

## **Alterações microestruturais e físicas em filmes de CdS submetidos a tratamento térmico em presença de CdCl<sub>2</sub>**

G. D. CABOCCLO, J. A. S. FERNANDES, W. A. PINHEIRO, L. R. CRUZ

Instituto Militar de Engenharia - Praça General Tibúrcio, 80 - Urca - 22290-270 - Rio de Janeiro - RJ  
e-mail: [giselecaboclo@yahoo.com.br](mailto:giselecaboclo@yahoo.com.br) ; [jasousa@superig.com.br](mailto:jasousa@superig.com.br) ; [anacleto@ime.eb.br](mailto:anacleto@ime.eb.br) ; [leilacruz@ime.eb.br](mailto:leilacruz@ime.eb.br)

### **RESUMO**

O objetivo deste trabalho é descrever alterações microestruturais e físicas em filmes finos de sulfeto de cádmio (CdS), decorrentes de um tratamento térmico conduzido em presença de cloreto de cádmio (CdCl<sub>2</sub>). Para isso, um filme de CdCl<sub>2</sub> foi depositado sobre a superfície dos filmes de CdS antes do tratamento. A deposição do filme de CdCl<sub>2</sub> e o tratamento térmico foram realizados em um sistema de sublimação em espaço reduzido (CSS). Observou-se que o tratamento conduzido em temperaturas acima de 400 °C favorece a cristalização dos filmes de CdS. Mudanças na energia de banda proibida dos filmes tratados foram observadas, as quais foram atribuídas a modificações na estrutura cristalina das amostras.

**Palavras chaves:** células solares, CdS, tratamento térmico, CdCl<sub>2</sub>.

## **Microstructural and physical variations in CdS films submitted to heat treatment in the presence of CdCl<sub>2</sub>**

### **ABSTRACT**

This work describes microstructural and physical changes in cadmium sulfide (CdS) thin films, resulting from a heat treatment carried out in the presence of CdCl<sub>2</sub>. This was accomplished by depositing a CdCl<sub>2</sub> film on the surface of CdS films, prior to the treatment. The deposition of CdCl<sub>2</sub> and the heat treatment were carried out inside a close spaced sublimation system (CSS). The results showed that temperatures above 400 °C promote crystallization of CdS films. Variations in the bandgap energy were also observed, which were ascribed to the phase transformations that occurred in the films.

**Keywords:** solar cells, CdS, heat treatment, CdCl<sub>2</sub>

## **1 INTRODUÇÃO**

Filmes finos de CdS são comumente utilizados como camada de janela de células solares de telureto de cádmio (CdTe) e seleneto de cobre-índio-gálio (CIGS) devido ao seu alto valor de banda de energia direta (2,42 eV) [1]. Diversos estudos relatam que o desempenho da célula solar de CdS/CdTe é fortemente dependente da cristalinidade e da espessura da camada de CdS [2]. Desta forma, diversos procedimentos têm sido empregados durante ou após a deposição da camada de CdS com o objetivo de aumentar a eficiência das células produzidas. Um destes processos se refere a um tratamento térmico pós-deposição em presença de cloreto de cádmio (CdCl<sub>2</sub>). Este tratamento foi originalmente adotado no processo de fabricação da camada de CdTe, sendo considerado uma etapa fundamental para o aumento da eficiência das células solares [3]. Mais recentemente, a literatura tem sugerido que a camada de CdS também seja submetida ao tratamento com CdCl<sub>2</sub> [4]. No entanto, os efeitos deste tratamento nesta camada não são tão bem compreendidos como na camada de CdTe. O tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub> tem sido realizado basicamente de 3 formas: via úmida, via vapor e via depósito de um filme de CdCl<sub>2</sub> sobre o CdS. Este último consiste em depositar um filme de CdCl<sub>2</sub> sobre o CdS e submeter o conjunto CdS/CdCl<sub>2</sub> a um recozimento, para promover a difusão do CdCl<sub>2</sub> para o CdS [5]. A deposição do CdCl<sub>2</sub> pode ser feita através de várias técnicas. Entretanto, a literatura explora bastante a técnica de sublimação em espaço reduzido – close spaced sublimation (CSS) [6], por ser este método freqüentemente usado para se depositar a camada subsequente da célula, que é o CdTe. Devido a sua simplicidade, o tratamento com CdCl<sub>2</sub> normalmente é realizado por via úmida, porém o tratamento utilizando depósito de filme tem se mostrado mais reprodutível [7]. Por isso, objetiva-se neste trabalho

avaliar os efeitos do tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$  nas propriedades de filmes de CdS, utilizando para isso o emprego do depósito de um filme de  $\text{CdCl}_2$  sobre a camada de CdS.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Deposição da camada de CdS

