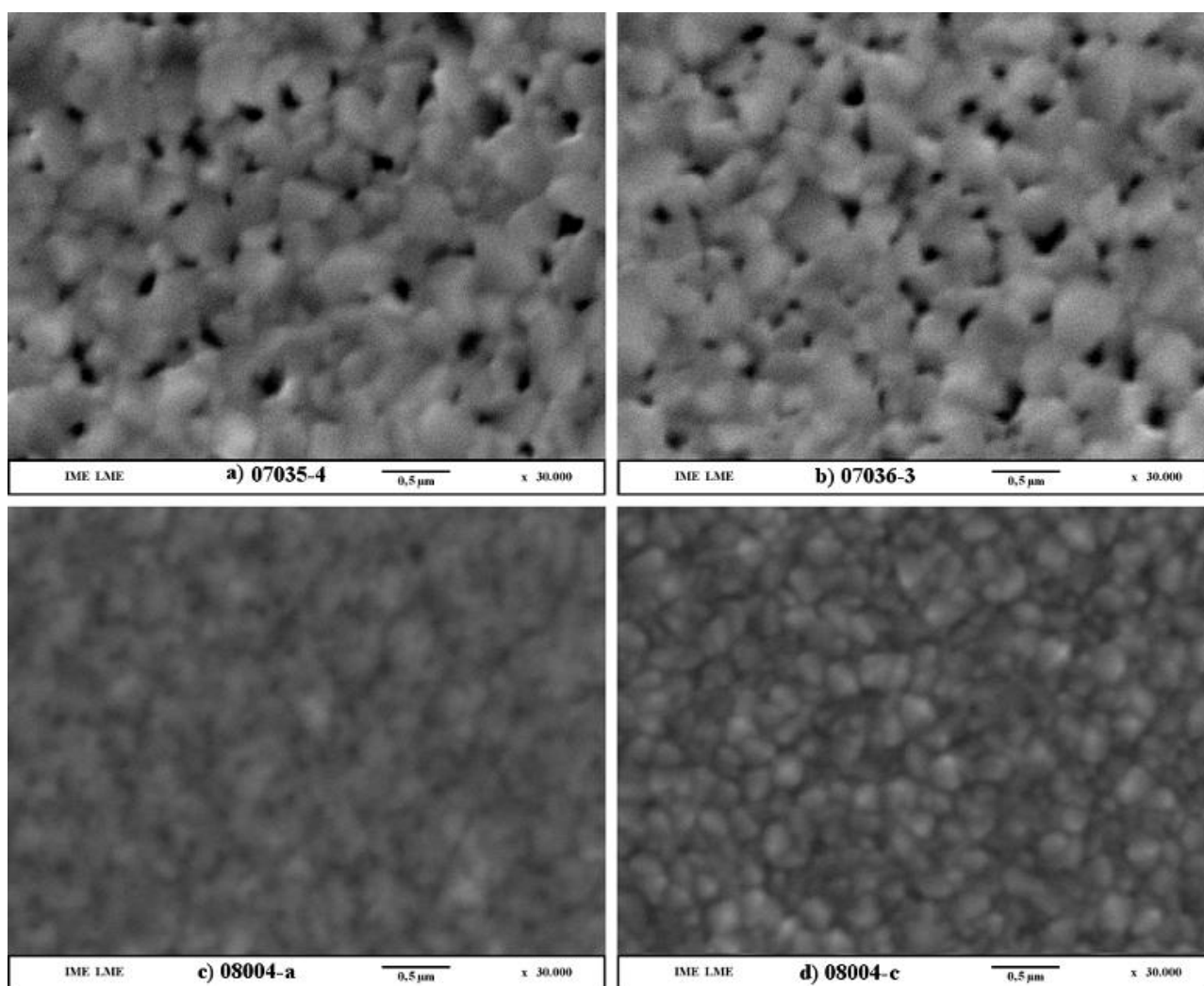


Figura 3 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de filmes de CdS crescidos conforme parâmetros da Tab. 2: a) 07035-4; b) 07036-3; c) 08004-a; d) 08004-c.

3.2 Transmissão

A Fig. 4 mostra as curvas de transmitância dos filmes de CdS obtidos com os parâmetros destacados em negrito na Tab. 2. Os filmes possuem transmitância na faixa de 80-90% no visível, valor satisfatório para aplicação desta camada na janela da célula. As transições fundamentais são bem abruptas nas amostras depositadas com temperatura da fonte mais baixa (Fig. 4a e 4b) e coincidem com a transição do CdS, a qual ocorre em 520 nm; entretanto, esta transição é mais gradual na amostra depositada com temperatura da fonte mais alta. É possível que a temperatura mais alta da fonte tenha introduzido mais defeitos na banda dos filmes, apesar de ter gerado filmes com uma melhor morfologia. A inexistência de uma transição fundamental no espectro da amostra depositada em presença de oxigênio (Fig. 4d) deve-se à espessura muito fina da camada.

