

DENIS RAFAEL DE OLIVEIRA PEREIRA

**CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULA SOLAR TIPO BARREIRA
SCHOTTKY CdTe/Al**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2011**

DENIS RAFAEL DE OLIVEIRA PEREIRA

**CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULA SOLAR TIPO BARREIRA
SCHOTTKY CdTe/Al**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada, para a obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 30 de maio de 2011.

Prof. Marcos da Silva Couto
(Co-orientador)

Prof. Denílson Eduardo Rodrigues

Prof. Sukarno Olavo Ferreira
(Orientador)

A Deus e à minha família.

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio, colaboração, em especial aos meus pais, João Humberto Pereira da Cruz e Maria José de Oliveira Pereira, aos meus irmãos João Humberto de Oliveira Pereira e Arlete Cristina da Cruz e aos meus sobrinhos Eduarda e Rafael.

À minha esposa Milene e família pela compreensão, amor, amizade e companheirismo.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa pela minha formação acadêmica.

Aos meus amigos da graduação e pós-graduação pelo incentivo, pelas horas de estudo e troca de conhecimento.

A todos os meus amigos de Viçosa, os quais tornaram minha jornada muito mais divertida e agradável.

Ao apoio financeiro concedido pela CAPES, REUNI e CNPq.

Agradeço ao Professor Sukarno Olavo Ferreira pela amizade e preciosa orientação e também a meus co-orientadores Marcos da Silva Couto e Maxilimiliano Luis Munford.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1	4
1.1. Histórico.....	4
1.2. Objetivos.....	8
CAPÍTULO 2 – MATERIAIS SEMICONDUTORES E CÉLULAS SOLARES.....	9
2.1. Teoria dos semicondutores	9
2.1.1. Junção <i>p-n</i>	13
2.1.2. Barreira Schottky	17
2.2. Células solares	20
2.2.1. Células solares de CdTe	27
CAPÍTULO 3 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E METODOLOGIA	32
3.1. Técnicas de Crescimento	32
3.1.1. Epitaxia por paredes quentes (HWE)	33
3.1.2. Epitaxia por feixe molecular (MBE)	36
3.2. Técnicas de Caracterização.....	38
3.2.1. Perfilometria	38
3.2.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)	42
3.2.3. Difração de raio-X.....	48
3.3. Crescimento	55
3.4. Construção da célula solar	57
3.5. Caracterização elétrica.....	60
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS	62
4.1. Perfilômetro	62
4.2. Difração de Raio-X.....	65
4.3. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	68
4.4. Curva IxV	73
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO E PERSPECTIVA.....	77
BIBLIOGRAFIA	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Imagem do Vanguard I, o primeiro satélite com uma célula solar.	5
Figura 2 – materiais cristalinos: (a) isolante – possuem bandas ou totalmente preenchidas ou vazias e $\text{gap} > 5 \text{ eV}$; (b) condutor - possui a banda de energia mais alta, banda de condução, parcialmente preenchida; (c) semicondutor com temperatura $T = 0$; (d) semicondutor com temperatura $T > 0$	9
Figura 3 – Teoria de banda do semicondutor para $T=0$ com o elétron recebendo energia $h\nu$ e transferindo da banda de valência para a banda de condução.	10
Figura 4 – (a) Teoria de banda do semicondutor tipo p ; (b) Teoria de banda do semicondutor tipo n	12
Figura 5 – (a) semicondutores tipo p e n com o nível de Fermi correspondente; (b) estrutura de bandas da junção p - n no equilíbrio termodinâmico.	13
Figura 6 – retificação na junção p - n –Diodo Retificador- (a) polarização direta; (b) polarização reversa.	14
Figura 7 – Curva característica da junção p - n	15
Figura 8 – Barreira Schottky entre um metal e um semicondutor tipo n : (a) separados; (b) logo depois de unidos; (c) depois de estabelecido o equilíbrio.	17
Figura 9 – Curva característica da barreira Schottky.	18
Figura 10 – Ilustração de uma célula Fotovoltaica da junção p - n	20
Figura 11 – Ilustração de uma célula Fotovoltaica da barreira Schottky.	21
Figura 12 – Variação típica da corrente (I) em função da voltagem (V) para uma célula solar no escuro e sob iluminação.	22
Figura 13 - Circuito elétrico equivalente simplificado e real de uma célula fotovoltaica.	23
Figura 14 - Ilustração dos índices percentuais de energia recebida e assimilada pela célula solar.	25
Figura 15 – Ilustração de uma célula Fotovoltaica de Telureto de Cádmio (CdTe).	27
Figura 16 – Estrutura de dispositivo CTO/ZTO/ CdS / CdTe [26]	30
Figura 17 – Configuração de módulo completo de CdTe [26].	30
Figura 18 – Fornos utilizados num sistema de crescimento HWE.	33
Figura 19 – Esboço do sistema de crescimento HWE.	34
Figura 20 - Fotografia da evaporadora EDWARDS AUTO306.	35
Figura 21 – Ilustração da amostra obtida através do sistema HWE.	35
Figura 22 – Fotografia do sistema MBE do Departamento de Física da UFV.	36