Filmes finos de CdS com 100 nm foram crescidos sobre substratos de vidro sodalime cobertos com óxido de estanho dopado com flúor ( $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ ), um óxido condutor transparente – transparent conducting oxide (TCO), com espessura de aproximadamente 350 nm. Estes substratos foram adquiridos da Flexitec. A estrutura vidro/TCO/CdS é a janela da célula solar e deve ser transparente o suficiente para garantir o máximo de transmissão da luz solar. Daí a necessidade de se depositar filmes de CdS bem finos. A técnica utilizada para a obtenção dos filmes de CdS foi a deposição por banho químico – chemical bath deposition (CBD). Esta técnica consiste em obter o composto CdS a partir de uma solução aquosa contendo como reagentes uma fonte de cádmio (por exemplo, acetato ou sulfeto de cádmio) e uma fonte de enxofre (normalmente, a tiouréia). Detalhes sobre esta deposição foram publicados previamente [8]. Foram utilizados como reagentes 137,5 ml de água deionizada, 6ml acetato de cádmio (0,033 M), 3,6 ml de acetato de amônia (1,0 M) e 6 ml de tiouréia (0,067 M). A amônia (3,7 M) foi utilizada para manter o pH da solução em 9 e o acetato de amônia foi utilizado para formar complexos de cádmio. Inicialmente os acetatos de cádmio e de amônia foram incorporados à água aquecida a 90 °C; em seguida, gotas de amônia foram introduzidas no banho até que o pH atingisse o valor 9. Por último, o volume de tiouréia foi fracionado em quatro partes, sendo cada parte adicionada ao banho a cada 10 min; assim, o tempo de deposição total foi de 40 min. Agitação magnética foi utilizada para gerar filmes mais uniformes; a velocidade do agitador foi mantida constante em 1850 rpm durante toda a deposição.

### 2.2 Tratamento térmico pós-deposição com $\text{CdCl}_2$

O tratamento térmico via depósito de um filme de  $\text{CdCl}_2$  foi realizado no interior de um sistema de sublimação em espaço reduzido (CSS) fabricado no próprio laboratório. Detalhes da instrumentação e do processo de deposição podem ser vistos em trabalhos anteriores [9]. Resumidamente, na técnica CSS, a fonte de material a ser sublimado (no caso,  $\text{CdCl}_2$ ) é separada do substrato (no caso, o CdS) por uma distância de poucos milímetros. No nosso caso, dois blocos de grafite, separados por 2 mm através de separadores de quartzo, sustentam a fonte e o substrato. O aquecimento dos blocos (e conseqüentemente da fonte e do substrato) é feito por lâmpadas halógenas. Durante a deposição, a temperatura da fonte ( $T_{fo}$ ) é mantida acima da temperatura do substrato ( $T_{sub}$ ) de forma a favorecer a deposição do filme. Após a deposição, a temperatura do substrato determina a temperatura na qual ocorrerá a difusão do  $\text{CdCl}_2$ .

Antes do tratamento foi necessário fabricar a fonte de  $\text{CdCl}_2$ , que é na verdade um filme bem espesso de  $\text{CdCl}_2$  depositado sobre um substrato de vidro, formando assim o que se chama de placa-fonte. O filme espesso foi fabricado a partir de uma pasta  $\text{CdCl}_2$ , preparada com  $\text{CdCl}_2$  monohidratado em pó (99,999% de pureza) e água destilada. Esta pasta foi espalhada sobre a superfície de um dos blocos de grafite que foi deixado sobre uma chapa aquecida a 50 °C até a evaporação do solvente. Este bloco de grafite (contendo a pasta de  $\text{CdCl}_2$ ) foi levado ao sistema CSS para a deposição da placa fonte de  $\text{CdCl}_2$ , utilizando os seguintes parâmetros:  $T_{fo} = 450$  °C,  $T_{sub} = 300$  °C, Pressão (P)  $\approx 100$  Torr (Ar), tempo (t) = 30 minutos.