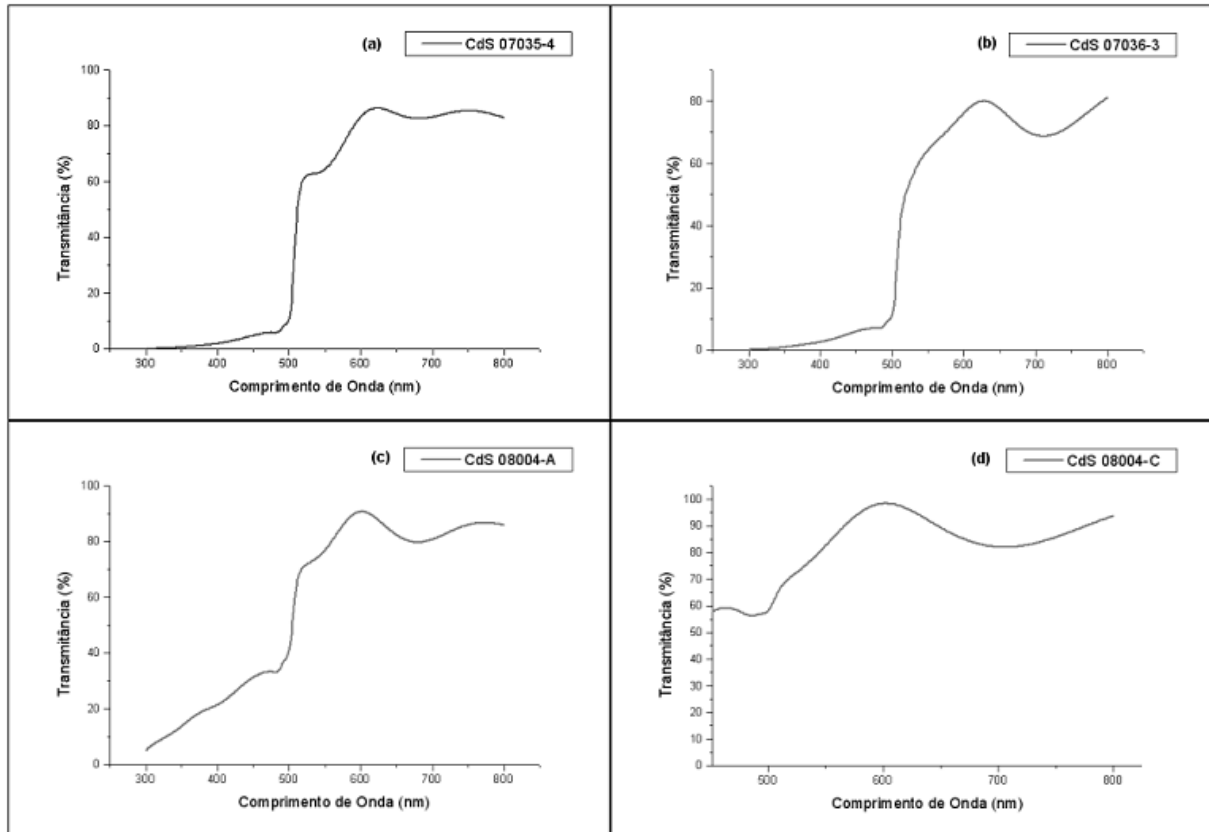


Figura 4 - Transmitância de filmes de CdS crescidos conforme parâmetros da Tab. 2: a) 07035-4; b) 07036-3; c) 08004-a; d) 08004-c.

3.3 Medidas de eficiência

A Fig. 5 mostra as curvas *densidade de corrente x tensão* das células fabricadas. Pode-se observar a presença de uma alta resistência em paralelo, evidenciada pela baixa inclinação das curvas no 3º quadrante (próximo a $V = 0$). Isto indica a presença de uma baixa quantidade de caminhos alternativos para a corrente (shunt paths) ocasionados, por exemplo, por discontinuidades nos filmes de CdS e/ou CdTe. Assim, os parâmetros utilizados na deposição destas camadas foram adequados para proporcionar filmes livres de buracos.

