

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR Carmo Roberto Pelliciani  
de Lima E APROVADA PELA  
COMISSÃO JULGADORA EM 05/03/97.

Roberto de Toledo Assumpção

ORIENTADOR Prof. ROBERTO DE TOLEDO ASSUMPTÃO  
Matric. 22106-6  
FEM - UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

# **RECOZIMENTO DE FILMES FINOS DE SULFETO DE CÁDMIO**

Autor : Carmo Roberto Pelliciani de Lima

Orientador: Roberto de Toledo Assumpção

03/97

L628r

30634/BC

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

# **RECOZIMENTO DE FILMES FINOS DE SULFETO DE CÁDMIO**

Autor : Carmo Roberto Pelliciani de Lima

Orientador: Roberto de Toledo Assumpção

Curso: Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais

Dissertação de Mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1997

S.P. - Brasil



9706072

UNIDADE	BC
CHAMADA:	UNICAMP
	L628r
Ex.	
NUMERO EC/	30.6.94
ROC.	28/197
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	28/05/97
* CPD	

CM-00099453-5

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

L628r Lima, Carmo Roberto Pelliciar de  
Recozimento de filmes finos de sulfeto de cádmio /  
Carmo Roberto Pelliciar de Lima.--Campinas, SP: [s.n.],  
1997.

Orientador: Roberto de Toledo Assumpção.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Semicondutores. 2. Filmes finos. I. Assumpção,  
Roberto de Toledo. II. Universidade Estadual de  
Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

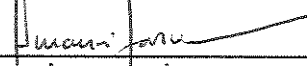
Dissertação de Mestrado

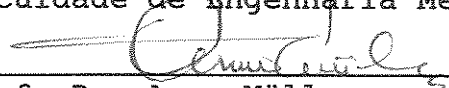
RECOZIMENTO DE FILMES FINOS DE  
SULFETO DE CÁDMIO

Autor : Carmo Roberto Pellicciari de Lima

Orientador: Roberto de Toledo Assumpção

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Roberto de Toledo Assumpção, Presidente  
Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Amauri Garcia  
Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Arno Müller  
Centro de Tecnologia - UFRGS

Campinas, 5 de março de 1997

*Dedico este trabalho à minha família  
e aos meus amigos.*

*Agradeço sinceramente  
a todos que me ajudaram.*

*“De nada serve ao homem conquistar a Lua  
se acaba por perder a Terra.”*

**François Mauriac**

1885-1970

Escritor Francês

## SUMÁRIO

Índice de Figuras	<i>iii</i>
Índice de Tabelas	<i>v</i>
Nomenclatura	<i>vi</i>
Resumo	1
Abstract	2
Capítulo I - Introdução	3
I.1 - A Energia Solar como Alternativa Energética	3
I.2 - Células Fotovoltaicas	4
I.3 - Objetivo deste Trabalho e Visão Geral dos Capítulos	4
Capítulo II - Revisão Bibliográfica	6
II.1 - Características do Sulfeto de Cádmio	6
II.2 - Células de Filmes Finos e a Célula CdS/CdTe	7
II.2.1 - O Espectro Solar	8
II.3 - Preparação de Filmes Finos de Sulfeto de Cádmio	9
II.4 - Deposição por Banho Químico de Filmes Finos de CdS	9
II.5 - Tratamentos Pós-Deposição	12
II.6 - Reações Químicas na Deposição	14
Capítulo III - Materiais e Métodos	16
III.1 - Materiais	16
III.2 - Limpeza da Vidraria Utilizada	17
III.3 - Limpeza do Substrato (Lâminas de Vidro)	17
III.4 - Deposição	17
III.5 - Recozimento dos Filmes	19
III.6 - Cuidados com os Materiais Utilizados e com os Resíduos	20



III.7 - Técnicas de Análise	21
III.7.1 - Microscopia Ótica	21
III.7.2 - Microscopia Eletrônica de varredura	21
III.7.3 - Análise Ótica	22
III.7.4 - Perfilometria	29
III.7.5 - Difração de Raios-x	29
Capítulo IV - Resultados e Discussões	32
IV.1 - Aspecto dos Filmes	32
IV.2 - Espessura dos Filmes	33
IV.3 - Aspecto Microscópico e Estequiometria	33
IV.4 - Análise Estrutural	35
IV.5 - Análise Ótica	39
IV.5.1 - Refletância e Transmitância	39
IV.5.2 - Energia do <i>Gap</i> Ótico	42
Capítulo V - Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos	46
Capítulo VI - Bibliografia	48

## Índice de Figuras

Figura II.1 - Estruturas cristalinas do sulfeto de cádmio.	6
Figura II.2 - Configuração de uma célula solar CdS/CdTe.	7
Figura II.3 - Radiação solar ao nível do mar, com destaque para a região compreendida entre os valores de $E_g$ do CdS e do CdTe.	8
Figura III.1 - Esquema do banho utilizado na deposição	19
Figura III.2 - (a) posição em que a lâmina deve ser retirada da solução; (b) representação da lâmina após a retirada.	19
Figura III.3 - Esquema de colocação das amostras no forno.	20
Figura III.4 - Montagem do espectrofotômetro para medida da transmitância.	23
Figura III.5 - Esquema da incidência e transmissão de luz na amostra.	24
Figura III.6 - Esquema de montagem da esfera integradora.	25
Figura III.7 - Esquema utilizado para o cálculo da refletância.	25
Figura III.8 - Reflexões internas em um filme fino.	27
Figura III.9 - Esquema do difratômetro de raios-x.	31
Figura IV.1 - Representação da cor das amostras.	32
Figura IV.2 - Vista lateral do filme depositado.	33
Figura IV.3 - Morfologia da superfície dos filmes antes e após os tratamentos.	34
Figura IV.4 - Difractogramas dos filmes.	36
Figura IV.5 - Destaque do plano (002) do difratograma ( $2\theta = 26,2^\circ$ ).	38
Figura IV.6 - Espectros de refletância total.	40
Figura IV.7 - Espectros de refletância difusa.	40
Figura IV.8 - Espectros de refletância especular.	41
Figura IV.9 - Espectros de transmitância.	41
Figura IV.10 - Gráfico para o cálculo do valor de $m$ ; amostra tratada a $400^\circ\text{C}$ ( $m = 0,47$ )	42

Figura IV.11 - Curvas para o cálculo do valor de $E_g$ .	43
Figura IV.12 - Detalhe da curva correspondente a $400^{\circ}\text{C}$ , para o cálculo de $E_g$ .	44
Figura IV.13 - $E_g$ em função da temperatura de recozimento.	44

## Índice de Tabelas

Tabela I.1 - Eficiência de algumas células solares (valores atingidos em laboratório)	4
Tabela II.1 - Propriedades do CdS em forma de bulk.	7
Tabela III.1 - Tipos de transição ótica.	28
Tabela IV.1 - Proporção de Cd e S (em massa) das amostras.	35
Tabela IV.2 - Dados do difratograma de raios-x para a amostra sem tratamento.	37
Tabela IV.3 - Dados do difratograma da amostra tratada a 400°C.	37

## Nomenclatura

### Letras Latinas

A - aumento	[adimensional]
A - constante	[adimensional]
a - parâmetro de rede	[Å]
c - parâmetro de rede	[Å]
$d_{hkl}$ - distância interplanar	[Å]
$E_g$ - energia do <i>gap</i> ótico	[eV]
h - constante de Planck	[ $4,5 \times 10^{-15}$ eV.s]
I - intensidade	[adimensional]
k - coeficiente de extinção	[adimensional]
$L_b$ - caminho livre médio dos buracos	[ $\mu\text{m}$ ]
m - constante indicativa da natureza da transição eletrônica	[adimensional]
M - molaridade	[M]
n - constante de ordem de difração	[adimensional]
<b>n</b> - índice de refração	[adimensional]
T - temperatura	[°C]
x - espessura	[ $\mu\text{m}$ ]

### Letras Gregas

$\alpha$ - coeficiente de absorção	[ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\lambda$ - comprimento de onda	[Å]
$\nu$ - frequência de onda	[ $\text{s}^{-1}$ ]
$\theta$ - ângulo	[°]

**Abreviaturas**

CBD - Chemical Bath Deposition

EDS - Energy Dispersive Spectroscopy

h - horas

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

P.A. - para análise

TEA - trietanolamina

## Resumo

LIMA, Carmo Roberto Pellicari de: *Recozimento de Filmes Finos de Sulfeto de Cádmio*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997, 52 p. tese (Mestrado).

Filmes finos de sulfeto de cádmio despertam muito interesse acadêmico e tecnológico principalmente devido à combinação de boas propriedades óticas e estruturais, porque esse material apresenta posição da energia do gap em uma região ótima do espectro solar e tem uma boa concordância com outros semicondutores, tais com  $\text{Cu}_2\text{S}$  e  $\text{CdTe}$ .

Neste estudo apresentamos um estudo das propriedades óticas, morfológicas e estruturais de amostras como preparadas e de outras recozidas ao ar, preparadas através de deposição por banho químico.

Os resultados indicam que a mudança no valor da energia do gap pode ser associado a uma modificação estrutural, envolvendo a transição da fase cúbica para fase hexagonal e também um rearranjo da matriz hexagonal.

### Palavras-chave:

Filmes finos, semicondutores.

## Abstract

LIMA, Carmo Roberto Pellicciari de: *Annealing of Cadmium Sulfide Thin Films*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997, 52 p. tese (Mestrado).

Cadmium sulfide thin films have much academic and technological attraction mainly due the combination of good optical and structural properties since this material exhibits a band gap position in an optimal region of the solar spectrum and has a good match with other semiconductor materials, such as  $\text{Cu}_2\text{S}$  and  $\text{CdTe}$ .

In this work we present a study of the optical, morfological and structural properties of as grown and air annealed specimens of  $\text{CdS}$  thin films prepared by Chemical Bath Deposition - CBD.

Results indicate that the band-gap shift can be associated to an structural change, involving both a cubic to hexagonal transition and also an atomic re-arrangement in the hexagonal matrix.

### Key words:

thin films, semiconductors.



## Capítulo I

### Introdução

#### I.1- A Energia Solar como Alternativa Energética

A cada dia a humanidade necessita de quantidades cada vez maiores de energia. Além do aumento da população mundial, o que significa mais pessoas precisando de energia, o consumo energético *per capita* também está aumentando, devido principalmente ao uso cada vez maior de máquinas e equipamentos para as mais diversas atividades. O homem tem procurado fontes energéticas que sejam renováveis e que tenham menor impacto ambiental que as utilizadas hoje em dia (principalmente combustíveis fósseis, energia hidráulica e energia nuclear). A energia solar, nesse contexto, tem merecido atenção cada vez maior - PALZ (1981).

Nos tempos atuais há crescente interesse na utilização da energia luminosa do Sol para a produção de energia elétrica, realizando-se a chamada conversão fotovoltaica. Essa conversão é realizada através de dispositivos chamados de células solares ou fotovoltaicas, que são agrupados em painéis. Os painéis fotovoltaicos podem fornecer eletricidade a grande centros consumidores, mas oferecem a possibilidade de produzir energia de forma descentralizada, atendendo às necessidades de pequenas localidades não atendidas pelas linhas de distribuição de energia.

Os satélites artificiais, desde o lançamento da “Vanguard-1” em 1958, utilizam painéis fotovoltaicos como fonte de energia. Essa aplicação é possível porque os painéis apresentam uma interessante relação peso/potência, ausência de manutenção e grande durabilidade - PALZ (1981). A utilização de células solares em aplicações terrestres tem crescido a cada dia e alguns países já contam com programas bem desenvolvidos de estudo e utilização desses

dispositivos. Alguns bons exemplos são Coréia, Estados Unidos e Japão - SONG (1994), STONE (1994) e KUWANO (1994), respectivamente.

## I.2- Células Fotovoltaicas

As células mais estudadas e utilizadas hoje em dia são baseadas em silício, podendo-se utilizar silício monocristalino, policristalino ou amorfo para a produção das mesmas, com custos e eficiências diferentes.

Como alternativa mais barata às células de silício, têm sido estudadas cada vez mais as células de filmes finos, que utilizam dois ou mais materiais semicondutores. Alguns exemplos são células feitas de n-CdS/p-Cu<sub>2</sub>S, n-CdS/p-CdTe, e n-CdS/p-CuInSe<sub>2</sub>- SAVELLI (1979), CHU (1991) e UENISHI (1984), respectivamente. Estima-se, para o início do próximo século, custos de 2-2,5 US\$/W<sub>p</sub> para painéis de silício e 0,5 - 1,0 US\$/W<sub>p</sub> para painéis de filmes finos - WINTER (1991). A tabela I.1 apresenta os dados de eficiência de algumas células.

silício mono-cristalino	silício policristalino	silício amorfo	n-CdS/ p-Cu <sub>2</sub> S	n-Cds/ p-CdTe	n-CdS/ p-CuInSe <sub>2</sub>
20%	17%	10%	8,5%	15%	12%

Tab. I.1 Eficiência de algumas células solares (valores atingidos em laboratório).

Como pode ser visto, o material semicondutor CdS, sulfeto de cádmio, entra na composição de vários tipos de células de filmes finos. Esse material, do tipo n, é utilizado para fazer a junção com o material tipo p e para atuar como janela ótica - UDA (1978), CHU (1991). A utilização de CdS nesses dispositivos apresenta alguns aspectos interessantes, que serão vistos mais detalhadamente no capítulo seguinte - Revisão Bibliográfica.

## I.3- Objetivo deste Trabalho e Visão Geral dos Capítulos

Este trabalho utilizou a técnica de deposição por banho químico para a preparação de filmes finos de sulfeto de cádmio. Essa técnica é relativamente simples e permite a obtenção de filmes de boa qualidade, ou seja, contínuos, homogêneos e aderentes ao substrato - MONDAL (1983), CHU (1991). Fez-se recozimento ao ar como tratamento pós-deposição para provocar

alterações na estrutura e nas propriedades do material, visando melhorá-lo no que diz respeito à sua utilização em células solares. Caracterizou-se os filmes quanto à espessura, morfologia, estequiometria, estrutura cristalina e valor da energia do *gap* ótico, verificando as modificações que ocorreram com o tratamento térmico.

O presente capítulo, Introdução, tem como objetivo mostrar o futuro promissor das células de filmes finos, em especial as que utilizam CdS.

O capítulo II, Revisão Bibliográfica, apresenta características do CdS e das células solares de filmes finos. Também são apresentados alguns tratamentos que podem ser feitos para se alterar algumas características do material, por exemplo: recozimento em várias atmosferas, recozimento a laser e ataque com ácido.

O capítulo III, Materiais e Métodos, apresenta técnicas e materiais utilizados na deposição e tratamento dos filmes. São mostradas ainda, nesse capítulo, as técnicas de análise utilizadas: microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-x, análises óticas e perfilometria.

O capítulo IV apresenta os resultados obtidos, destacando as alterações na estrutura e no valor da energia do *gap* ótico.

No capítulo V, são apresentadas as conclusões sobre os trabalhos realizados e sugestões para trabalhos futuros.