Após a fabricação da placa fonte procedia-se ao tratamento térmico propriamente dito. Inicialmente foi feito vácuo no sistema até uma pressão de 0,04 Torr. Esta pressão foi mantida até as temperaturas da fonte e do substrato atingirem 200 °C, e então aumentada com argônio até 10 Torr. Feito isto, as temperaturas da fonte e do substrato foram levadas a 450 °C e 320 °C, respectivamente, e assim mantidas por 3 minutos, tempo que foi utilizado para a deposição de  $\text{CdCl}_2$  sobre o filme de CdS. Após a deposição do filme, o aquecimento da fonte era interrompido e somente o substrato permanecia aquecido, de forma a proceder ao recozimento. As amostras foram recozidas em temperaturas que variaram de 350 a 450 °C, por 15 minutos, a uma pressão de  $\approx 100$  Torr de Ar. Após o término do recozimento as amostras foram lavadas em água deionizada, com o intuito de se remover o filme de  $\text{CdCl}_2$  residual.

### 2.3 Análises

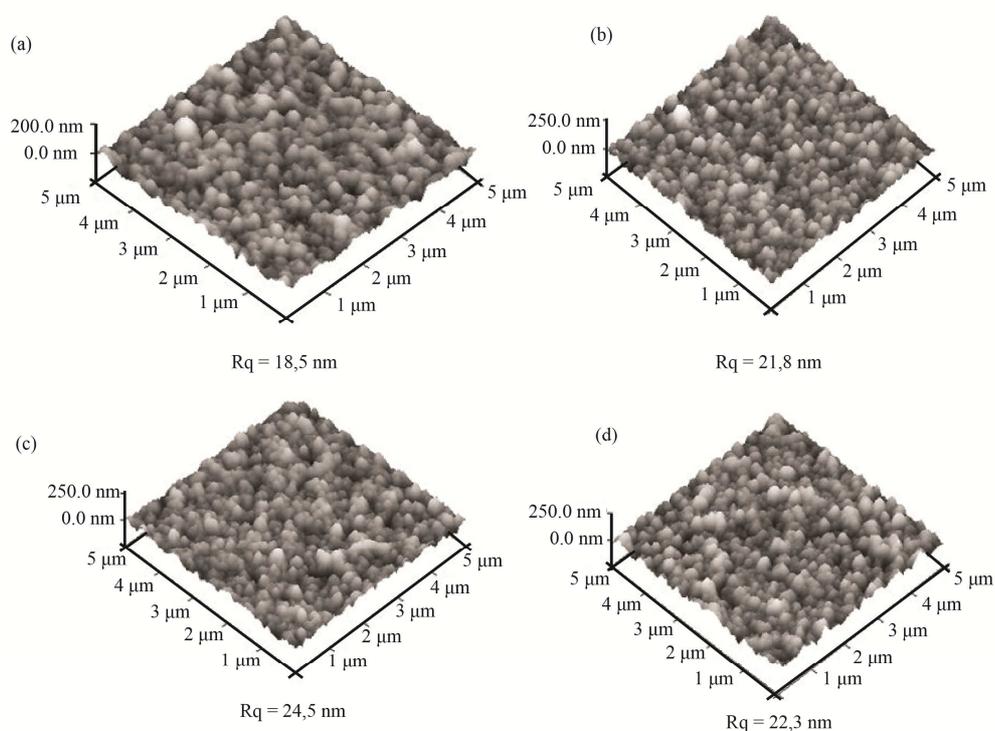
As espessuras dos filmes foram medidas utilizando um interferômetro da Varian modelo Å-Scope e as morfologias foram observadas em um microscópio de força atômica (AFM) pertencente ao National Renewable Energy Laboratory (NREL), em um AFM Dimension 3100, da Veeco, com controlador Nanoscope V. A transmitância foi medida em um espectrofotômetro de feixe duplo, modelo Cary 5000 da

Varian, do LFF-IME. A difração de raios x foi feita no modo de incidência rasante ( $\theta=0.4^\circ$  e  $0.8^\circ$ ) utilizando-se um difratômetro da Siemens modelo D5000 pertencente à Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ).