Figura 23 – (a) Ilustração da parte externa do sistema MBE; (b) Câmara de ultra-alto vácuo onde ocorre o crescimento com alguns de seus componentes (1) célula de efusão (célula de Knudsen), (2) obturadores e (3) porta substrato.	37
Figura 24 - Fotografia do perfilômetro do Laboratório de Física da Universidade Federal de Viçosa que foi utilizado na varredura.	39
Figura 25 - Componentes de um perfilômetro.	39
Figura 26 - fotografia do perfilômetro do laboratório de Física.	40
Figura 27 - Perfil da varredura de um degrau numa amostra crescida pelo método MBE.	41
Figura 28 - fotografia do AFM do laboratório de Física.	42
Figura 29 - Diagrama de organização do microscópio de força atômica. 1- sonda; 2- cerâmicas piezoelétricas [32].	43
Figura 30 - Foto de um suporte (“chip”) com cantilever flexível e ponta. O conjunto forma a sonda do AFM [33].	44
Figura 31 - Histerese do piezoelétrico [32].	45
Figura 32 - Forças entre a ponta e a amostra em função da distância entre elas, com os respectivos regimes de operação [33].	46
Figura 33 - Difração de raios-X por um cristal [36].	49
Figura 34 - Plano cortando um cristal cúbico.	51
Figura 35 - Representação básica do Difrátômetro de raios-X [36].	52
Figura 36 - Espectro de difração de raio-X de uma amostra fina de CdTe crescida sobre vidro [30].	53
Figura 37 - Ilustração da evaporadora modelo Auto 306 Edwards.	55
Figura 38 - Célula solar de barreira Schottky (Al-CdTe) com filme crescido em MBE.	57
Figura 39 - Porta-amostra (mascara) para evaporação de alumínio (orifício com diâmetro de 1 mm).	58
Figura 40 - Fotografia da célula solar baseada na barreira Schottky Al-CdTe.	59
Figura 41 - Ilustração da célula solar conectada ao equipamento Keithley para o levantamento da curva IxV.	60
Figura 42 - Sistema de medida da corrente (I) em função da voltagem (V) para uma célula solar no escuro e sob iluminação.	61
Figura 43 - (a) Gráfico da espessura da amostra L2/08; (b) Superfície na região central da amostra L2/08.	64
Figura 44 - Gráfico de difração das amostras D01 ($T_S=300^0C$ e $\Delta t=3$ horas) e D04 ($T_S=300^0C$ e $\Delta t=1,5$ horas).	66