## Capítulo II

### Revisão Bibliográfica

#### II.1- Características do Sulfeto de Cádmio

Sulfeto de Cádmio é um composto binário II-VI que cristaliza em duas formas alotrópicas diferentes com estrutura *zinc blend* e wurtzita. A estrutura *zinc blend* pode ser considerada o resultado da interpenetração de duas células cúbicas de faces centradas, com parâmetro de rede  $a = 5,832 \text{ \AA}$ . Cada cátion tem quatro vizinhos aniônicos a uma distância de  $a\sqrt{3}/4$  dos cantos de um tetraedro regular (figura II.1-a). A estrutura wurtzita é composta de duas células hexagonais compactas interpenetrantes deslocadas uma em relação à outra por uma distância  $3c/8$  ao longo do eixo  $c$ . A menor distância entre vizinhos nos sítios tetraédricos é de  $3c/8$  ou  $(3/8)^{1/2}a$  (figura II.1-b). Os parâmetros de rede são  $a = 4,613 \text{ \AA}$  e  $c = 6,716 \text{ \AA}$  - SAVELLI (1979).

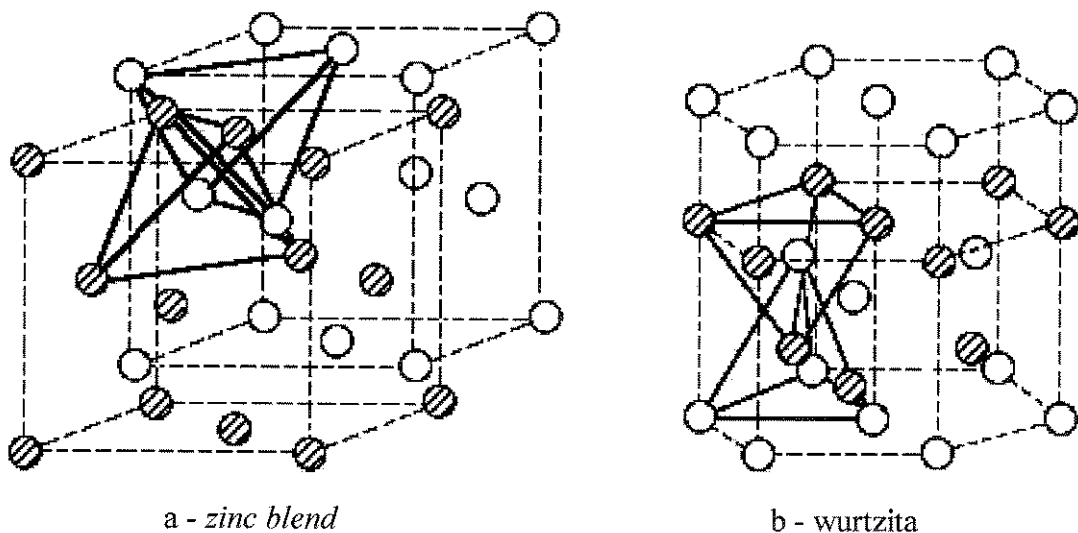


Fig. II.1 - Estruturas cristalinas do sulfeto de cádmio

A densidade de portadores intrínsecos é muito baixa e a condutividade é controlada pela presença de defeitos naturais e impurezas. A resistividade do CdS é geralmente muito alta. Na tabela II.1 estão algumas propriedades físicas do CdS em forma de bulk - SAVELLI (1979).

parâmetros	CdS (wurtzita)
densidade relativa	4,92
peso molecular	144,46
parâmetros de rede	$a = 4,136 \text{ \AA}$ $c = 6,713 \text{ \AA}$
energia do gap direto	2,42 eV (300 K)
condutibilidade térmica	$0,20 \text{ W K}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (paralelo ao eixo $c$ )
índice de refração	2,3 ( $\lambda = 2 \text{ \mu m}$ ) 2,26 ( $\lambda = 14 \text{ \mu m}$ )
mobilidade dos elétrons	$400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
mobilidade dos buracos	$15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
coeficiente de difusão dos buracos	$0,36 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
tempo médio de vida dos buracos	$2 \times 10^{-7} \text{ s}$
caminho livre médio dos buracos	$3 < L_b < 7 \text{ \mu m}$

Tab. II.1 - Propriedades do CdS em forma de bulk.

## II.2- Células de Filmes Finos e a Célula CdS/CdTe

Como já foi dito no capítulo anterior, as células solares de filmes finos se apresentam como uma alternativa promissora às células baseadas em silício. CdS entra na composição de várias dessas células, realizando a junção com o material do tipo p e atuando como janela ótica. A célula CdS/CdTe representa o que acontece numa célula de filmes finos. Podemos ver na figura II.2 o esquema de uma célula desse tipo - BRITT (1993).

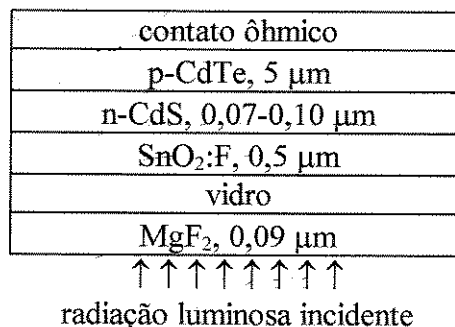
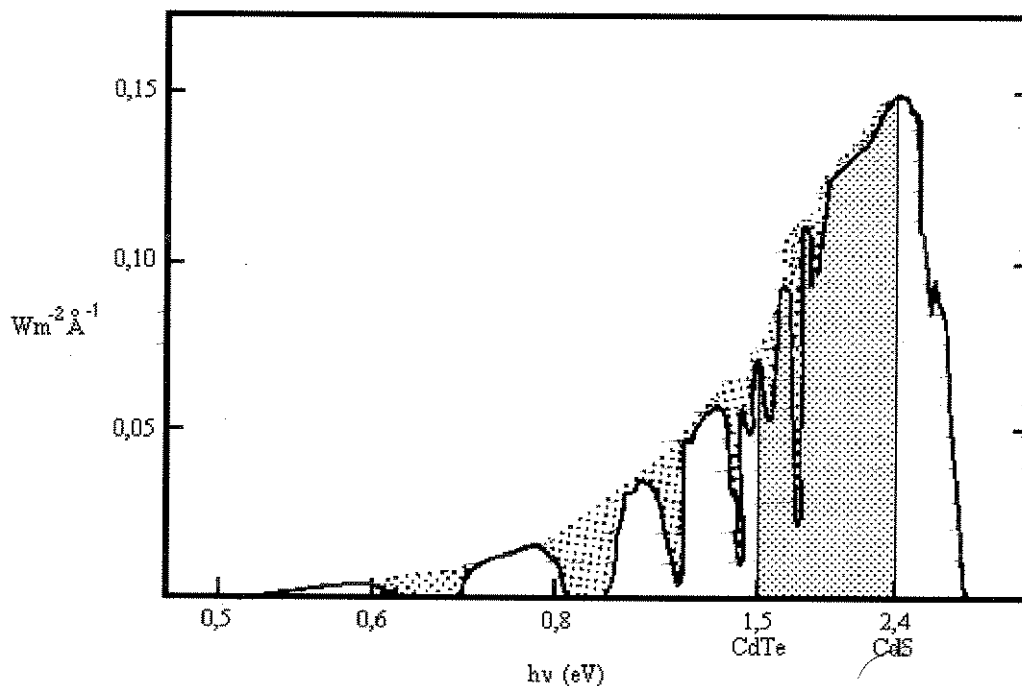


Fig. II.2 - Configuração de uma célula solar CdS/CdTe - BRITT (1993). Os valores em  $\mu\text{m}$  representam a espessura dos filmes.

A radiação luminosa atinge essa célula pelo lado do substrato. A camada de  $\text{MgF}_2$  funciona como cobertura anti-refletora. O filme de  $\text{CdS}$  (semicondutor tipo n) absorve os fótons que têm energia maior que sua energia do *gap* ( $E_g = 2,4 \text{ eV}$ ). O restante dos fótons atravessa esse filme e atinge o filme de  $\text{CdTe}$  (semicondutor tipo p), material com  $E_g = 1,5 \text{ eV}$ . Quando a luz atinge a junção p-n, inicia-se o efeito fotovoltaico.  $\text{SnO}_2\text{:F}$  é um material que, depositado sobre o substrato de vidro, atua como contato elétrico do tipo n. O contato ôhmico tipo p, junto ao  $\text{CdTe}$ , pode ser feito com uma pasta de mercúrio ou prata. A célula esquematizada e construída por BRITT (1993) apresentou eficiência de 15,8%.

### II.2.1- O Espectro Solar

Pode-se ver, na representação do espectro solar ao nível do mar, um dos fatores que fazem a célula  $\text{CdS}/\text{CdTe}$  ser objeto de muita pesquisa (figura II.3) - PALZ (1981). Uma grande parte da região de maior potência do espectro está compreendida entre os valores de  $E_g$  do  $\text{CdS}$  (2,42 eV) e do  $\text{CdTe}$  (1,5 eV), o que permite um bom aproveitamento da energia luminosa do Sol.



**Fig. II.3** - Radiação solar ao nível do mar, com destaque para a região compreendida entre os valores de  $E_g$  do  $\text{CdS}$  e do  $\text{CdTe}$ .

### II.3-Preparação de Filmes Finos de Sulfeto de Cádmio

O CdS é muito utilizado na forma de semicondutor transparente na confecção de diversos dispositivos optoeletrônicos - CHU (1991). Para se conseguir boa transparência são usados filmes finos, que podem ser preparados de diversas maneiras. Algumas formas de preparação são: epitaxia de feixe molecular, eletrodeposição, pintura, evaporação à vácuo, *sputtering*, *spray* químico, *pressed pelets* e deposição por banho químico - CHU (1991), POMPEI (1996).

Este último método, conhecido em inglês por CBD - *chemical bath deposition*, tem sido muito estudado nos últimos anos, devido principalmente a ser um método simples e de baixo custo em comparação aos demais. Essas vantagens são obtidas porque o método envolve a utilização de poucos equipamentos, os reagentes são relativamente baratos e o consumo energético é baixo - NAIR (1987).

Levando-se em conta esses fatores, optou-se neste trabalho pela preparação dos filmes através da técnica de deposição por banho químico, que será vista em maiores detalhes no próximo item.

### II.4- Deposição por Banho Químico de Filmes Finos de CdS

O primeiro relato de deposição de CdS através de CBD data de 1946, de autoria de Starkiewicz [*Nature* 28 (1946) p. 158] - CHAMBERLIN (1966).

Basicamente, a produção de filmes finos de sulfeto de cádmio através de CBD ocorre devido à reação entre íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{S}^{2-}$  numa solução de deposição. Essa solução é sempre alcalina e contém um agente complexante dos íons.

Os íons podem vir de vários tipos de sais reagentes. Temos como fontes possíveis de  $\text{Cd}^{2+}$ , por exemplo: cloreto - KURANOICHI (1994), nitrato, sulfato - DESHMUKH (1990), acetato - BRITT (1993), NAIR (1987), STOLT (1993). As fontes de  $\text{S}^{2-}$  podem ser tiouréia ou tioacetamina - CHU (1991).

Como agente complexante utiliza-se cianeto de potássio, hidróxido de amônio ou trietanolamina. Para se elevar o pH da solução normalmente é usado hidróxido de amônio, que como já vimos também pode ser usado como complexante.

O substrato, que pode ser um isolante ou um metal - CALL (1980), é colocado na solução de deposição. Na superfície desse substrato ocorre então a reação de deposição.

Para que se tenha um bom controle da reação de deposição e um bom aproveitamento dos íons de  $\text{Cd}^{2+}$ , é necessário que a concentração desses íons seja baixa na solução. É para isso que se usa um complexante, que reage com esses íons e os libera lentamente. Assim se pode manter uma boa relação entre a disponibilidade dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e a sua taxa de reação com os íons  $\text{S}^{2-}$ .

As propriedades dos filmes são alteradas por diversos fatores, tais como: concentração e tipo dos reagentes; agitação, temperatura e pH da solução - KAUR (1980). Pode-se também usar dopantes na solução - PAVASKAR (1977), DESHMUKH (1990), CHU (1992) e GEORGE (1995).

Além dos parâmetros que podem ser escolhidos para a deposição, há tratamentos pós-deposição que podem ser feitos para alterar as características do material depositado. Esses tratamentos serão apresentados em detalhes no próximo item deste capítulo.

KAUR (1980) estudou a cinética do crescimento de filmes finos de CdS a partir de uma solução alcalina de deposição, variando a temperatura de deposição e a concentração dos reagentes. O crescimento dos filmes ocorre ou através da reação íon-íon dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{S}^{2-}$  no substrato ou através da adsorção de partículas coloidais de CdS que se formam na solução. O primeiro processo dá origem a filmes finos, aderentes, coerentes e com estrutura preferencialmente hexagonal, enquanto o segundo resulta em filmes espessos, porosos e preferencialmente de estrutura cúbica.. Pode-se estimular o primeiro processo pelo uso de um substrato liso e pela agitação da solução; com um substrato rugoso e sem agitação, o segundo processo fica favorecido.



MONDAL (1983) usou acetato de cádmio, tiouréia e trietanolamina na preparação da solução. Com a solução de deposição a 30° C a taxa de formação de CdS no substrato é aproximadamente igual à taxa de liberação de íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{S}^{2-}$  na solução. A essa temperatura consegue-se otimizar o aproveitamento dos íons e produzir filmes mais espessos. Trabalhando a temperaturas mais elevadas a concentração dos íons livres e a taxa de deposição são maiores, mas uma fração menor dos íons é aproveitada na formação dos filmes, o que leva a uma menor espessura final. Os filmes obtidos apresentaram as fases cúbica e hexagonal. Segundo POMPEI (1996), trabalhando-se a temperaturas menores que 30°C as espessuras obtidas também são menores, mas devido a outro fator: a dissociação do complexo de cádmio fica prejudicada, havendo então poucos íons  $\text{Cd}^{2+}$  na solução, levando a uma deposição bastante lenta.

DANAHER (1985) obteve CdS puramente hexagonal, com crescimento preferencial na direção do eixo *c*, perpendicular ao substrato. Os filmes obtidos apresentaram duas estruturas: uma camada densa e rugosa sobre o substrato, com pequenos cristalitos de 0,1 a 0,2  $\mu\text{m}$ ; sobre esta primeira camada formaram-se protuberâncias grandes (0,5  $\mu\text{m}$ ), que o autor considerou partículas coloidais adsorvidas sobre o substrato. NAIR (1987) também obteve duas estruturas, mas considerou os cristalitos como estruturas que crescem a partir de grãos policristalinos presentes no filme contínuo que cobre o substrato.

DESHMUKH (1990) utilizou arsênio como dopante na solução de deposição, obtendo filmes com energia do *gap* menor e com condutividade elétrica maior. A espessura dos filmes cresceu até uma certa concentração do dopante (0,25% em peso), decaindo a partir daí.

CHU (1991) depositou CdS sobre vidro coberto  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , material policristalino que facilita a nucleação do CdS no substrato, dando origem a filmes mais contínuos, mais aderentes e de menor espessura que os depositados sobre vidro. Esse autor repetiu a deposição sobre  $\text{SnO}_2:\text{F}$  em trabalhos posteriores - CHU (1992).