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Caracterização morfológica

A figura 1 mostra as imagens de AFM da superfície dos filmes de CdS não tratado (NT) e tratados nas diversas temperaturas. Os valores de rugosidade quadrática ( $R_q$ ) fornecidos pelo equipamento também são apresentados. Todas as amostras apresentaram boas propriedades morfológicas, tais como cobertura uniforme do substrato e baixa rugosidade ( $R_q$ ). Os filmes são formados por aglomerados de pequenos grãos (em torno de 100 nm) que revestem toda a superfície do substrato. A introdução do tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$ , bem como o aumento da temperatura de tratamento não modificaram a morfologia das amostras e tão pouco proporcionaram aumento de grão. O pequeno aumento na rugosidade dos filmes tratados em relação ao filme NT é um indício de que o processo de limpeza foi eficaz na remoção dos resíduos de  $\text{CdCl}_2$ .

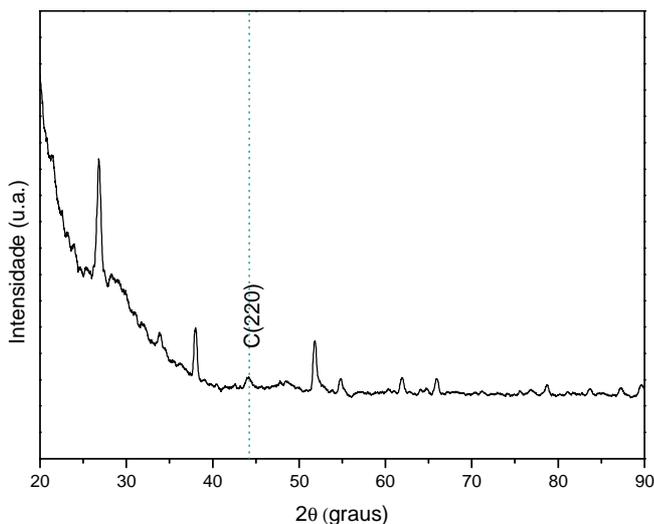


**Figura 1:** Imagens de AFM de filmes de CdS: a) NT, b) tratado a  $380^\circ\text{C}$ , c) tratado a  $400^\circ\text{C}$  e d) tratado a  $420^\circ\text{C}$ .

#### 3.2 Caracterização estrutural

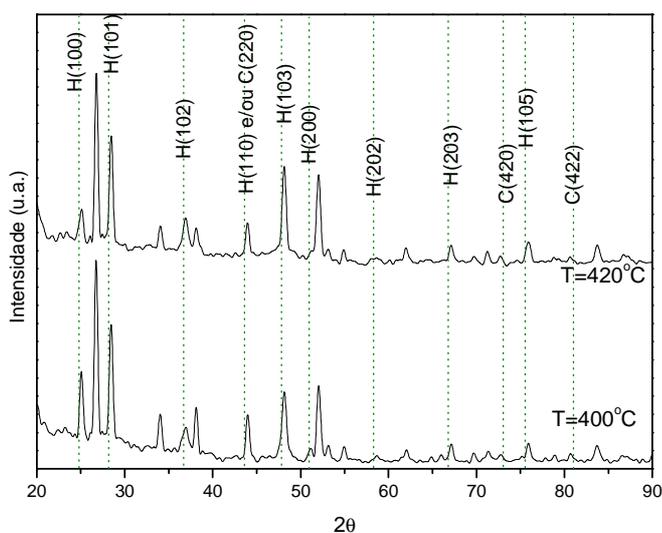
Devido à pequena espessura dos filmes de CdS (100 nm) quando comparada à do substrato vidro/TCO, foi utilizada difração de raios x com incidência rasante. Apesar disto, no difratograma mostrado na figura 2, referente ao filme de CdS-NT, e nos difratogramas dos filmes tratados com  $\text{CdCl}_2$  a diferentes temperaturas (figura 3), picos de  $\text{SnO}_2$  provenientes da camada do TCO são observados. A identificação dos picos do CdS é bem complicada, uma vez que alguns planos das redes do CdS difratam em ângulos próximos aos da rede do  $\text{SnO}_2$ . Desta forma, os picos não identificados nos difratogramas podem ser devido às contribuições do CdS e/ou do  $\text{SnO}_2$ , não tendo sido possível separá-los. Já as linhas tracejadas nos difratogramas correspondem aos planos que foram identificados como sendo do CdS hexagonal (H) ou cúbico (C), de acordo com o difratograma do pó.