O principal limitador da eficiência solar é o baixo valor do fator de preenchimento (FF), visto que tanto a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) quanto a tensão de circuito aberto (V_{oc}) dos dispositivos são elevadas. O baixo valor de FF é devido principalmente à alta resistência em série, presente em todos os dispositivos, constatada pela inclinação relativamente baixa das curvas no 1º quadrante. Esta alta resistência em série é resultado da utilização de um contato traseiro não otimizado, no caso ouro. A alta barreira de potencial do contato, devido à função-trabalho do CdTe ser maior do que a do ouro (Fahrenbruch, 1983), pode ser reduzida com a utilização de cobre antes da deposição de ouro, porém este procedimento não foi implementado neste trabalho. Além disso, o sinal de saturação de corrente existente no 1º quadrante de todas as curvas, também chamado de “rollover”, é um claro sinal de retificação no contato traseiro. Esta limitação imposta pelas altas resistências em série impediu analisar a influência das eventuais variações em eficiência que poderiam ocorrer devido aos diferentes TCO utilizados ou aos diferentes filmes de CdS crescidos por CSS, não sendo possível inferir, até o presente momento, o efeito destes filmes na eficiência do dispositivo.

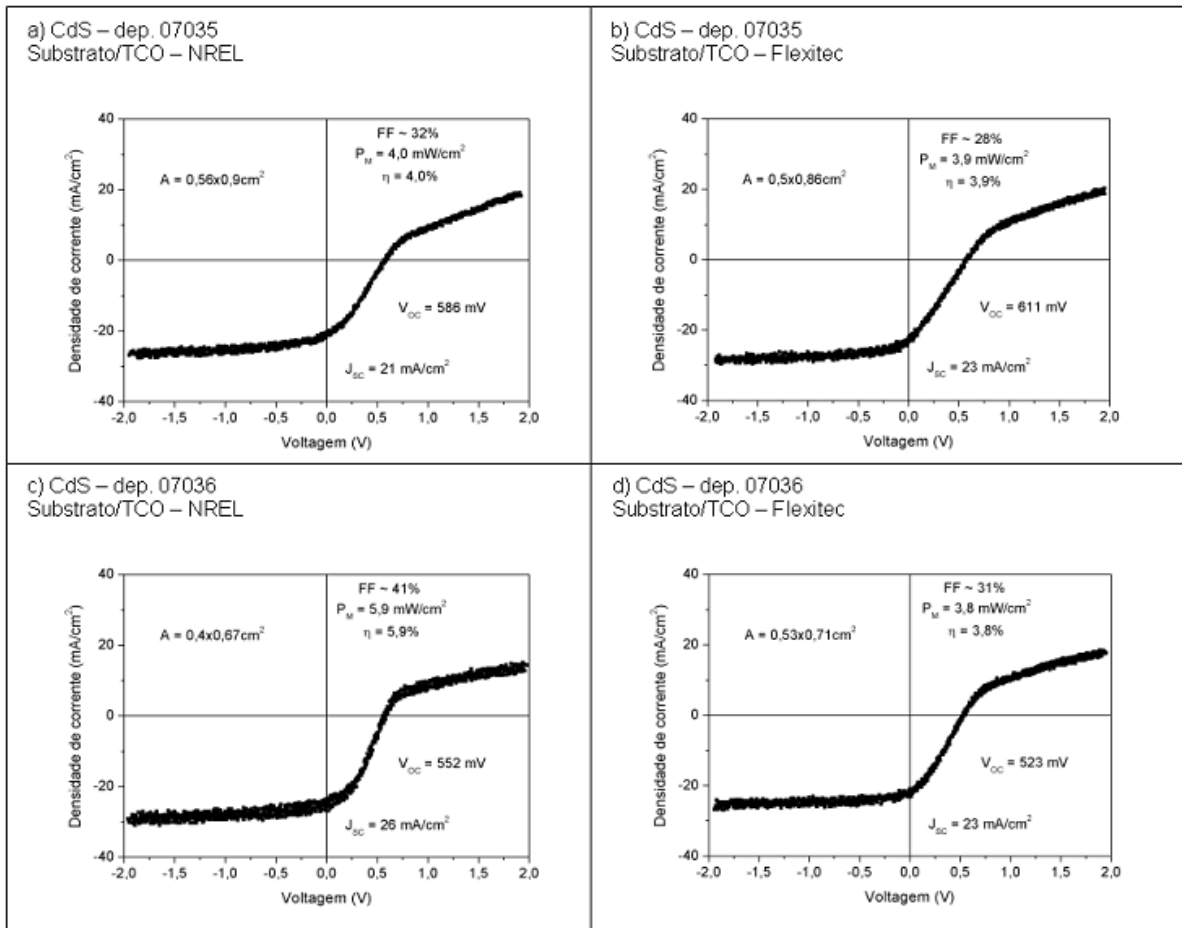


Figura 5 - Curvas J x V de células solares fabricadas no sistema CSS com a estrutura substrato/TCO/CdS/CdTe/ouro: a) e c) TCO produzido no NREL; b) e d) TCO produzido na Flexitec. Filmes de CdS depositados conforme Tab. 2. A - área; Pm - potência máxima; η - eficiência.