SEBASTIAN (1993) dopou a solução de deposição com cobre, através da adição de  $\text{CuCl}$ , obtendo  $\text{CdS}:\text{Cu}$ . Os filmes dopados apresentaram-se amorfos, com maior condutividade elétrica que os filmes não dopados e com transmitância menor. Com a dopagem os filmes tiveram energia do *gap*,  $E_g$ , da ordem de 2 eV (2,35 eV sem dopagem). É importante citar que o  $\text{CdS}:\text{Cu}$  obtido é um semicondutor do tipo "p", enquanto CdS é do tipo "n". O

autor comenta a possibilidade de se usar CdS:Cu como camada absorvedora em células solares de filmes finos.

CARNEIRO (1996) mostrou que a camada que se forma sobre o substrato possui cristalinidade bastante reduzida, enquanto a camada formada sobre esta se apresenta mais cristalina, com presença das fases hexagonal e cúbica. O autor alterou o tempo de deposição, obtendo valores diferentes para o valor de  $E_g$ .

## II.5- Tratamentos Pós-Deposição

Há tratamentos pós-deposição que são feitos com o objetivo de melhorar as propriedades dos filmes de CdS. Alguns exemplos são o recozimento, ataque químico e recozimento a laser.

KOLHE (1984) estudou o efeito do recozimento ao ar sobre a fase cúbica  $\beta$  do CdS depositado por CBD. Constatou que devido ao recozimento o filme apresentou formação de CdO e CdSO<sub>4</sub>, transformação de parte da fase  $\beta$  em fase  $\alpha$  (hexagonal), além do aumento do tamanho de grão da estrutura cristalina. A resistividade do filme diminuiu com o tratamento, indo da ordem de  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  (filmes não tratados) até  $30 \Omega \cdot \text{cm}$  (filmes tratados a  $300^\circ\text{C}$  durante 30 minutos). O autor atribuiu a diminuição da resistividade ao aumento do tamanho de grão e à alteração da estequiometria.

DANAHER (1985) realizou tratamentos sob vácuo e sob atmosfera de hidrogênio. Os filmes sem tratamento apresentaram alta resistividade ( $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ), que foi muito reduzida após os recozimentos, atingindo-se um mínimo de  $0,15 \Omega \cdot \text{cm}$  com atmosfera de hidrogênio,  $450^\circ\text{C}$  e 4h de tratamento. Fazendo-se um novo recozimento na presença de um dopante que sature a atmosfera se pode diminuir ainda mais a resistividade; utilizando Cd ou In como dopante o autor chegou a valores da ordem de  $0,05 \Omega \cdot \text{cm}$ . Ocorreu um abaixamento da energia do *gap* ( $E_g$ ), que foi de  $2,45 \text{ eV}$  (sem tratamento) a  $2,38 \text{ eV}$  (com tratamento). Com o aumento do tempo de recozimento há uma maior eliminação das impurezas provenientes do banho, mas as impurezas do substrato começam a passar ao filme em maior quantidade.

BRITT (1993), que produziu células solares de eficiência relativamente elevada (15,8%), fez o recozimento dos filmes em atmosfera de hidrogênio. Variou o tempo de deposição de 5 a 20 min. e a temperatura de 350 a 425°C.

SEBASTIAN (1993) obteve diminuição do nível de impurezas do filme através de ataque químico dos filmes com ácido acético diluído.

ZELAYA-ANGEL (1994) utilizou atmosfera de Ar+S<sub>2</sub>, temperaturas de 240 a 505°C e um tempo de tratamento elevado, de 50 h. Houve transição da fase cúbica para a hexagonal. A curva da energia do *gap* plotada em função da temperatura de tratamento apresenta a forma aproximada de um “V”; obteve-se, para as temperaturas de 240, 300 e 505°C, valores de E<sub>g</sub> iguais a 2,40, 2,28 e 2,38 eV, respectivamente.

Normalmente, os dispositivos que utilizam a estrutura CdS/CdTe apresentam CdS hexagonal e CdTe cúbico - MELO (1994). Se os dois filmes tiverem a mesma estrutura a interface entre eles será mais homogênea, melhorando as características elétricas e fotovoltaicas da célula solar. Esse autor realizou tratamentos com atmosferas de S<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>+In, visando diminuir a resistividade e manter a fase cúbica presente nos filmes depositados.

TOMÁS (1995) estudou o recozimento sob várias atmosferas: Ar, Ar+S<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>+In e ao ar. Quando o tratamento foi feito sob Ar ou Ar+S<sub>2</sub>, houve transição da fase cúbica para a fase hexagonal, como já fora relatado por ZELAYA-ANGEL (1994). Um importante fato relatado foi que tratamentos nas outras atmosferas não apresentaram essa transição, sendo que o mecanismo que explica esse comportamento ainda não foi explicado. Fazendo-se o recozimento sob H<sub>2</sub>+In e a 250°C obtém-se filmes com energia do *gap* relativamente alta e baixa resistividade (2,37 eV e 0,05 Ω.cm, respectivamente).

Além desses recozimentos feitos em fornos, pode-se também utilizar laser (*laser annealing*). KOLHE (1987) utilizou um laser pulsado de nitrogênio de potência de pico de 0,1MW (duração do pulso de 15 ns) e trabalhou com uma densidade de energia de 45 mJ. O filme recozido apresentou aumento do tamanho de grão e da mobilidade dos portadores de carga.

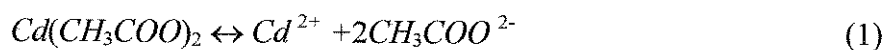
MARTÍNEZ (1982) fez um estudo da influência da variação da densidade de potência, trabalhando com um laser contínuo de argônio até valores de  $76 \text{ W/cm}^2$ . Foram obtidos, com o tratamento, diminuições da resistividade de aproximadamente duas ordens de grandeza.

DAWAR (1990), trabalhando com densidades de energia de  $2\text{-}50 \text{ mJ/cm}^2$ , observou que há aumento da cristalinidade e do tamanho de grão à medida que se aumenta a densidade de energia. A partir de  $28 \text{ mJ/cm}^2$  os filmes começaram a apresentar fraturas visíveis ao microscópio ótico.

## II.6- Reações Químicas na Deposição

O presente trabalho utiliza a técnica de deposição por banho químico para a preparação dos filmes finos de CdS. Os filmes são depositados sobre lâminas de vidro, a partir de uma solução de acetato de cádmio (fonte de  $\text{Cd}^{2+}$ ), tiouréia (fonte de  $\text{S}^{2-}$ ), trietanolamina (agente complexante) e hidróxido de amônio (controlador de pH). As reações envolvidas quando se usa esse materiais na deposição de CdS são- MONDAL (1983), POMPEI (1996):

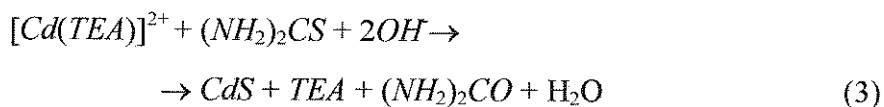
Primeiramente, o acetato de cádmio é dissolvido em água:



Adiciona-se trietanolamina à solução inicial de acetato de cádmio:



A reação final, após a adição de hidróxido de amônio e de tiouréia, é dada por - MONDAL (1983):



No próximo item o processo de deposição será apresentado mais detalhadamente.

Os filmes foram depositados a 30°C durante 18 h, parâmetros que garantem elevada cristalinidade dos filmes - POMPEI (1996). Como tratamento pós-deposição, realizou-se recozimento ao ar. Cada filme foi tratado durante 30 minutos; as temperaturas utilizadas foram de 200, 250, 300 350 e 400°C.

## Capítulo III

### Materiais e Métodos

O presente capítulo relaciona os materiais utilizados para a preparação (através de deposição por banho químico) e tratamento térmico ( recozimento ao ar) dos filmes finos de CdS. São também apresentadas as técnicas de análise.

#### III.1- Materiais

Reagentes utilizados para a preparação da solução de deposição:

- Acetato de cádmio diidratado P.A. “Synth” [  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ]
- Tiouréia P.A. “Ecibra” [  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  ]
- Trietanolamina P.A. “Ecibra” [  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$  ]
- Hidróxido de amônio P.A. “Merck” [  $\text{NH}_4\text{OH}$  ]

Substrato utilizado:

- lâminas de vidro para microscopia ótica “Brand” (26x76 mm)

Para a limpeza das lâminas:

- Tricloroetileno P.A. “Ecibra” [  $\text{CH}_2\text{CCl}_3$  ]
- Álcool etílico absoluto P.A. “Ecibra” [  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ]
- Acetona P.A. “Ecibra” [  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  ]

Para retirar o material depositado:

- Ácido clorídrico P.A. “Ecibra” [ HCl ]

Vidraria e outros materiais:

- Béqueres de 25 e 100 ml, balões volumétricos de 100 ml, bastões de vidro, pipetas graduadas de 10 ml, pissetas, provetas e pinças.

### III.2 - Limpeza da Vidraria Utilizada

A vidraria é limpa em água corrente com detergente, enxaguada com água destilada por 3 vezes e posta para secar ao ar. As lâminas de vidro, como veremos no item seguinte, são limpas obedecendo-se a um procedimento especial.

### III.3- Limpeza do Substrato (Lâminas de Vidro)

As lâminas foram limpas seguindo-se o procedimento abaixo:

- lavagem com detergente em água corrente. A seguir, lavagem com água destilada e secagem ao ar (para retirar a sujeira mais grossa);
- imersão em tricloroetileno sob ultra-som por 5 minutos, enxágue com álcool e secagem ao ar (para desengraxamento);
- imersão em álcool sob ultra-som por 5 minutos, enxágue com acetona e secagem ao ar (para retirar o tricloroetileno);
- imersão em acetona sob ultra-som por 5 minutos (para retirar o álcool).

### III.4- Deposição

A técnica utilizada neste trabalho foi a deposição por banho químico (em inglês: CBD, *Chemical Bath Deposition*). O método utilizado foi basicamente o apresentado por MONDAL (1983). A solução de deposição, nos parâmetros escolhidos para este trabalho, deve ter uma concentração de acetato de cádmio e de tiouréia de 0,1 M. Para cada deposição preparam-se

100 ml de solução. Para atingir a concentração desejada nos 100 ml de solução, utilizam-se 2,6653 g de acetato de cádmio (massa molar 266,53 g/mol) e 0,7612 g de tiouréia (massa molar 76,12 g/mol). As massas dos reagentes foram medidas numa balança analítica Mettler Instrument Corporation "H32".

O acetato de cádmio é colocado em um béquer de 25 ml, onde se coloca em seguida cerca de 10 ml de água destilada. Utilizando-se um bastão de vidro dissolve-se completamente o acetato. Repete-se o mesmo processo de dissolução para a tiouréia.

Essa solução de acetato é colocada em um balão volumétrico de 100 ml. Em seguida, adicionam-se 5 ml de trietanolamina medidos em uma proveta. É necessário tomar algum cuidado na hora de se medir e adicionar a trietanolamina, pois devido à viscosidade da mesma uma grande parcela do volume medido pode ficar na proveta. O balão volumétrico é agitado para que se homogeneize completamente a solução. Utilizando-se uma pipeta graduada, adicionam-se 10 ml de hidróxido de amônio e se agita novamente a solução. Adiciona-se a solução de tiouréia, colocando-se em seguida água destilada até completar os 100 ml. O balão volumétrico é tampado e agitado até que se homogeneize a solução.

A solução de deposição é transferida para um béquer de 100 ml onde estão duas lâminas de vidro. O béquer é envolto em papel alumínio para evitar a incidência de luz, o que poderia interferir na reação de deposição - NAIR (1987), e colocado em um banho termostático, para se manter a temperatura a 30°C. A figura III.1 ilustra o esquema de deposição.

Após o tempo de deposição (18 horas neste trabalho), retiram-se as lâminas de dentro do béquer. Para evitar que material em suspensão fique aderido à superfície do filme, as lâminas devem ser mantidas inclinadas durante a retirada. Com uma pisseta enxágua-se a lâmina com água destilada. O filme que interessa está na face da lâmina que ficou voltada para baixo durante a deposição; o material depositado na outra face deve ser retirado com algodão embebido em ácido clorídrico. A figura III.2 ilustra a retirada das lâminas.



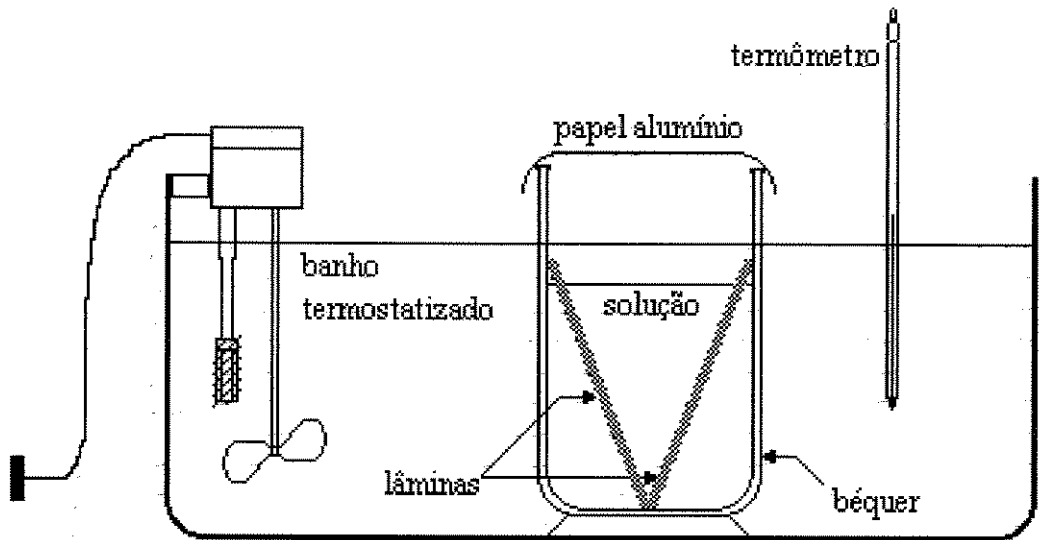


Fig. III.1 - Esquema do banho utilizado na deposição

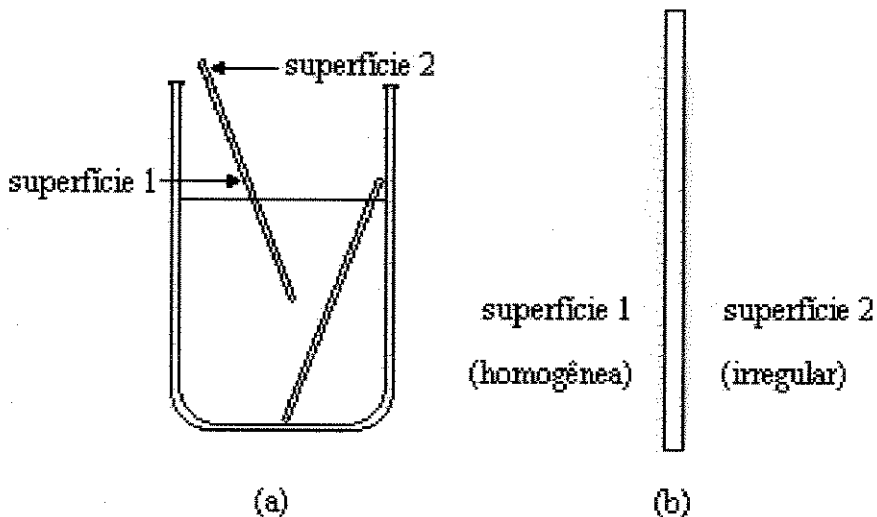


Fig. III.2 - (a) posição em que a lâmina deve ser retirada da solução; (b) representação da lâmina após a retirada.