Na amostra de CdS-NT, não foi verificado nenhum pico que caracterizasse a fase hexagonal; somente o pico (220) da fase cúbica pôde ser observado. Este resultado está em concordância com a literatura, que reporta que filmes de CdS depositados por CBD na temperatura de 90 °C são cúbicos [10].



**Figura 2:** Difratoograma de raios x de filmes de CdS –NT

Os difratogramas da figura 3 mostram que o tratamento térmico em presença de CdCl<sub>2</sub> promoveu a cristalização dos filmes de CdS. As amostras tratadas possuem boa cristalinidade, revelando a coexistência das fases cúbica e hexagonal.



**Figura 3:** Difratoograma de raios x de filmes de CdS submetidos ao tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub>

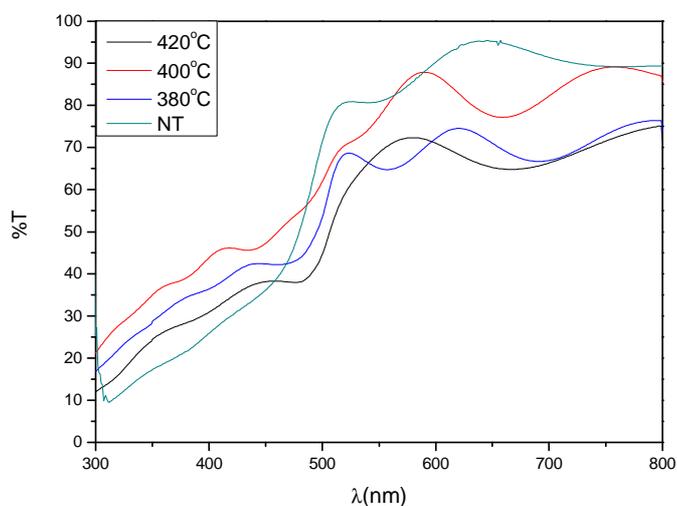
Esta coexistência de fases é um indício de que maiores temperaturas poderiam ser utilizadas no tratamento para que as amostras apresentassem uma única fase, ou seja, a fase estável hexagonal. O aumento da temperatura de tratamento de 400 para 420 °C não alterou significativamente os difratogramas das amostras. Porém, a diminuição da intensidade do pico referente ao plano H(100) e o aumento da intensidade do pico referente à difração do plano H(103) em função do aumento da temperatura de tratamento sugerem que ocorreu um modesto crescimento preferencial nesta direção. Além disso, não foram verificados processos de oxidação das amostras com o tratamento térmico.

### 3.3 Transmittância

O espectro de transmittância do filme NT e dos filmes submetidos ao tratamento com CdCl<sub>2</sub> são mostrados na figura 4. As componentes do substrato e do TCO já estão extraídas deste espectro. Observa-se uma diminuição da transmittância dos filmes tratados em relação ao filme NT. Verifica-se também que, com o

aumento da temperatura do tratamento, esta diminuição é mais acentuada. A falta de um corte abrupto na transmitância para comprimentos de onda abaixo de 510 nm (região de absorção fundamental) pode ser um indício da presença de defeitos no interior da banda dos filmes ou pode estar relacionada à pequena espessura do filme de CdS. Caso esteja relacionada a este último efeito, uma vez que no filme NT este comportamento não foi tão acentuado, isto pode ser um indício de evaporação de parte dos filmes com o tratamento térmico, como já foi relatado em trabalhos anteriores [11].