Figura 45 - Gráfico de difração das amostras D04 ($T_s=300^0\text{C}$ e $\Delta t=1,5$ horas) e D06 ($T_s=100^0\text{C}$ e $\Delta t=1,5$ horas).....	66
Figura 46 - Estrutura cristalina cúbica com maior concentração de átomos no plano (111). ..	67
Figura 47 - Formato piramidal de base triangular da estrutura cristalina cúbica do filme de CdTe, amostra L2/08 ($T_s=300^0\text{C}$ e $\Delta t=1,5$ horas).....	68
Figura 48 - Formato dos grãos do filme de CdTe, (a) amostra L2/08 ($T_s=300^0\text{C}$ e $\Delta t=1,5$ horas); (b) amostra L2/10 ($T_s=150^0\text{C}$ e $\Delta t=1,5$ horas).....	69
Figura 49 - Formato dos grãos do filme de CdTe, (a) amostra D01 ($T_s=300^0\text{C}$ e $\Delta t=3$ horas); (b) amostra D04 ($T_s=300^0\text{C}$ e $\Delta t=1,5$ horas).....	71
Figura 50 - Curva IxV levantada pelo equipamento Keithley da amostra, (a) L2/08 ($T_s=300^0\text{C}$ e $\Delta t=1,5$ horas); (b) L2/10 ($T_s=150^0\text{C}$ e $\Delta t=1,5$ horas).....	74
Figura 51 - Curva IxV levantada pelo equipamento Keithley da amostra L2/08 e a curva característica de um diodo ideal.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo histórico das células de CdTe. Os símbolos η , V_{OC} , J_{SC} , FF são respectivamente rendimento, tensão de circuito aberto, densidade de corrente de curto circuito e fator de forma ou fator de preenchimento ($FF = \text{Potência máxima da célula solar} / V_{OC} \cdot I_{SC}$).	29
Tabela 2 - Os sete tipos de simetria com seus respectivos parâmetros de rede e ângulos.	50
Tabela 3 - Métodos de difração.	52
Tabela 4 - Amostras com diferentes espessuras.	62
Tabela 5 - Valores dos coeficientes de dilatação linear do CdTe e do vidro [11].	64
Tabela 6 - Amostras com diferentes espessuras e temperaturas do substrato.	65
Tabela 7 - Valores de corrente de curto circuito e tensão de circuito aberto para algumas amostras com diferentes espessuras e temperaturas do substrato.	74

RESUMO

PEREIRA, Denis Rafael de Oliveira, M. Sc. Universidade Federal de Viçosa, Maio de 2011. **Construção e Caracterização de Célula Solar Tipo Barreira Schottky CdTe/Al.** Orientador Sukarno Olavo Ferreira. Co-Orientadores: Marcos da Silva Couto e Maximiliano Luis Munford.

Neste trabalho utilizou-se as técnicas de epitaxia por paredes quentes (HWE) e epitaxia por feixe molecular (MBE) na fabricação de filmes finos de CdTe (telureto de cádmio) com o objetivo de fabricar um protótipo de célula solar tipo barreira Schottky. Os filmes foram obtidos por evaporação de uma liga sólida de CdTe, fazendo-se variar dois parâmetros de deposição: o tempo de crescimento e a temperatura do substrato. Na fabricação das células solares tipo Barreira Schottky Al-CdTe, o filme de CdTe foi crescido sobre o substrato de vidro recoberto com uma camada de TO (óxido de estanho dopado com Flúor – $\text{SnO}_2\text{:F}$) e uma metalizadora foi utilizada na deposição dos contatos de Al. Os filmes foram caracterizados por diversas técnicas, incluindo a perfilometria para medida da espessura, a microscopia de força atômica (AFM) para determinação das propriedades morfológicas e difração de raios-x para determinação das propriedades cristalinas. Os protótipos da célula solar foram caracterizados através de medidas elétricas da curva IxV com e sem iluminação. Os resultados obtidos mostram uma forte influência da temperatura do substrato e da espessura nas propriedades das células solares construídas. Observou-se que o aumento da temperatura do substrato favorece o aumento do grão e o crescimento de filmes com melhor qualidade resultando em dispositivos com melhores características. Além disso, camadas mais finas de CdTe também produzem células que apresentam maior corrente de curto-circuito, quando iluminadas. Apesar das células fabricadas apresentarem eficiência muito baixa, acreditamos que existe a possibilidade de melhorar os processos de fabricação, conseguindo melhorar a eficiência.