### III.5 - Recozimento dos Filmes

O recozimento dos filmes foi feito ao ar, ou seja, sem atmosfera controlada. Utilizou-se um forno EDG "FA - IV", variando-se a temperatura de 200 a 400°C. Para procurar garantir um maior controle sobre a temperatura do forno, o termopar ligado ao controlador foi

colocado ao lado da amostra. As lâminas com os filmes depositados, depois de limpas e secas, eram colocadas no forno, como se pode ver na figura III.3. Como o forno é de pequenas dimensões, portanto de inércia térmica relativamente pequena, tomou-se cuidado ao abrir e fechar a porta do mesmo e ao colocar as amostras, para evitar correntes de ar que comprometessem o equilíbrio térmico no seu interior.

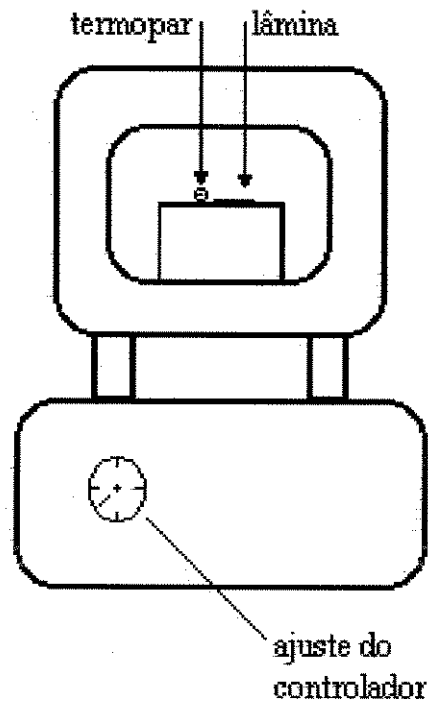


Fig. III.3 - Esquema de colocação das amostras no forno.

### III.6- Cuidados com os Materiais Utilizados e com os Resíduos

Cádmio é um metal pesado que pode provocar a câncer e envenenamento, cujos maiores problemas são originados principalmente por ingestão ou inalação de vapores e poeiras. Portanto, deve-se tomar cuidado ao manipular compostos desse metal e ao descartar seus resíduos - SAX (1975).

Depois de retiradas as lâminas, para consumir todo o  $\text{Cd}^{2+}$  da solução e depositá-lo na forma de  $\text{CdS}$  adiciona-se tiouréia em excesso à solução e se deixa essa nova solução reagir por pelo menos 24 horas. Após esse tempo filtra-se a solução por três vezes, com papel filtro apropriado. Como a filtração é lenta, é recomendado que seja feita sob vácuo. Os béqueres

onde se fez a deposição são limpos com ácido clorídrico concentrado, que é usado até que perca seu poder de limpeza.

O resíduo filtrado, o algodão utilizado para a limpeza das lâminas e o ácido sem poder de limpeza, bem como quaisquer outros resíduos, passam por procedimento padrão de descarte - SAX (1975).

### **III.7 - Técnicas de Análise**

Foram utilizadas neste trabalho as seguintes técnicas de caracterização e análise:

- Microscopia Ótica;
- Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Análise Ótica;
- Perfilometria (medidas de espessura);
- Difração de Raios-x;

Veremos nos próximos itens a apresentação dessas técnicas.

#### **III.7.1- Microscopia Ótica**

Através de microscopia ótica pudemos ter uma primeira visão da superfície do filme, orientando melhor as análises a serem feitas por microscopia eletrônica de varredura. Utilizou-se um microscópio ótico de reflexão Carl Zeiss Jena “Neophot 32”, do Laboratório de Caracterização de Materiais do DEMA/FEM/UNICAMP.

Com o microscópio ótico já é possível visualizar a presença de duas camadas distintas no filme - CARNEIRO (1996), que são melhor estudadas com as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-x.

#### **III.7.2- Microscopia Eletrônica de Varredura**

Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) para a caracterização morfológica e estequiométrica dos filmes. Nesse tipo de equipamento há passagem de corrente elétrica por um filamento metálico, que está em um potencial elétrico diferente do potencial da amostra; assim, elétrons são emitidos e acelerados. Os elétrons são colimados por lentes eletromagnéticas condensadoras, formando um feixe que atinge e varre a amostra (daí vem o nome do equipamento). Os elétrons que interagem com a amostra dão origem a diversos sinais, que fornecem informações sobre a amostra. Esses sinais são utilizados na formação de imagens e em diversos modos de análise. Os sinais mais utilizados são elétrons Auger, elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-x e elétrons transmitidos - PADILHA (1985).

Para este trabalho utilizou-se o microscópio MEV JEOL “JXA-840”, do Laboratório de Caracterização de Materiais do DEMA/FEM/ UNICAMP.

Para a formação das imagens utilizou-se o modo de elétrons secundários. O contraste é formado pela topografia e pela diferença de número atômico dos elementos presentes na amostra. A imagem é formada em uma tela do MEV, podendo-se fazer fotografias das imagens escolhidas.

Para a análise estequiométrica utilizou-se os sinais de raios-x. Com a técnica EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), são analisados os sinais de raios-x característicos de cada material. Os dados obtidos são impressos, o que permite análise posterior.

De cada amostra se retira um quadrado de aproximadamente 3 mm de lado, que é colado sobre o porta-amostras usando-se uma fita adesiva de dupla face; o porta-amostras é um disco metálico de aproximadamente 2 cm de diâmetro, o que permite fixar várias amostras ao mesmo tempo. Para que se façam imagens é necessário metalizar as amostras, o que é feito através da deposição de carbono em um *sputtering* BAL-TEC “SCD 050”. Quando se quer fazer análise através de EDS, utiliza-se cola de prata para fazer contato entre cada amostra e o porta-amostra.

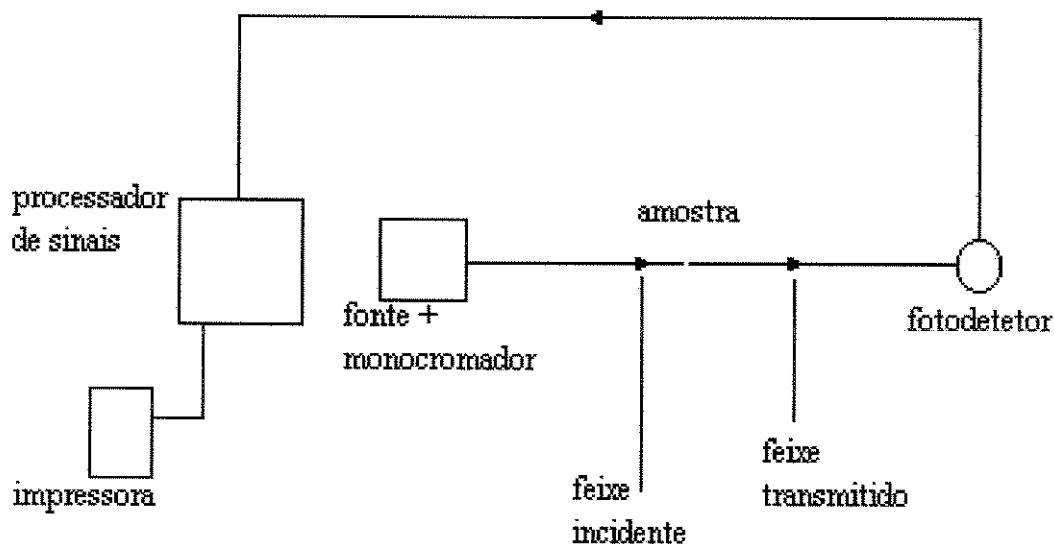
### III.7.3- Análise Ótica

Para determinação do valor e da natureza do *gap* do material com os métodos que utilizamos (serão apresentados mais adiante neste item), é necessário ter os valores de

refletância e transmitância dos filmes. Essas medidas foram feitas em um espectrofotômetro Perkin Elmer “Lambda 9”, do Laboratório de Ensino de Ótica do IFGW/UNICAMP.

Utilizou-se comprimentos de onda de 380 a 800 nm, pois essa faixa fornece os dados que precisamos para a realização dos cálculos. Os dados são impressos à medida que vão sendo coletados; também podem ser gravados em arquivos de computador e posteriormente analisados em planilhas de cálculos.

Nesse aparelho, basicamente, incide-se um feixe luminoso sobre a amostra e se analisa essa luz após sua interação com o filme. A montagem do equipamento (amostra e fotodetetores) é feita de acordo com o que se quer medir. Para a medida da refletância a amostra é colocada dentro de uma esfera integradora, que possui fotodetetores em diferentes posições e mede a luz refletida. Quando se deseja medir a transmitância, o fotodetector fica atrás da amostra e é atingido pela luz que atravessou a mesma. Na figura III.4 pode ser visto o esquema da montagem utilizada para a medida da transmitância.



**Fig. III.4** - Montagem do espectrofotômetro para medida da transmitância

Para a calibração do instrumento nas medidas de transmitância, o feixe luminoso incidente atravessa livremente o ar e atinge o fotodetector, sendo esse valor considerado como 100%. Deve-se medir a transmitância do substrato (lâmina de vidro) para que se possa calcular a transmitância do filme, seguindo-se as equações de 1 a 4; a figura III.5 ilustra a incidência da luz na amostra e facilita a compreensão do uso das equações - CARNEIRO (1996).

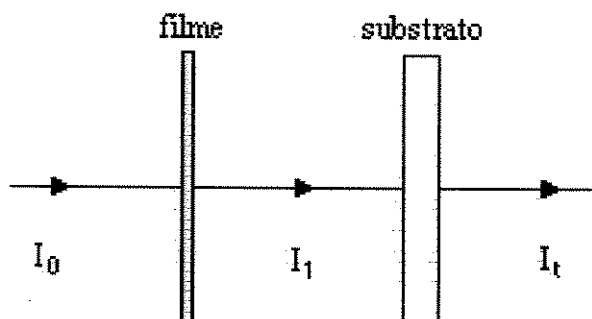


Fig. III.5 - Esquema da incidência e transmissão de luz na amostra

$$I_1 = I_0 \cdot T_f \quad (1)$$

$$I_t = I_1 \cdot T_s = I_0 \cdot T_s \cdot T_f \quad (2)$$

$$T_m = I_t / I_0 = T_s \cdot T_f \quad (3)$$

Podemos, então, calcular a transmitância do filme,  $T_f$

$$T_f = T_m / T_s \quad (4)$$

nessas equações:

$I_0$  - intensidade incidente;

$I_1$  - intensidade transmitida pelo filme;

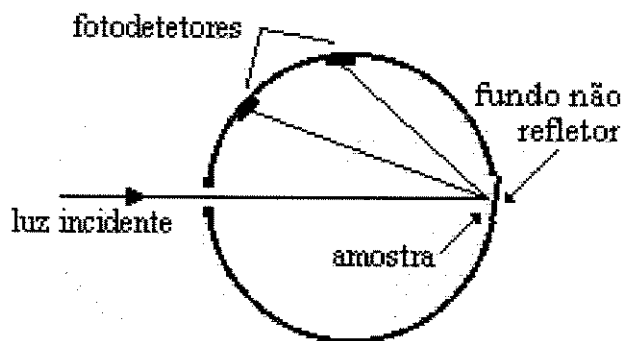
$I_t$  - intensidade transmitida pelo conjunto filme + substrato (medida);

$T_f$  - transmitância do filme;

$T_s$  - transmitância do substrato;

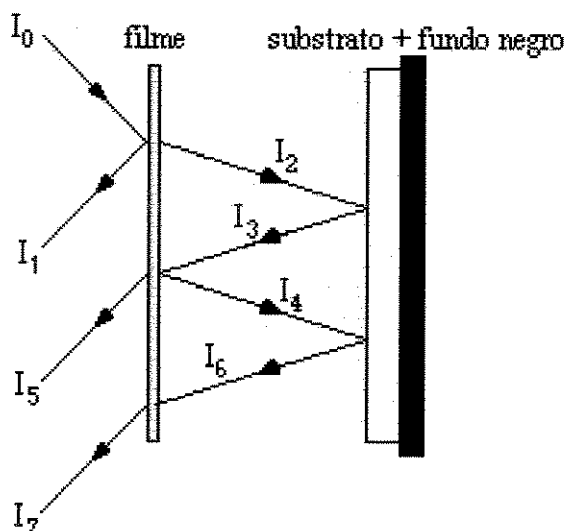
$T_m$  - transmitância medida.

Como já foi dito, para as medidas de refletância a amostra é colocada dentro de uma esfera integradora. Na figura III.6 pode-se ver o esquema dessa montagem.



**Fig. III.6** - Esquema de montagem da esfera integradora

A calibração do instrumento é feita com um anteparo branco no lugar da amostra, considerando-se esses valores como 100%. Atrás da amostra há um fundo negro supostamente não refletor; no entanto, a refletância desse fundo foi medida e ficou em torno de 10%. Esse valor entra nos cálculos da refletância do filme, como se pode ver na figura III.7 e nas equações de 5 a 14 - CARNEIRO (1996). Para esses cálculos, também se deve calcular a refletância do substrato.



**Fig. III.7** - Esquema utilizado para o cálculo da refletância

$$I_1 = I_0 \cdot R_f \quad (5)$$

$$I_2 = I_0 \cdot T_f \quad (6)$$

$$I_3 = I_2 \cdot R_c = I_0 \cdot T_f \cdot R_c \quad (7)$$

$$I_4 = I_3 \cdot R_f = I_0 \cdot T_f \cdot R_c \cdot R_f \quad (8)$$

$$I_5 = I_3.T_f = I_0.T_f^2.R_c \quad (9)$$

$$I_6 = I_4.R_c = I_0.T_f.R_c^2.R_f \quad (10)$$

$$I_7 = I_6.T_f = I_0.T_f^2.R_c^2.R_f \quad (11)$$

onde:

$I_0$  - intensidade incidente

$I_n$  - intensidade do feixe após atingir a amostra

$R_f$  - refletância do filme

$R_c$  - refletância do conjunto substrato + fundo negro

$T_f$  - transmitância do filme

Tem-se, então:

$$I_{ref} \cong I_1 + I_5 + I_7 = I_0.(R_f + T_f^2.R_c + T_f^2.R_c^2.R_f) \quad (12)$$

$$R_m \cong I_{ref}/I_0 \cong R_f.(1 + T_f^2.R_c^2) + T_f^2.R_c \quad (13)$$

onde  $I_{ref}$  é a intensidade refletida e  $R_m$  a refletância medida.