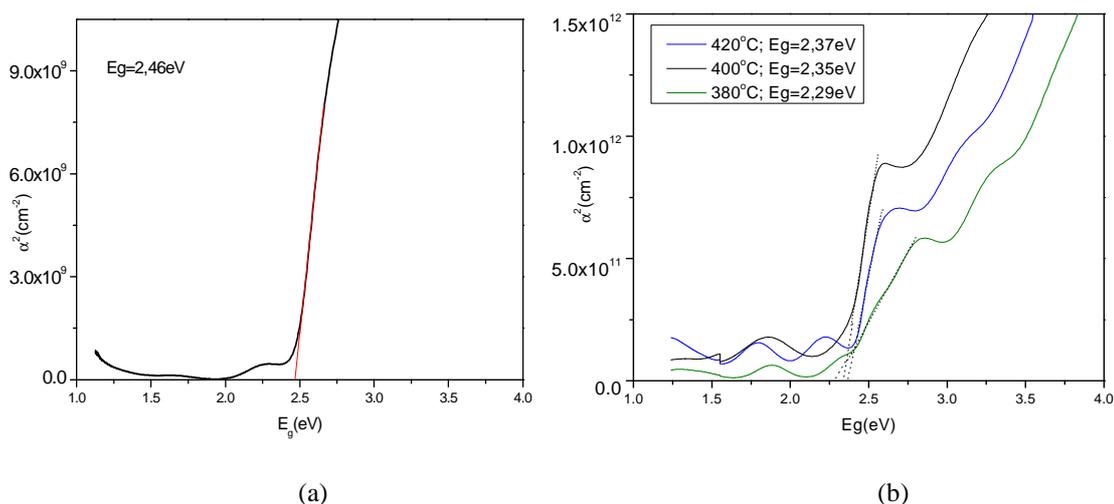
Os gráficos do coeficiente de absorção óptica ( $\alpha$ ) das amostras em função da energia do feixe,  $h\nu$ , foram obtidos a partir dos espectros de transmitância da figura 4. Eles são apresentados para a amostra NT (figura 5a) e para os filmes tratados (figura 5b). A partir destes gráficos foi possível obter os valores da energia de banda proibida ( $E_g$ ) das amostras através da extrapolação da parte linear da curva para o eixo  $h\nu$ . Os valores estão indicados no próprio gráfico. Verifica-se um decréscimo da energia de banda proibida das amostras tratadas em relação à amostra NT, que provavelmente está associado à co-existência das fases cúbica e hexagonal, observada nos difratogramas da figura 3. No entanto, à medida que a temperatura do tratamento térmico aumenta, o valor da energia de banda proibida volta a subir em direção ao valor teórico da banda do CdS, que é de 2,42 eV.



**Figura 4:** Transmitância de filmes de CdS

Este comportamento, já relatado em trabalhos anteriores [12], pode ser explicado pela co-existência das fases cúbica e hexagonal, a qual indica que a transformação da fase cúbica para a fase estável hexagonal não foi completa. Isto provoca uma desordem na rede cristalina do filme e, conseqüentemente, uma diminuição na energia da banda proibida. Uma vez terminada a transformação, para temperaturas de tratamento superiores a que foram utilizadas neste trabalho, seria provável que a pequena quantidade de fase cúbica tivesse se transformado para hexagonal; assim, não ocorreriam mais alterações no parâmetro de rede do material e o valor da banda proibida retornaria ao seu valor inicial.

Podem ser também observadas no gráfico outras transições, na região de baixos comprimentos de onda, além da transição direta fundamental. Para o estudo desta região, foram gerados os gráficos  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs.  $h\nu$  (para o caso em que ocorrem transições permitidas indiretas),  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  vs.  $h\nu$  (para o caso em que ocorrem transições proibidas indiretas) e  $(\alpha h\nu)^{1/3}$  vs.  $h\nu$  (para o caso em que ocorrem transições proibidas diretas). Porém, estes gráficos não revelaram as transições associadas a esta região.