ABSTRACT

PEREIRA, Denis Rafael de Oliveira, M. Sc. Universidade Federal de Viçosa, May, 2011. **Construction and Characterization of Schottky Barrier solar cells CdTe/Al.** Advisor Sukarno Olavo Ferreira. Co-Advisers: Marcos da Silva Couto e Maximiliano Luis Munford.

In this work the techniques of hot wall epitaxy (HWE) and molecular beam epitaxy (MBE) on thin films of CdTe (cadmium telluride) were used in order to manufacture a prototype solar cell type Schottky barrier. The films were produced by evaporation of a solid alloy of CdTe, varying two parameters of deposition: the growth time and substrate temperature. In the manufacture the Schottky Barrier solar cells Al-CdTe, the CdTe film was grown on glass substrate coated with a layer of TO (tin oxide doped with fluorine - $\text{SnO}_2\text{:F}$) and an evaporation system was used in the deposition of Al contacts. The films were characterized by several techniques including profilometry to measure the thickness, atomic force microscopy (AFM) for determining surface morphology and x-ray diffraction for crystalline properties. The prototypes of the solar cell were characterized by electrical measurements (IxV curve) with and without illumination. The results show a strong influence of substrate temperature and thickness on the properties of solar cells. It was observed that the increase of substrate temperature favors the increase of grain and the growth of films with better quality, resulting in devices with better features. In addition, thinner layers of CdTe cells also produce a higher short circuit current when illuminated. Although the cells produced showed very low efficiency, we believe that it is possible to improve manufacturing processes, achieving better efficiency.

INTRODUÇÃO

Desde o início de sua existência, o homem utiliza a energia em suas atividades cotidianas para sua subsistência, e de forma até inconsciente, transforma uma forma de energia em outra [1]. Ao longo das épocas, o homem tem aprendido gradativamente os aspectos, as formas de energia e suas respectivas aplicações, implementando seu cotidiano com equipamentos elétricos que tem a vantagem de facilidade, por exemplo, os refrigeradores no controle de temperatura para maior durabilidade dos alimentos, os chuveiros elétricos no aquecimento de água, os televisores e os rádios na comunicação, as lâmpadas na iluminação de ambientes e várias outros.

Nos dias atuais, com a crise energética e as questões ambientais, se coloca cada vez com maior pertinência, a necessidade de novas formas de produção de energia elétrica baseada em fontes de energia alternativa.

A pesquisa nas diversas formas de energia alternativas está em constante evolução. Entre elas, a energia solar é bastante importante, devido à facilidade de ser encontrada em todas as regiões do nosso planeta. Entre os vários processos de aproveitamento da energia solar, os mais usados atualmente são o aquecimento de água e a geração fotovoltaica de energia elétrica. No Brasil, o primeiro é mais encontrado nas regiões sul e sudeste, devido a características climáticas, e o segundo, nas regiões norte e nordeste, em comunidades isoladas da rede de energia elétrica [2].

A transformação direta de energia solar em energia elétrica é feita através do dispositivo chamado célula solar, cujo princípio básico de funcionamento é o efeito fotovoltaico. Existem vários tipos de utilização deste tipo de tecnologia, por exemplo, existem calculadoras, lanternas, bombas de irrigação, sistema de telefonia em lugares isolados e algumas casas e satélites, onde seus sistemas elétricos funcionam com células solares [3, 4].

Na década de 70 a transformação de energia solar em energia elétrica já era possível, mas com custo muito elevado. Isto restringia seu uso a casos como naves espaciais, estações repetidoras de rádio colocadas em locais de difícil acesso, onde a produção de energia elétrica por outros métodos era difícil ou impossível [3].

Atualmente, na Europa e nos Estados Unidos a tecnologia de produção de células solares tem ganhado maturidade e várias companhias, com forte participação de grupos de pesquisa, já anunciaram planos de construção de plantas piloto. First Solar Inc, USA, pode ser

citada como uma das empresas em estágio mais avançado, tendo anunciado em 2007 a produção de conjuntos de módulos com capacidade de geração de até 1 GW, a um custo de produção de US\$ 1,10 por Watt. Para se tornar realmente competitiva com outras formas de geração de energia, seria necessário reduzir ainda mais este custo para cerca de US\$ 0,70 por Watt [5].