Pode-se então calcular a refletância do filme:

$$R_f \cong (R_m - T_f^2.R_c)/(1 + T_f^2.R_c^2) \quad (14)$$

O coeficiente de transmissão é definido como a relação entre a potência transmitida e a potência incidente,  $I/I_0$ . Considerando um filme de espessura  $x$ , coeficiente de absorção  $\alpha$  e refletância  $R$ , a radiação que atravessa a primeira interface é  $(1-R)I_0$ , a radiação que atinge a segunda interface é  $(1-R)I_0 \exp(-\alpha x)$ , e somente uma fração  $(1-R)^2 I_0 \exp(-\alpha x)$  emerge. A porção internamente refletida às vezes sai do filme, mas consideravelmente atenuada. Estas múltiplas reflexões internas estão ilustradas na figura III.8. A transmissão total do filme é dada por:

$$T_f = [(1-R)^2 \exp(-\alpha x)] / [(1-R_f^2) \exp(-2\alpha x)] \quad (15)$$



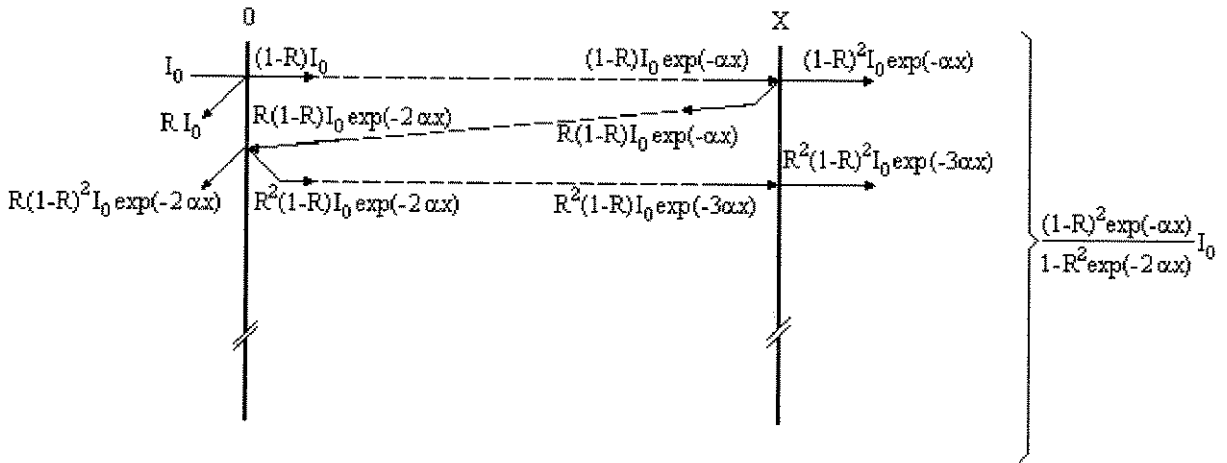


Fig. III.8 - Reflexões internas em um filme fino

O índice de refração dos semicondutores é dado por um número complexo:

$$n_c = n - ik \tag{16}$$

onde:

$n_c$  - índice de refração (complexo);

$n$  - parte real de  $n_c$ ;

$k$  - parte imaginária de  $n_c$ ; é chamada de coeficiente de extinção.

O coeficiente  $k$  é associado à capacidade de absorção do meio. Quanto menor a condutância do material, menor o valor desse coeficiente.

A refletância e o índice de refração estão relacionados, para incidência normal, por:

$$R_f = [(n - 1)^2 + k^2] / [(n + 1)^2 + k^2] \tag{17}$$

Pode-se relacionar  $\alpha$  e  $k$  por

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \tag{18}$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz incidente.

Os valores medidos são: a transmitância, a refletância e a espessura da amostra; a transmitância e a refletância do substrato. A transmitância e a refletância do filme são calculadas a partir das equações (4) e (14). Esses valores são substituídos na equação (15) para o cálculo de  $\alpha$ . Pode-se então obter  $n$  e  $k$  (equações (17) e (18), respectivamente).

Normalmente, o coeficiente de absorção  $\alpha$  é escrito em função do fóton incidente:

$$\alpha = (A/h\nu).(h\nu - E_g)^m \tag{19}$$

onde:

A - constante do material;

m - constante indicativa da natureza da transição ótica;

E<sub>g</sub> - energia do gap ótico;

hν - energia do fóton incidente

A constante m indica o tipo de transição ótica que ocorre no material. Os valores de m e os tipos de transição estão assim relacionados - BHATTACHARYYA (1992).

<i>m =</i>	1/2	2	3/2	3
<i>tipo de transição</i>	direta permitida	indireta permitida	direta proibida	indireta proibida

**Tabela III.1-** Tipos de transição ótica.

$$\ln \alpha = \ln A - \ln h\nu + m \ln (h\nu - E_g) \tag{20}$$

$$[d(\ln \alpha) / d(h\nu)] = (-1/h\nu) + (m/( h\nu-E_g)) \tag{21}$$

A equação (21) sugere que o gráfico de  $\ln \alpha$  vs  $\ln h\nu$  apresentará uma descontinuidade em  $h\nu = E_g$ , de onde se pode tirar o valor de  $E_g$ . Com  $E_g$  já conhecido, o valor de m pode ser obtido da inclinação da reta do gráfico  $\ln (\alpha h\nu)$  vs  $\ln (h\nu-E_g)$  [equação (20)].

CdS possui valor de  $m = 1/2$ . Utilizando-se esse valor, a equação (19) se torna

$$(\alpha hv)^2 = A^2 (hv - E_g) \quad (22)$$

Essa equação permite um outro modo de obtenção de  $E_g$ : extrapola-se a parte linear da curva  $(\alpha hv)^2$  vs  $hv$  até a intersecção com o eixo das abscissas ( $\alpha = 0$ ), correspondendo este ponto ao valor de  $E_g$ .

Neste trabalho o valor de  $m$  será calculado pelo método da equação (20). O valor de  $E_g$  será calculado através do método que utiliza a equação (22), que permite melhor definição na leitura dos dados.

#### **III.7.4 - Perfilometria**

Na caracterização de um filme fino, é importante a determinação de sua espessura. Para tanto, usou-se neste trabalho a técnica de perfilometria. Foi utilizado um perfilômetro Tencor Instruments "Alpha Step 2000", do Laboratório de Células Fotoeletroquímicas do IFGW/UNICAMP.

Com o auxílio de uma pinça retira-se uma pequena região do filme, formando-se assim um degrau. A microagulha do aparelho é encostada no filme, próxima ao degrau, com o auxílio de uma câmara. O aparelho percorre o degrau com a agulha encostada na amostra, criando um perfil que é impresso. A altura do degrau registrado no perfil representa a espessura do filme.

#### **III.7.4 - Difração de Raios-X**

Essa técnica foi utilizada para determinar a estrutura cristalográfica dos filmes. Foram feitas medidas em filmes com e sem recozimento, para que pudessem ser analisadas variações de estrutura e formação de óxidos.

Quando um feixe de raios-x atinge determinado material, parte de sua energia pode ser transmitida, refletida ou absorvida. Um fenômeno importante que pode ocorrer é a difração de raios-x, uma forma de interação do feixe incidente com a matéria. O raio-x atinge a amostra e é espalhado em várias direções, após atingir os planos cristalinos do material. As ondas de raios-x têm comprimento de onda da ordem de grandeza das distâncias interatômica nos

cristais, possibilitando a difração, que é a existência de um feixe composto de vários raios que se reforçam um ao outro - CULLITY (1978). A difração ocorre quando os raios espalhados (no caso, difratados) estão completamente em fase, ocorrendo assim interferência construtiva.

A condição essencial que deve ser encontrada para que haja difração é dada pela lei de Bragg:

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen } \theta \quad (23)$$

onde:

$n$  - ordem de reflexão;

$\lambda$  - comprimento de onda dos elétrons;

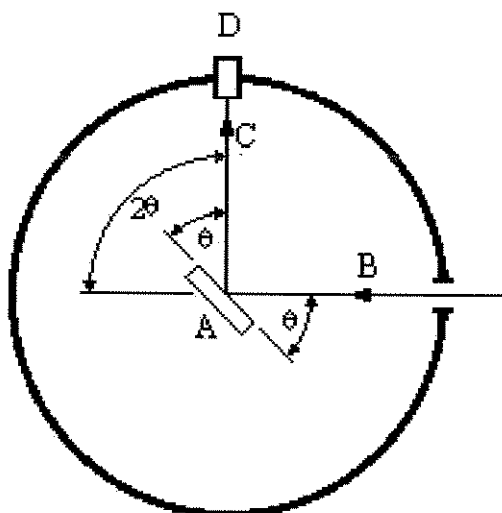
$d$  - distância entre planos paralelos;

$\theta$  - ângulo de incidência do feixe de raios-x.

Normalmente se considera  $n = 1$  nos trabalhos com difração. Conhecendo-se os valores de  $\lambda$  e  $\theta$ , pode-se calcular o valor do espaçamento  $d$  do plano onde houve difração. Com vários valores representativos de um material, pode-se chegar à sua caracterização química e estrutural.

Há vários tipos de equipamentos para se fazer análises utilizando raios-x. Existem, por exemplo, diferenças na preparação da amostra, gravação dos dados obtidos, movimentação do aparelho durante as medições, etc. Neste trabalho, utilizamos um difratômetro de raios-x Rigaku "Geigerflex", do Laboratório de Caracterização de Materiais do DEMA/FEM/UNICAMP. O aparelho emite radiação  $\text{CuK}\alpha$  de  $\lambda=1,540562 \text{ \AA}$  e foi operado a 45k V e 12,5 mA.

Para preparar a amostra cortamos um pedaço de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$  da lâmina de vidro com o filme depositado. Essa amostra é colocada em um porta-amostras apropriado, que é colocado dentro da câmara do difratômetro. Na figura III.9 podemos ver um esquema dessa montagem.



**Fig. III.9-** Esquema do difratômetro de raios-x. *A* é a amostra, *B* o feixe incidente, *C* o feixe difratado e *D* o contador.

No esquema mostrado na figura acima, a amostra é atingida pelo feixe colimado de raios-x. Ocorre a interação e o feixe refletido atinge o contador, que mede a intensidade desse feixe. A amostra e o contador giram em torno do eixo central da câmara e um registrador vai imprimindo os dados em papel milimetrado, onde se pode relacionar o ângulo  $2\theta$  à intensidade refletida. Quando há difração para um determinado ângulo a intensidade é mais elevada e a carta registra um pico na linha impressa. Com os valores dos ângulos para os quais ocorre difração e o valor do comprimento de onda do raio-x emitido pelo aparelho, podemos calcular os valores dos espaçamentos interplanares  $d$  do material. Usando os valores de  $d$  e as intensidades relativas dos picos, podemos identificar o material através do método do JCPDS.

## Capítulo IV

### Resultados e Discussões

#### IV.1 - Aspecto dos Filmes

Os filmes escureceram quando submetidos aos tratamentos térmicos. Pode-se ver na figura IV.1 abaixo uma representação das cores finais dos filmes.

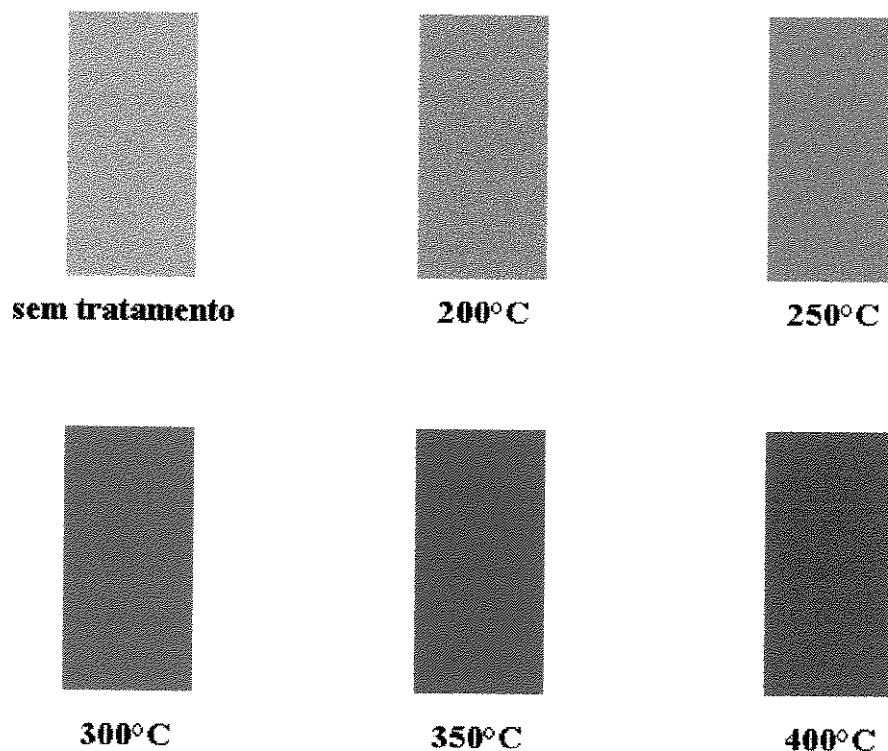


Fig. IV.1 - Representação da cor das amostras

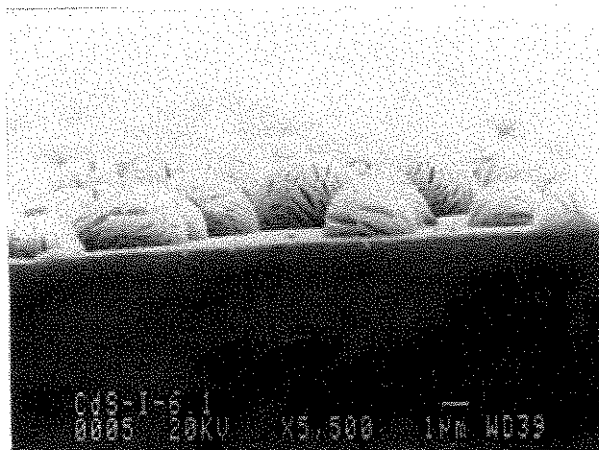
É nítido o maior escurecimento dos filmes à proporção que se aumenta a temperatura de recozimento. Esse escurecimento se deve principalmente à formação de óxido, fato que será visto mais adiante neste trabalho.

## IV.2 - Espessura dos Filmes

Os filmes sem tratamento apresentaram espessura média de 2,3  $\mu\text{m}$ , valor bem próximo da espessura obtida por CARNEIRO (1996), para um filme de 18 horas (2,4 $\mu\text{m}$ ). Após o tratamento térmico, a espessura permaneceu a mesma.