4. CONCLUSÕES

Filmes finos de CdS com espessura entre 100 e 300 nm foram depositados por CSS. Os resultados obtidos mostraram que o mecanismo de transporte de material da fonte para o substrato é controlado por difusão. O procedimento de introdução e supressão de gás no reator mostrou ser um mecanismo eficiente de controle de início e fim da deposição. Alterações na pressão e/ou na temperatura da fonte influenciaram diretamente a taxa de deposição. A presença de oxigênio favoreceu a formação de filmes mais densos e contínuos. A transmitância dos filmes ficou na faixa de 80%, valor adequado para formação da janela da célula solar. Foram identificadas transições fundamentais abruptas coincidentes com a transição do CdS, a qual ocorre em 520 nm. As curvas JxV mostraram que as células solares fabricadas com os filmes de CdS apresentaram altas resistências em paralelo e em série, esta última tendo sido provocada pela presença de um contato traseiro não ôhmico.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Prof. Ricardo Aderne, do NUCAT/COPPE/UFRJ, pelas análises de transmissão ótica, e ao Prof. Rodrigo Prioli, da PUC-Rio, pelas medidas de espessura dos filmes, e ao CENPES-Petrobras pelo financiamento do projeto.

REFERÊNCIAS

- Fahrenbruch, A. L., Bube, R. H., 1983. Fundamentals of Solar Cells; Academic Press, Inc., New York.
 Fahrenbruch, A.; 2002. Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE, Photovoltaic Specialists Conference, p. 583-586.
 Ferekides, C. S.; Balasubramanian, U.; Mamazza, R.; Viswanathan, V.; Zhao, H. and Morel, D. L.; 2004. Solar Energy 77, p. 823-830.

- Fernandes, J. A. S.; Pinheiro, W. A.; Bortolini, M.; Alves, R. M. P.; Mattoso, I. G.; Ferreira, C. L.; Cruz, L. R.; 2007. Otimização dos parâmetros no processo de deposição. Anais do I Congresso Brasileiro de Energia Solar, Fortaleza.
- Moutinho, H. R.; Albin, D.; Yan, Y.; Dhere, R. G.; Li, X.; Perkins, C.; Li, X and Al-Jassim, M. M.; 2001. A comparative study of CdS thin films grown by chemical-bath deposition and close-spaced sublimation. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 668 (2001) Materials Research Society.
- Moutinho, H. R.; Albin, D.; Yan, Y.; Dhere, R. G.; Li, X.; Perkins, C.; Jiang, C. -S.; To, B. and Al-Jassim, M. M.; 2003. Deposition and properties of CBD and CSS CdS thin films for solar cell application. Thin Solid Films 436, p. 175–180
- Pinheiro, W.A.; Mattoso, I. G.; Cruz, L. R.; Ferreira, C. L.; 2005. Construção de um Sistema de Sublimação em Espaço Reduzido, Brazilian Journal of Vacuum Applications 24 (1), pp. 62-66.
- Wu, X.; Keane, J. C.; Dhere, R. G.; Dehart, C.; Albin, D. S.; Duda, A.; Gessert, T. A.; Asher, S.; Levi, D. H.; Sheldon, P.; 2001. 17th European PVSEC, p. 995.

CdS DEPOSITION BY CLOSE-SPACED SUBLIMATION IN THE WINDOW LAYER PRODUCTION FOR CdS/CdTe SOLAR CELL

Abstract. CdS thin films are used as the window layer in CdS/CdTe solar cells. For this application, they should be made as thin as possible in order to transmit most of the incident light to the CdTe layer used as the absorber. In addition, they should be continuous and uniform, in order to avoid shunt paths. One of the methods suggested for this purpose is close-spaced sublimation deposition of CdS thin films from a CdS thick film. In this work, the influence of deposition parameters – such as source temperature, substrate temperature, pressure and deposition atmosphere – on the properties of such films was investigated. The results showed that the morphology of CdS films was very adequate for photovoltaic applications: dense films without discontinuities were obtained with good control of thickness. Transmittance and bandgap values of CdS films ranged from 80 to 90% and 2.42 eV, respectively. CdS/CdTe solar cells were manufactured using these films. The highest efficiency was 6%. J-V curves of the illuminated cells suggested the presence of high series and shunt resistances.

Key words: Solar Cell, Close-Spaced Sublimation, CdS