No Brasil, apesar do grande potencial associado à disponibilidade natural para a utilização da energia solar, praticamente nenhum grupo de pesquisa está envolvido atualmente em pesquisa relacionada a materiais para utilização em células solares de baixo custo, seja ela básica ou aplicada. O grupo de crescimento epitaxial da Universidade Federal de Viçosa é um dos poucos no Brasil que se dedica à investigação das propriedades básicas e do processo de produção de CdTe. Desde 2001, o grupo tem se dedicado ao crescimento e caracterização de filmes finos e nanoestruturas de CdTe.

As propriedades do semicondutor CdTe fazem dele um dos materiais ideais para a produção de células solares de baixo custo. As técnicas de deposição por transporte de vapor (VTD), sublimação em espaço reduzido (CSS), evaporação térmica em alto vácuo (HVE) e deposição eletroquímica (ED) podem ser citadas como as mais utilizadas para a produção deste material em laboratórios de pesquisa.

Assim, com o objetivo de estudar células solares de filmes finos de CdTe, este trabalho estruturou-se em cinco capítulos. No primeiro, discute-se sinteticamente a história do desenvolvimento das tecnologias de células solares, desde sua descoberta até os dias atuais. No segundo capítulo é feita uma revisão bibliográfica de células solares e da teoria dos semicondutores, que envolvem junção *p-n* e barreira Schottky com suas respectivas curvas *I*x*V*. Este capítulo busca uma melhor compreensão da teoria de células solares, que possa contribuir com as dificuldades encontradas em nossa pesquisa. No terceiro capítulo será trabalhado a metodologia utilizada para obter os filmes de CdTe crescidos no substrato de vidro recoberto com uma camada de TO (óxido de estanho dopado com Flúor – SnO₂F) para a fabricação de células solares baseadas no contato tipo barreira Schottky Al-CdTe (junção de um metal com um semicondutor) e as técnicas de caracterização. Os filmes foram produzidos pela técnica de epitaxia por paredes quentes (HWE) e epitaxia por feixe molecular (MBE), que já vem sendo aplicada no Departamento de Física da UFV há alguns anos, e caracterizados por diversas técnicas, incluindo a perfilometria, a microscopia de força atômica (AFM), difração de raios-x e medidas elétricas como, por exemplo, a curva *I*x*V*. Apresenta-se também os detalhes de fabricação e análises das células por nós fabricadas, bem como viabilidade de produção. No quarto capítulo discute-se os resultados tanto da parte de

crescimento quanto de caracterização do CdTe e também os problemas enfrentados para desenvolver a nossa célula solar de barreira Schottky Al-CdTe. No quinto e último capítulo serão apresentadas as conclusões com as respectivas propostas de perspectivas do nosso trabalho.

CAPÍTULO 1

1.1. Histórico

Em 1839 o efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez pelo físico francês Becquerel, que descobriu que certos materiais poderiam produzir pequenas quantidades de corrente elétrica quando expostos à luz [6]. Anos mais tarde, em 1873, Smith demonstrou o fenômeno da fotocondutividade no selênio e em 1877 foi construída a primeira célula solar por W. G. Adams e R. E. Day, baseada em dois elétrodos de selênio que produziam uma corrente elétrica quando expostos à radiação. Pesquisas sobre o efeito fotovoltaico no selênio e em óxidos de cobre levaram ao desenvolvimento de células solares de selênio que em 1914 já apresentavam eficiência de 1 a 2%. Entretanto, a eficiência destes sistemas era tão reduzida que o desenvolvimento de células solares realmente interessantes teve que esperar por uma compreensão mais completa dos semicondutores, até a descoberta dos transistores, por Shockley, Bardeen e Brattain em 1947 [7].