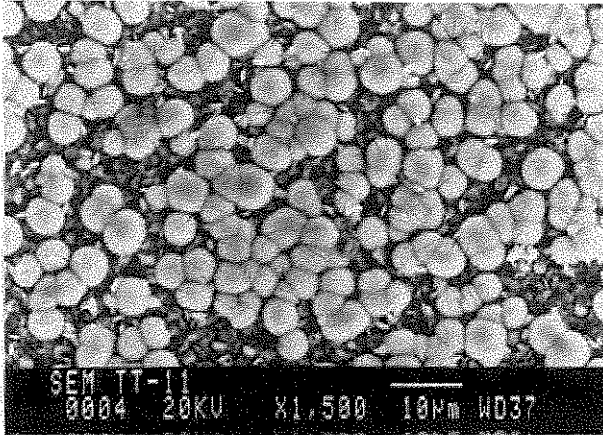
## IV.3 - Aspecto Microscópico e Estequiometria

A figura IV.2 é uma foto de microscopia eletrônica de varredura, tirada lateralmente de uma amostra. Pode-se ver claramente a existência de duas camadas sobre o substrato. A camada mais fina, que se forma imediatamente sobre o substrato, é bem pouco cristalina. Sobre essa camada forma-se uma camada policristalina, composta de semi-esferas. Estudos sobre a diferença de cristalinidade e a formação das duas camadas foram detalhadamente feitos por CARNEIRO (1996) e POMPEI (1996).

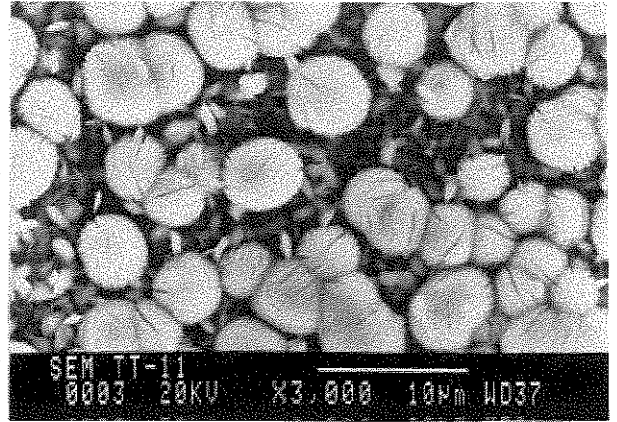


**Fig. IV.2-** Vista lateral do filme depositado. Aumento de 5500 vezes.

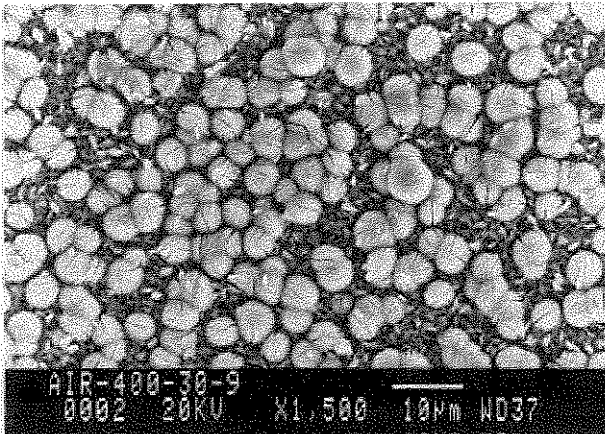
Na figura IV.3 tem-se uma visão da superfície dos filmes. Pode-se ver três estruturas na figura IV.3 - a: a camada amorfa sobre o substrato, as semi-esferas e estruturas claras alongadas, menores que as semi-esferas. As fotos tiradas das amostras recozidas a 400°C mostram que as estruturas mantêm a forma original. Mesmo onde há um agrupamento denso de esferas não se pode notar um nítido processo de macrocoalescência.



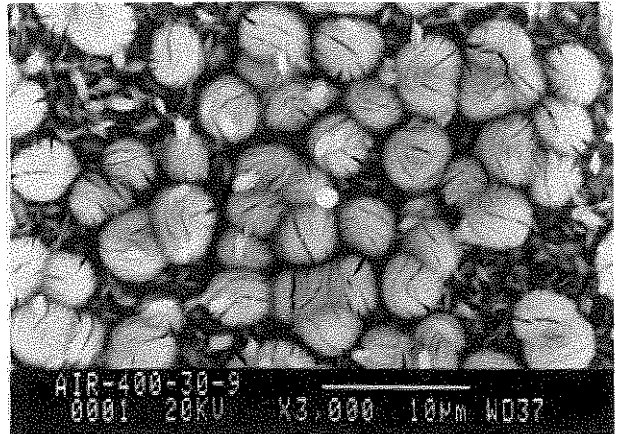
a) sem tratamento; A = 1500 vezes



b) sem tratamento; A = 3000 vezes



c) tratado a 400°C; A = 1500 vezes



d) tratado a 400°C; A = 3000 vezes

**Fig. IV.3-** Morfologia da superfície dos filmes antes e após os tratamentos. Os filmes foram recozidos ao ar durante 30 min..



Através da técnica de EDS analisou-se a composição química das amostras. A massa molar do cádmio é de 112,40 g e a do enxofre é de 32,06 g; CdS estequiométrico tem, portanto, 77,81 % de Cd e 22,19% de S (em massa). Os dados obtidos estão apresentados na tabela IV.1.

	sem tratamento	temperatura de tratamento (°C)				
		200	250	300	350	400
% Cd	88,2	87,6	88,3	88,2	87,7	88,0
% S	11,8	12,4	11,7	11,8	12,3	12,0

**Tab. IV.1-** Proporção de Cd e S (em massa) das amostras. CdS estequiométrico apresenta 77,81% de Cd e 22,19% de S.

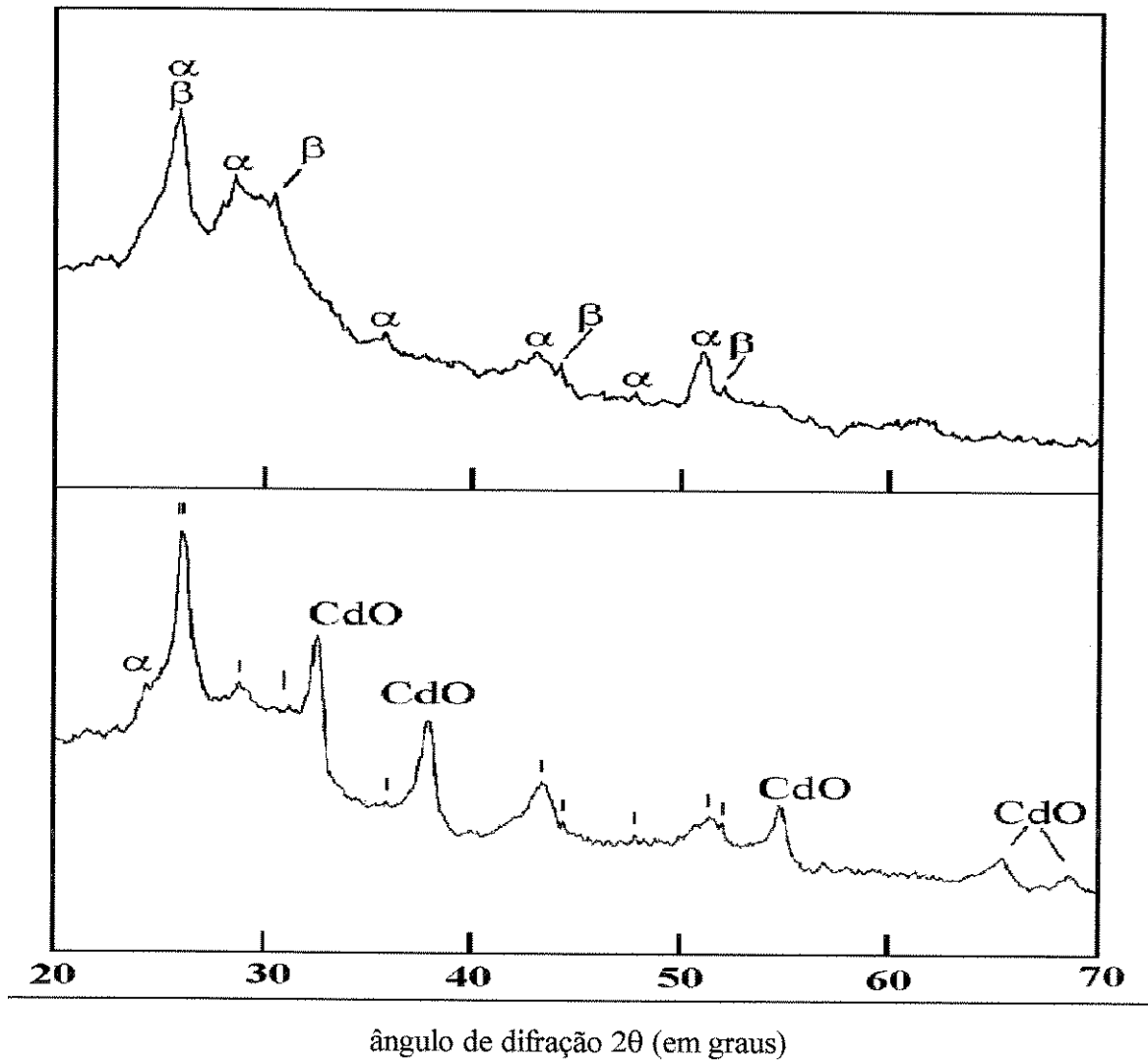
Além dos dados da tabela IV.1, a análise das estruturas alongadas mostra excesso de cádmio (~ 96%). Os dados da tabela IV.1 mostram que a proporção Cd:S não sofre alteração significativa com o tratamento, mesmo a temperaturas mais elevadas. Veremos mais adiante neste trabalho que ocorre formação de CdO com o recozimento, havendo recombinação de uma parcela do cádmio com o oxigênio do ar. Outra alteração que ocorre na composição quando se faz recozimento ao ar, segundo KOLHE (1984), é a formação de  $S^{2-}$ . Ao longo deste e do capítulo seguinte ver-se-á mais detalhadamente alguns efeitos causados pelas mudanças na estequiometria e na microestrutura.

#### IV.4 - Análise Estrutural

A caracterização estrutural se faz com base nos difratogramas das amostras.. A figura IV.4 mostra dois desses difratogramas, mas as análises feitas foram baseadas em dados de amostras de todas as temperaturas.

Com os valores dos ângulos de difração retirados do diagrama do filme sem tratamento montou-se a tabela IV.2.

Os valores referentes às distâncias interplanares foram calculados utilizando-se a lei de Bragg, equação 23 do capítulo III. Pode-se ver que há boa concordância entre os dados obtidos e os valores do catálogo JCPDS, mostrando a presença das fases hexagonal ( $\alpha$ ) e cúbica ( $\beta$ ). Como já citamos no capítulo II, a fase  $\alpha$  é do tipo wurtzita e a fase  $\beta$  do tipo *zinc blend* - SAVELLI (1979).



**Fig. IV.4** - Difratogramas dos filmes. Na parte superior, o filme sem tratamento; embaixo, tratado a 400°C.

ângulo de difração $2\theta^\circ$	distância interplanar d (Å)	valores de d (Å) do catálogo JCPDS - possível concordância	
		CdS hexagonal - $\alpha$	CdS cúbico - $\beta$
26,20	3,40	3,36 (002)	3,36 (111)
28,35	3,15	3,16 (101)	
30,70	2,91		3,9 (200)
36,00	2,49	2,45 (102)	
43,25	2,09	2,068 (110)	
44,20	2,05		2,058 (220)
47,95	1,90	1,898 (103)	
51,20	1,78	1,791 (200)	
52,0	1,76		1,753 (311)

**Tab. IV.2-** Dados do difratograma de raios-x para a amostra sem tratamento. Os valores entre parênteses representam os planos cristalinos.

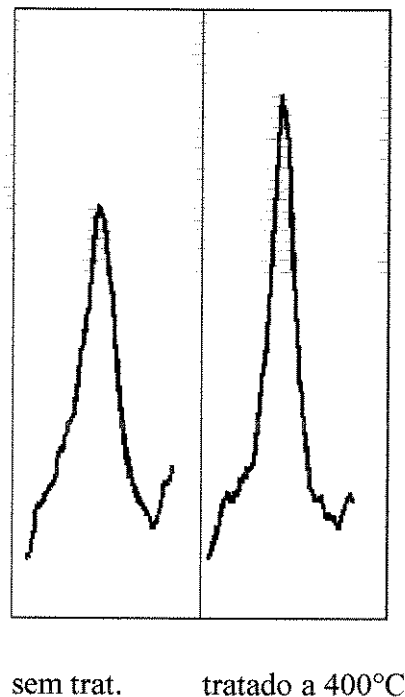
Com o tratamento formam-se picos que ficam mais nítidos à medida que a temperatura aumenta. Os valores referentes ao filme tratado a 400°C foram utilizados para se montar a tabela IV.3, para identificação da estrutura que se forma com o tratamento.

ângulo de difração $2\theta^\circ$	distância interplanar d (Å)	valores de d (Å) das fichas JCPDS - possível concordância
		CdO
32,50	2,75	2,712 (111)
37,90	2,37	2,349 (200)
54,85	1,67	1,661 (220)
65,55	1,42	1,416 (311)
68,80	1,36	1,355 (222)

**Tab. IV.3-** Dados do difratograma da amostra tratada a 400°C.

Os dados mostram claramente que há formação de CdO nos filmes. A fase CdO é mais condutora que o CdS, sendo um dos fatores que leva à diminuição da resistividade com o recozimento ao ar - KOLHE (1984), TOMÁS (1995).

Nos difratogramas dos filmes recozidos há a permanência dos picos que representam as fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Mesmo que a fase  $\beta$  seja metaestável ela não se transforma totalmente em outra fase, resultado semelhante ao obtido por TOMÁS (1995) em recozimento ao ar. É necessário lembrar que a atmosfera do tratamento influi na alteração da microestrutura, como vimos no item II.5 - ZELAYA-ANGEL (1994) e TOMÁS (1995). O material ainda contém fase  $\beta$  após o recozimento mas pode-se notar que os picos relativos a essa fase estão menos nítidos no difratograma do filme recozido a 400°C. Por outro lado dois picos da fase  $\alpha$ , situados a  $2\theta$  igual a 26,2° e 43,25° (planos 002 e 110, respectivamente), ficam mais nítidos e há também o aparecimento de um novo pico dessa fase em 24,3°, indicando aumento da fase  $\alpha$ . Em 26,20° há coincidência de um plano da fase  $\alpha$  com outro da fase  $\beta$ , mas como esta última é metaestável a elevação do pico com o recozimento pode ser atribuída somente ao aumento da fase  $\alpha$ . A figura IV.5 apresenta em destaque a parte do difratograma que representa o plano (002), que é o mais nítido e o que mais sofre acréscimo com o recozimento.



**Fig. IV.5** - Destaque do plano (002) do difratograma ( $2\theta = 26,2^\circ$ )

Pode-se nesse destaque dos picos que a largura diminui, embora de forma não muito pronunciada, ao passar de sem tratamento a tratada a 400°C. Esse fato indica aumento do tamanho de grão com o recozimento, a exemplo do que relataram DAWAR (1990) e KOLHE (1994).

O diagrama do filme recozido a 200°C ainda apresenta os picos da fase cúbica de forma relativamente nítida; a partir de 300°C eles já estão bem menores. Os picos do CdO começam a ser detectados a partir de 300°C e a 400°C já estão muito bem definidos.

Como já visto, as distâncias interplanares são calculadas a partir da posição dos picos no eixo  $2\theta$  do difratograma. Não houve deslocamento dos picos com o recozimento, indicando que não foram detectadas alterações nas distâncias interplanares.