**Figura 5:** Coeficiente de absorção óptica e energia da banda proibida dos filmes de CdS: (a) NT e (b) tratados com CdCl<sub>2</sub>

#### 4 CONCLUSÕES

O tratamento térmico em filmes de CdS com 100 nm, através da deposição de um filme de CdCl<sub>2</sub>, mostrou-se uniforme e não foi agressivo sobre esta fina camada. Apesar de não promover variações morfológicas na superfície dos filmes de CdS, o tratamento em presença de CdCl<sub>2</sub> promoveu a cristalização dos filmes. O tratamento é fundamental para favorecer o aparecimento da fase estável hexagonal. Para isso, temperaturas da ordem de 420 °C devem ser utilizadas. A co-existência das fases cúbica e hexagonal promove uma diminuição da energia de banda proibida dos filmes. Este efeito diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico e com o conseqüente desaparecimento da fase cúbica.

#### 5 AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pelo Exército Brasileiro e pela CAPES. Agradecemos à PUC-RJ, pelas análises de difração de raios x, e ao NREL, pelas análises de AFM.

#### 6 BIBLIOGRAFIA

- [1] METIN, H., ESEN, R., “Annealing studies on CBD grown CdS thin films”, *Journal of Crystal Growth*, v. 258, pp. 141-148, 2003.
- [2] SOUNDESWARAN, S., SENTHIL-KUMAR, O., DHANASEKARAN, R., “Effect of ammonium sulphate on chemical bath deposition of CdS thin films”, *Materials letters*, v. 58, pp. 2381-3285, 2004.
- [3] NILES, D.W., WATERS, D., ROSE, D. “Chemical reactivity of CdCl<sub>2</sub> wet-deposited on CdTe films studied by X-ray photoelectron spectroscopy”, *Applied Surface Science*. v. 136, pp. 221-229, 1998.
- [4] ARCHBOLD, M.D., HALIDAY, D.P., DUROSE, K., HASE, T.P.A, SMITH- BOYLE, D., GAVENDER, K., In: *31<sup>st</sup> IEEE photovoltaic specialist conference*, Colorado, 2005.
- [5] LEE, J-H., LEE, D-J., “Effects of CdCl<sub>2</sub> treatment on the properties of CdS films prepared by r.f. magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, v. 515, pp. 6055-6059, 2007.
- [6] TERHEGGEN, M., HEINRICH, H., KOSTORZ, G., ROMEO, A., BAETZNER, D., TIWARI, A.N., BOSIO, A., ROMEO, N., “Structural and chemical interface characterization of CdTe solar cells by transmission electron microscopy”, *Thin Solid Films*, v. 431, pp. 262-266, 2003.
- [7] CABOCLO, G.D., *Efeitos do tratamento térmico com CdCl<sub>2</sub> sobre filmes finos de CdS*, Tese de M. Sc., Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.

- [8] FERNANDES, J.A.S., PINHEIRO, W.A., BORTOLINI, M., ALVES, R.M.P., MATTOSO, I.G., FERREIRA, C.L., CRUZ, L.R., “Otimização dos parâmetros no processo de deposição”, In: *Anais do I Congresso Brasileiro de Energia Solar*, Fortaleza, CE, Brasil, 2007
- [9] PINHEIRO, W.A., *Caracterização de filmes finos de CdTe produzidos em um sistema de sublimação em espaço reduzido*, Tese de M. Sc., Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.
- [10] OLIVA, A. I., CASTRO-RODRIGUEZ, SOLIS-CANTO, O., VÍTOR SOSA, QUINTANA, P., PEÑA, J.L., “Comparison of properties of CdS thin films grown by two techniques”. *Applied Surface Science*, v. 205, pp. 56-64, 2003.
- [11] HASOON, F.S., AL-JASSIM, M.M., SWARTZLANDER, A., SHELDON, P., AL-DOURI, A.A.J. E ALNAJJAR., A.A, In: *26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 476-479, October, Anaheim, California, USA, 1997.
- [12] LOZADA-MORALES, R. E O. ZELAYA-ANGEL, O. “Effects of annealing on the lattice parameter of polycrystalline CdS thin films”, *Crystal Research and Technology*, v. 39, n. 12, pp. 1115-1119, 2004.