Os anos que se seguiram foram o início de uma intensa atividade no desenvolvimento de células solares, pois a era moderna da tecnologia de células solares iniciou-se nos anos 40 e 50 com o desenvolvimento do processo Czochralski para produção de silício cristalino de alta pureza. Em janeiro de 1954, P. Rappaport, dos laboratórios da RCA, publicou o primeiro artigo sobre o efeito eletrovoltáico numa junção $p-n$ exposta a bombardeamento β [6] e, poucos meses depois, em maio, D. M. Chapin e colaboradores, dos laboratórios Bell, publicaram o primeiro artigo sobre células solares em silício [6] – ao mesmo tempo em que registravam a patente de uma célula com uma eficiência de 4,5%; e alguns meses mais tarde, reportaram uma eficiência de 6% para células de silício monocristalino [6, 7].

Desenvolvimentos tecnológicos permitiram alcançar para estas células eficiência de 14% já em 1958 [6]. Na época, o preço das células solares era exorbitante: a primeira célula solar disponível comercialmente custava US\$25 e produzia 14mW, ou seja US\$ 1785/W. A sua utilização só podia ser economicamente competitiva em aplicações muito especiais, como por exemplo, para produzir eletricidade em satélites. E assim sucedeu o primeiro satélite, figura 1, equipado com células solares que foi lançado em março de 1958. O Vanguard I tinha um painel com cerca de 100cm² e produzia quase 0,1W para alimentar um pequeno transmissor de 5mW. O Vanguard I esteve operacional durante 8 anos. No mesmo ano foram

ainda lançados outros três satélites mantidos com células solares: o Explorer III, o Vanguard II e o Sputnik-3. E muitos outros se seguiram nas décadas seguintes [7].



Figura 1 – Imagem do Vanguard I, o primeiro satélite com uma célula solar.
Fonte: [<http://solar.fc.ul.pt/p7.pdf>] acessado 10/02/2009.

Avanços na indústria de informática, principalmente na tecnologia de transistores semicondutores, contribuíram muito para o desenvolvimento da tecnologia de células solares, uma vez que ambos dispositivos são feitos de materiais similares e o funcionamento dos mesmos é baseado em princípios físicos semelhantes.

A respeito dos avanços na tecnologia de células solares no início dos anos 70, o custo destes dispositivos ainda era bastante elevado para aplicações terrestres. Somente na metade dos anos 70, com o crescente aumento do custo de outras fontes de energia, impulsionado pela crise do petróleo, é que o interesse em tornar a energia fotovoltaica mais acessível foi retomado. Contudo, também foi reconhecido, como ainda hoje é, que o principal obstáculo à utilização generalizada de painéis solares para produzir eletricidade reside no custo, pelo que a investigação abordou todos os modos e formas de reduzir os custos ou aumentar a eficiência das células solares. Alguns dos exemplos dos desenvolvimentos que tiveram origem nesse período após a crise do petróleo são a produção de silício policristalino (significativamente mais barato que o silício monocristalino que se utilizava até então, embora a eficiência das células seja inferior) ou a utilização de métodos de processamento de células mais baratos

(utilizando serigrafia para colocar os contatos em vez de depositá-los por evaporação) [6, 7]. Com isso, dispositivos baseados no silício cristalino tiveram grande avanço.

Na década de 90 começou-se a produzir células solares de silício monocristalino, em laboratório, com rendimento de 24,7%. Estas células apresentavam uma alta eficiência, entretanto eram dispositivos que requerem uma tecnologia muito complexa como é o caso da criação de campos elétricos nas células e processos especiais de texturização da superfície para reduzir a refletividade da célula [8].

Entretanto, vários outros materiais tais como silício amorfo, telureto de cádmio (CdTe), disseleneto de cobre e índio (CuInS_2) e arseneto de gálio (GaAs) surgiram como materiais promissores com a grande vantagem de poderem ser utilizados na forma de filmes finos, o que reduz a quantidade de material gasto e, conseqüentemente, o custo. Mas, mesmo assim, com o passar do tempo, a tecnologia solar tardava em apresentar custos e eficiências comparáveis com as energias fósseis, enquanto novos reservatórios de petróleo eram revelados por todo o mundo, dilatando assim o período de abundância até muitas dezenas de anos, e os governos continuavam a financiar a construção de centrais nucleares, e o fervor solar foi esmorecendo até voltar a cair numa relativa crise durante os anos oitenta. Na última década, a eletricidade solar voltou com a percepção do impacto ambiental da utilização desenfreada do petróleo, em particular com as mudanças climáticas associadas à emissão de gases inerentes à queima dos combustíveis fósseis, primeiro por parte da opinião pública, e depois dos governantes [6, 7].