Com o tratamento, portanto, ocorre aumento da cristalinidade em forma de aumento da fase hexagonal. O maior crescimento do pico referente ao plano (002) indica orientação preferencial no eixo  $c$ , perpendicular ao substrato. A fase  $\beta$  nitidamente diminui, mas ainda continua presente. Há aumento do tamanho de grão, sem alteração nas distâncias interplanares. Ocorre formação de CdO.

#### **IV.5 - Análise Ótica**

Como será visto neste item, o recozimento altera as propriedades óticas dos filmes finos de CdS. Os valores de  $n$  (índice de refração) e  $k$  (coeficiente de extinção) foram calculados a partir das medidas realizadas. Por último, é apresentado o comportamento da energia do *gap* ótico em função da temperatura de tratamento. As equações utilizadas nos cálculos foram apresentadas no item III.7.3. Nos gráficos que serão apresentados neste item não foram colocados os valores referentes às temperaturas de 250 e 350°C porque muitas curvas dificultariam a visualização.

##### **IV.5.1 - Refletância e Transmitância**

A figura IV.6 apresenta o espectro de refletância total dos filmes em função do comprimento de onda da luz incidente. A refletância total é composta pela somatória das refletâncias difusa (figura IV.7) e especular (figura IV.8).

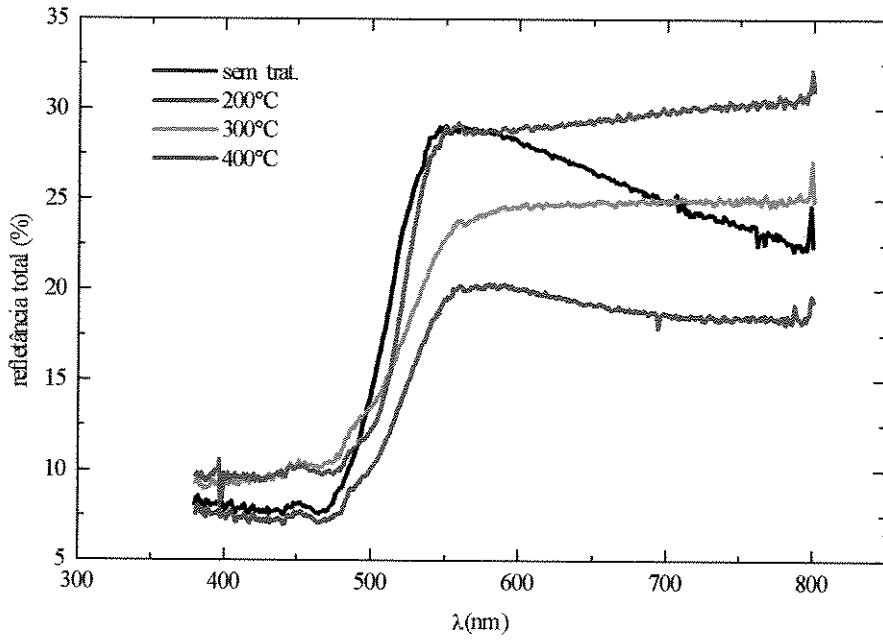


Fig. IV.6- Espectros de refletância total

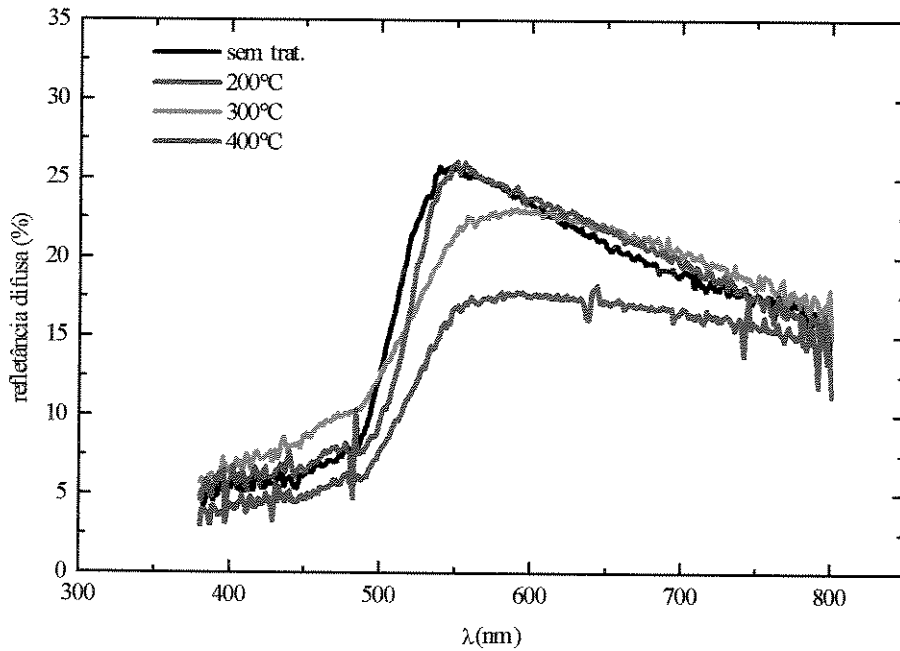
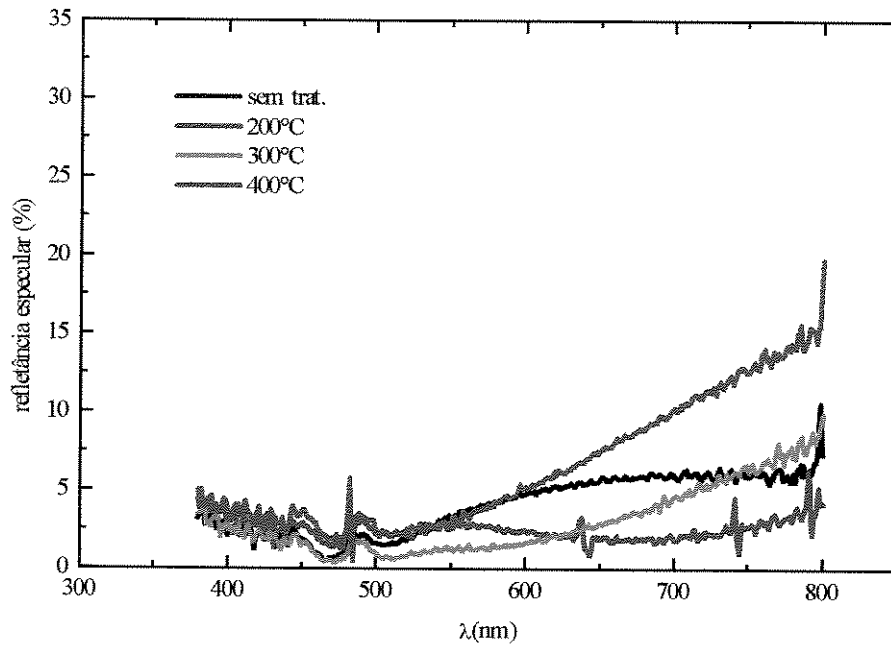
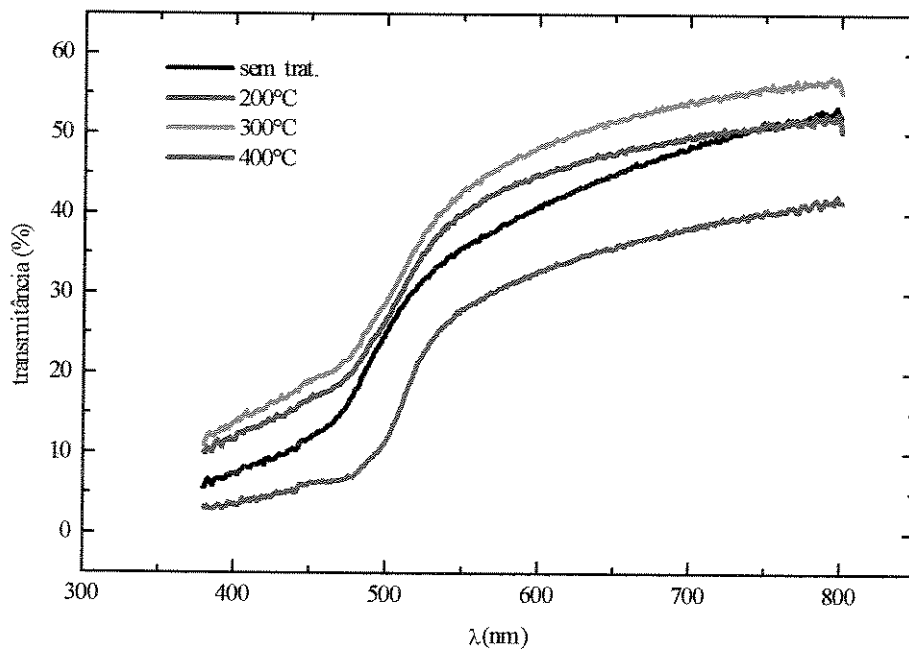


Fig. IV.7- Espectros de refletância difusa



**Fig. IV.8-** Espectros de refletância especular

Os valores relativos à transmitância estão apresentados na figura IV.9.



**Fig. IV.9-** Espectros de transmitância

Como já foi visto no item II.2 o filme de CdS atua como janela ótica em células solares, sendo atravessado pela luz que vai atingir a junção p-n. Devido a essa característica operacional é interessante que a maior quantidade de luz possível atravesse o filme de CdS. Podemos ver no espectro da figura IV.9 que tratamentos acima de 300°C diminuem muito a transmitância, o que diminuiria também o rendimento de uma célula solar que utilizasse filmes tratados acima dessa temperatura. Essa curva mostra um resultado que já é esperado pela simples análise visual das amostras, através da qual podemos perceber um claro escurecimento a temperaturas mais elevadas.

#### IV.5.2 - Energia do Gap Ótico

Como já visto no item III.7.3, a natureza da transição ótica é indicada pelo valor de  $m$ , que é representado pela inclinação da reta do gráfico  $\ln(\alpha h\nu)$  vs  $\ln(h\nu - E_g)$  [equação (20)]. Neste trabalho obtiveram-se valores de  $m$  que ficaram na faixa 0,47-0,49, o que confirma o resultado esperado de transição direta permitida. A figura IV.10 mostra a curva correspondente à amostra tratada a 400°C, que apresentou  $m = 0,47$ .

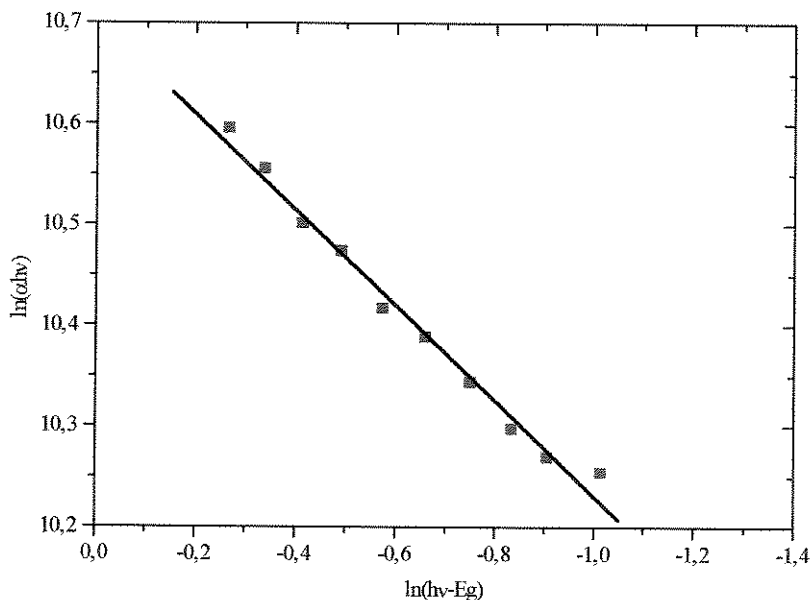


Fig. IV.10 - Gráfico para o cálculo do valor de  $m$ ; amostra tratada a 400°C ( $m = 0,47$ )



Com os dados de refletância total e transmitância pode-se calcular o valor da energia do *gap* ótico,  $E_g$ . Como já foi citado no ítem III.7.3, o valor de  $E_g$  é calculado plotando-se  $(\alpha h\nu)^2$  em função de  $h\nu$  e em seguida extrapolando essa curva até  $\alpha = 0$ .

A figura IV.11 mostra as curvas plotadas para o cálculo de  $E_g$ . A figura IV.12 é um destaque da curva correspondente a 400°C, para demonstrar melhor a extrapolação que é feita.

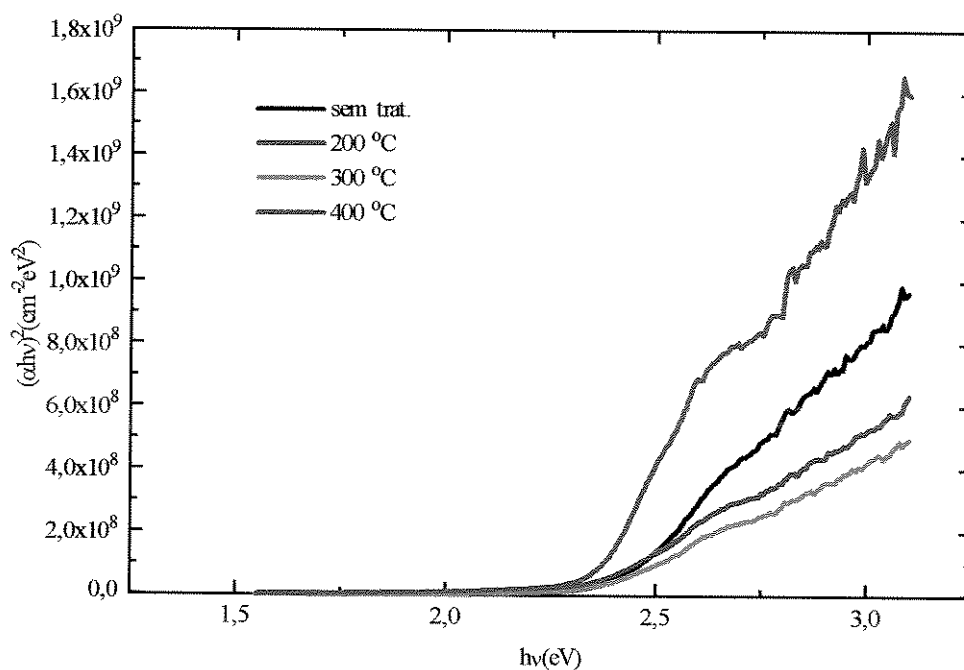


Fig. IV.11 - Curvas para o cálculo do valor de  $E_g$ .