A primeira célula solar de filme fino de CdTe eficiente foi apresentada por CUSANO [6] e apresentava eficiência próxima de 6%. Tratava-se de um dispositivo constituído por um filme de CdTe tipo n, crescido quimicamente, com uma fina camada de Cu_{2-x}Te sobre sua superfície. Entretanto, tal célula apresentava a desvantagem da baixa estabilidade da camada Cu_{2-x}Te , em virtude da difusão do cobre através da junção. A configuração CdS/CdTe surgiu em 1971 como promissora, sendo a primeira célula solar baseada na heterojunção CdS/CdTe fabricada por ADIROVIC e colaboradores [6]. Em 1972 BONNET e RABENHORST obtiveram a primeira célula CdS/CdTe eficiente, a qual apresentou eficiência de cerca de 6% [6]. Eficiência de 10% foi alcançada por TYAN e PEREZ-ALBUERNE em 1982 e posteriormente, em 1994, FERKIDES e colaboradores obtiveram eficiência de 15,8% [6]. Contudo, até o momento, o recorde em laboratório é de 16,5% reportado por um grupo do National Renewable Energy Laboratory (Wu et al, 2001) sendo crescentes os esforços para se obter eficiências superiores [6].

Um componente muito relevante para a redução do custo das células solares, para além da inovação tecnológica, é o fator económico: quanto mais células forem fabricadas, menor é o custo unitário. Um estudo intitulado MUSIC FM [7], financiado pela Comissão Europeia e publicado em 1997, mostrou que, utilizando a tecnologia atual, uma fábrica de painéis solares com um nível de produção da ordem dos 500MW anuais levaria a uma redução dos custos dos painéis solares para valores competitivos com a energia convencional. Isso levou primeiro no Japão, ao financiamento público da eletricidade solar e mais tarde em alguns países da União Europeia e nos Estados Unidos da América, nomeadamente através de programas de incentivos fiscais e subsídios diversos incluindo, muito recentemente, as chamadas “tarifas garantidas”: as pessoas instalam painéis solares nos seus telhados, não apenas para produzir a eletricidade para consumir, mas para vender, a uma tarifa garantida e subsidiada, às redes de distribuição de energia elétrica.

Apesar de já ter atingido este estágio de desenvolvimento, a física por trás das várias fases do processo de fabricação ainda não é totalmente compreendida, principalmente os vários processos utilizados no aumento da eficiência, na obtenção de contatos ôhmicos e no aumento da vida útil das células solares de CdTe. Os valores recordes de eficiência reportados para células solares de CdTe estão entre 10 e 16,5% dependendo da tecnologia utilizada na fabricação e muita pesquisa básica e aplicada ainda precisa ser feita a fim de possibilitar o aumento da eficiência e, principalmente, a redução no custo de fabricação necessária para que esta tecnologia seja realmente competitiva.

1.2. Objetivos

Do ponto de vista científico e tecnológico, os principais objetivos do projeto são a investigação das propriedades do contato Al-CdTe e o estudo da viabilidade de sua utilização para a construção de células solares. Serão investigados os efeitos das condições de deposição do filme de CdTe nas propriedades da barreira Schottky formada. Desta forma espera-se avançar no domínio da tecnologia necessária para a produção de células solares. A principal meta do projeto é a produção de um protótipo de uma célula solar de Al-CdTe e a sua caracterização.