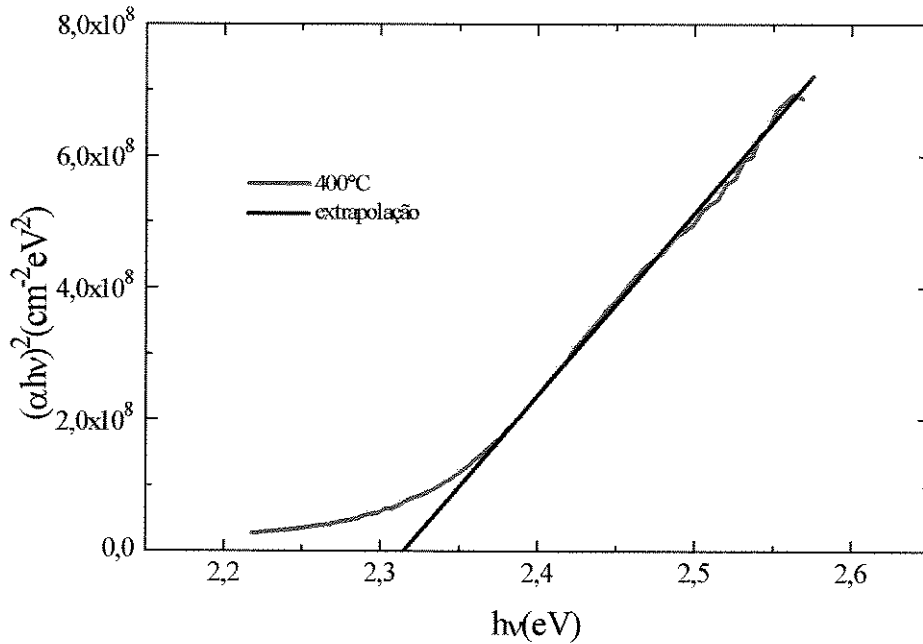


Fig. IV.12 - Detalhe da curva correspondente a  $400^\circ\text{C}$ , para o cálculo de Eg.

Os valores de Eg calculados estão apresentados na figura IV.13

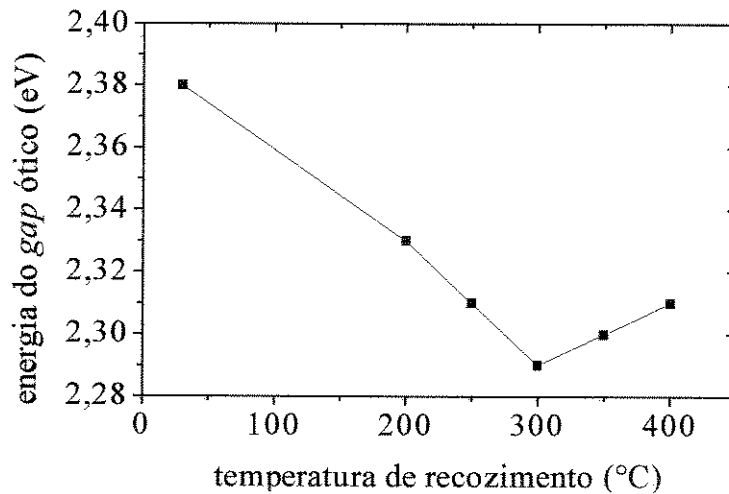


Fig. IV.13 - Eg em função da temperatura de recozimento

Na figura IV.13 vê-se que Eg apresenta diminuição até  $300^\circ\text{C}$ , tendo uma pequena elevação a partir daí. O valor de 2,38 eV para o filme não tratado difere do valor normalmente suposto para o CdS ( $\sim 2,40$  eV), mas está dentro da faixa esperada levando-se em conta diferentes parâmetros na preparação - CARNEIRO (1996).

A diminuição do valor de  $E_g$  é atribuída à transição da fase hexagonal para a fase cúbica-ZELAYA-ANGEL (1994), TOMÁS (1995). Supõe-se que essa transição ocorra a temperaturas próximas a  $300^\circ\text{C}$ , região onde se obtêm o menor valor de  $E_g$ . Os resultados aqui obtidos indicam que a  $300^\circ\text{C}$  a fase cúbica já se apresenta em quantidade bem menor que a presente no filme sem tratamento.

A partir de  $300^\circ\text{C}$  ocorre uma elevação de  $E_g$ , menos acentuada que a diminuição que ocorre abaixo dessa temperatura. TOMÁS (1995) pressupões que há estabilidade no valor de  $E_g$  após se atingir o valor mínimo. As análises estruturais realizadas neste trabalho mostram que acima de  $300^\circ\text{C}$  ocorre aumento nítido da fase hexagonal. Considera-se portanto natural o aumento de  $E_g$ , que seria indicação de um arranjo na estrutura, visto que CdS hexagonal apresenta  $E_g$  em torno de 2,4 eV - SAVELLI (1979).

CARNEIRO (1996) obteve variações no valor de  $E_g$  através de alterações nos parâmetros de deposição. Esse fato, aliado às mudanças que ocorrem com tratamentos pós-deposição, permitem que se ajuste  $E_g$  a valores desejados, dentro de certos limites. Para o uso em células solares é desejável que esse valor seja o maior possível, para que o filme de CdS seja atravessado por uma grande quantidade de fótons, pois ele absorve os fótons com energia maior que seu  $E_g$ . Outras aplicações podem apresentar outras necessidades.

## Capítulo IV

### Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos

Os filmes finos de CdS deste trabalho, preparados através da técnica de deposição por banho químico (CBD - *Chemical Bath Deposition*), apresentaram as fases cúbica e hexagonal em sua estrutura. Após a deposição os filmes foram recozidos ao ar; com o tratamento algumas propriedades se modificaram, enquanto outras permaneceram sem alterações.

O recozimento ao ar não provocou variações na espessura dos filmes.

Análises de microscopia eletrônica de varredura mostram que a morfologia da superfície e a proporção Cd:S das amostras não foram alteradas com os tratamentos (ver item IV.3). Quanto à microestrutura, ocorrem diversas mudanças: transição de parte da fase cúbica para hexagonal, crescimento preferencial da fase hexagonal na direção perpendicular ao substrato e formação de CdO; há também aumento do tamanho de grão, mas as distâncias interplanares continuam as mesmas (item IV.4). Considerando que a proporção Cd:S do material permanece constante e que há formação de CdO, pode-se afirmar que a estequiometria do CdS se altera, pois uma parcela do cádmio reage com o oxigênio do ar e forma CdO. Este trabalho não teve como objetivo a realização de medidas elétricas, mas a literatura consultada indica que a mudança na estequiometria e a formação de CdO levam à diminuição da resistividade, fato muito desejável em um material usado em células solares - KOLHE (1984), TOMÁS (1995).

As propriedades óticas são bastante alteradas, com mudanças na transmitância e na refletância. Ocorre variação na energia do *gap* ótico, que pode ser dividida em duas fases: - primeiramente há diminuição do *gap* (de 2,38 para 2,28 eV), associada à transição da fase cúbica para hexagonal; - depois de atingido um mínimo esse valor se eleva devido ao rearranjo

da estrutura cristalina, chegando a 2,31 eV. No item IV.5 essas alterações estão apresentadas em detalhes. Essas mudanças devem ser analisadas tendo-se em vista a aplicação do material. Se o objetivo for a fabricação de uma célula solar o material deve ter elevada transmitância, para que uma grande quantidade de luz atinja a junção p-n e realize o efeito fotovoltaico; o valor da energia do *gap* também deve ser elevado, para que se tenha melhor aproveitamento da energia solar.

Dentre as sugestões para futuros trabalhos, destaca-se a realização de medidas elétricas nos filmes finos de sulfeto de cádmio, tratados e não tratados. Podem ser feitas, por exemplo, medidas de resistividade e de densidade de portadores de carga. Verificar-se-iam, assim, as alterações nas propriedades elétricas.

Vários fatores podem ser alterados tanto na preparação dos filmes como em tratamentos posteriores, objetivando modificações nas propriedades do material. Alguns trabalhos que podem ser feitos são:

- recozimento sob vácuo, hidrogênio, argônio ou outras atmosferas;
- recozimento a laser;
- recozimento de amostras preparadas sob diversas condições, como por exemplo:
  - várias deposições de tempo reduzido sobre o mesmo substrato;
  - deposição sobre ITO (óxido de índio estanho) ou SnO<sub>2</sub>:F;
  - uso de dopantes na solução de deposição.

Outro trabalho interessante a ser realizado é a fabricação e otimização de células solares utilizando-se filmes finos de CdS; para tanto, a Bibliografia deste trabalho faz referência a alguns artigos que podem ser utilizados como boa fonte de consulta.

## Referências Bibliográficas

### Artigos Técnicos

BHATTACHARYYA, B. D., CHAUDHURI, S. & PAL, K. Bandgap and optical transitions in thin films from reflectance measurements. *Vacuum*, v. 43, n. 4, p. 313-316, 1992

BRITT, J. & FERKIDS, C. Thin film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency. *Applied Physics Letters*, v. 62, n. 22, p. 2851-2852, may 1993

CALL, R. L. et alli. Structural and electronic properties of three aqueous deposited films: CdS, CdO, ZnO for semiconductor and photovoltaic applications. *Solar Energy Materials*, v. 2, p. 373-380, 1980

CHAMBERLIN, R. R. & SKARMAN, J.S. Chemical spray deposition process for inorganic films. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 13, p 86-89, 1966

CHU, T. L. et alli. 13,4% efficient thin films CdS/CdTe solar cells. *Journal of Applied Physics*, v. 70, n. 12, p. 7608-7612, may 1991

CHU, T. L. et alli. 14,6% Efficient Thin-Film cadmium Telluride Heterojunction Solar Cells. *IEEE Electron Device Letters*, v. 13, n. 5, p. 303-304, 1992

DANAHER, W. J., LYONS, L. E. & MORRIS, G. C. Some properties of thin films of chemically deposited cadmium sulphide. *Solar Energy Materials*, v. 12, p. 137-148, 1985

- DAWAR, A. L. et alii. Effect of laser-irradiation on structural and electrical properties of CdS thin films. *Journal of Applied Physics*, v. 67, n. 10, p. 6214-6219, may 1990
- DESHMUKH, L. P. & PALWE, A. B. Deposition and characterization of CdS and CdS:As thin films. *Solar Energy Materials*, v. 20, p. 341-348, 1990
- GEORGE, P. J. et alii. Doping of chemically deposited intrinsic CdS thin films to *n* type by thermal diffusion of indium. *Applied Physics Letters*, v. 66, n. 26, p. 3624-3628.
- KAUR, I., PANDYA, D. K. & CHOPRA, K. L. Growth Kinetics and Polymorphism of Chemically Deposited CdS Films. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 127, n. 4, p. 943-948, 1980
- KOLHE, S. et alii. Effect of laser annealing on spray deposited CdS films. *Journal of Materials Science Letters*, v. 6, p. 49-50, 1987
- KOLHE, S., KULKARNI, S. K. & NIGAVEKAR, A. S. Effects of air annealing on chemically deposited CdS films examined by XPS and XRD. *Solar Energy Materials*, v. 10, p. 47-54, 1984
- KURANOICHI, S. et alii. Cadmium sulfide thin films prepared by chemical bath deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 35, p. 185-191, 1994.
- KUWANO, Y. The PV era is coming-the way to GENESIS. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 34, p. 27-39, 1994
- MARTÍNEZ, G., MARTÍNEZ, J. L., & ZEHE, A. Improvements on the electrical resistivity of chemical bath deposited CdS films by laser annealing. *Applied Physics Letters*, v. 40, n. 12, p. 1031-1033, june 1992
- MELO, O de et alii. Low resistivity cubic phase CdS films by chemical bath deposition technique. *Applied Physics Letters*, v. 65, n. 10, p. 1278-1280, september 1994

- MONDAL, A., CHAUDHURI, T. K. & PRAMANIK, P. Deposition of cadmium chalcogenide thin films by a solution growth technique using trietanolamine as a complexing agent. *Solar Energy Materials*, v. 7, p. 431-438, 1983
- NAIR, P. K., NAIR, M. T. S. & CAMPOS, J. Photocurrent response in chemically deposited CdS thin films. *Solar Energy Materials*, v. 15, p. 441-452, 1987
- NAIR, P. K. & NAIR, M. T. S. Solar assisted chemical deposition of highly photosensitive CdS thin films. *Solar Energy Materials*, v. 15, p. 431-440, 1987
- PAVASKAR, N. R., MENEZES, C. A. & SINHA, A. P. B. Photoconductive CdS films by a chemical bath deposition process. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 124, p. 743-748, 1977
- SEBASTIAN, P. J. *p*-type CdS thin films formed by *in situ* Cu doping in the chemical bath. *Applied Physics Letters*, v. 62, n. 23, p. 2956-2958, june 1993
- SEBASTIAN, P. J., CAMPOS, J. & NAIR, P. K. The effect of post-deposition treatments on morphology, structure and optoelectronic properties of chemically deposited CdS thin films. *Thin Solid Films*, v. 227, p. 190-195, 1993
- SONG, J. Recent Progress in National Photovoltaic Project in Korea. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 34, p. 51-56, 1994
- STONE, J. L. SOLAR 2000: the next critical step towards large-scale commercialization of photovoltaics in the United States. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 34, p. 41-49, 1994
- TOMÁS, S. A. et alli. Influence of thermal annealings in diferent atmospheres on the band-gap shift and resitivity of CdS thin films. *Journal of Applied Physics*, v. 78, n. 4, p. 2204-2207, august 1995
- UDA, H. et alli. Polycrystalline thin film CdS/CdTe solar cells. *Japan J. Appl. Phys.*, v. 17, n. 3, p. 585-586, 1978.



UENISHI, S., TOHYAMA, K. & ITO, K. Photovoltaic characteristics of thin film CdS/CuInSe<sub>2</sub> heterojunction. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 35, p. 231-238, 1994

ZELAYA-ANGEL, O. et alli. Band-gap shift in CdS semiconductor by photoacoustic spectroscopy: evidence of a cubic to hexagonal lattice transition. *Applied Physics Letters*, v. 64, n. 3, p. 291-293, january 1994

### **Livros**

CULLITY, B. D. *Elements of x-ray Diffraction*. 2.ed., Addison-Wesley Publishing Company, Inc., London, 1978.

PADILHA, A. F. & FILHO F. A. *Técnicas de Análise Microestrutural*. Hemus-Livraria Editora, São Paulo, 1985. Cap. 4: Microscopia, p. 85-112.

PALZ, W. *Energia Solar e Fontes Alternativas*. Hemus-Livraria Editora, São Paulo, 1981. Cap. 1: Panorama da energética, p. 25-58.

PANKOVE, J. I. *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Publications, Inc., New York, 1975.

SAVELLI, A. G. *Topics in Applied Physics*. Springer-Verlag, New York, 1979. Cap. 6: Problems of the Cu<sub>2</sub>S/CdS cell, p. 213-256.

SAX, N. I. *Dangerous Properties of Industrial Materials*. 4.ed., Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1975, p. 502-506.

WINTER, C.-J. *Solar Power Plants*. Springer-Verlag, New York, 1991. Cap. 10: Cost Analysis of Solar Power Plants, p. 367-409.

## Teses

CARNEIRO, Luís Carlos Cunha, *Variação da Energia do Gap em Filmes Finos de CdS*, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1996, 55 p. Tese (Mestrado).

POMPEI, Rita de Cássia Simonáio, *Estudo do Processo de Deposição Química de Filmes Finos de Sulfeto de Cádmio*, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1996, 70 p. Tese (Mestrado).

## Fonte

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File Search Manual, 1973, files I-19-B3, I-20-F5 and I-37-D9.