Neste trabalho, utiliza-se filmes de CdTe sobre substratos de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com Flúor (TO) para a fabricação de células solares baseadas no contato tipo barreira Schottky Al-CdTe. Os filmes serão produzidos pela técnica de epitaxia por paredes quentes (HWE) e epitaxia por feixe molecular (MBE), que já vem sendo aplicada no Departamento de Física da UFV há vários anos, e caracterizados por diversas técnicas, incluindo microscopia de força atômica (AFM), difração de raios-X e medidas elétricas em função da temperatura.

CAPÍTULO 2 – MATERIAIS SEMICONDUTORES E CÉLULAS SOLARES

O objetivo deste capítulo é fazer uma revisão bibliográfica das ferramentas necessárias para a compreensão dos fenômenos que ocorrem nas células solares de filmes finos. Assim discute-se a teoria dos semicondutores, da junção *p-n* e da barreira Schottky. Em seguida uma revisão sobre as células solares buscando investigar cada vez mais, os processos de fabricação, funcionamento, rendimento e materiais utilizados.

2.1. Teoria dos semicondutores

Nos materiais cristalinos, os elétrons não podem assumir qualquer valor de energia. O eixo das energias fica dividido em bandas que podem ser permitidas e proibidas como mostra a figura 2 para diferentes materiais cristalinos [3, 9].

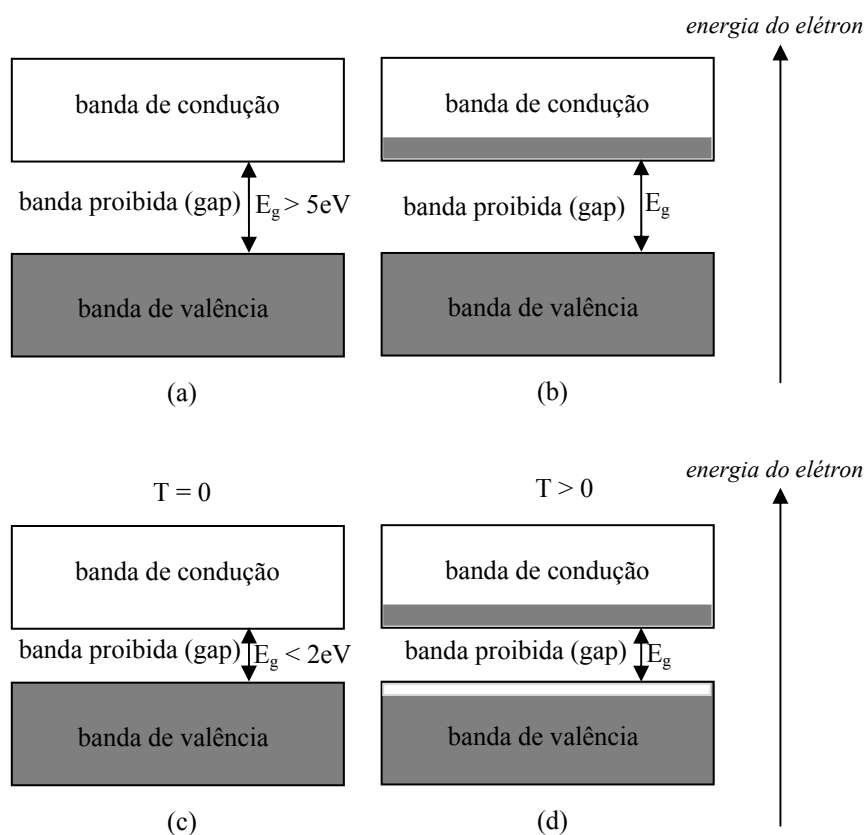


Figura 2 – materiais cristalinos: (a) isolante – possuem bandas ou totalmente preenchidas ou vazias e gap > 5 eV; (b) condutor - possui a banda de energia mais alta, banda de condução, parcialmente preenchida; (c) semicondutor com temperatura $T = 0$; (d) semicondutor com temperatura $T > 0$.

Os semicondutores à temperatura $T=0$ apresentam uma estrutura de bandas semelhante ao dos isolantes: a banda de valência cheia e a banda de condução vazia. A diferença encontra-se na largura da banda proibida, conhecida como energia do gap (E_g), pois nos semicondutores a largura da banda proibida é pequena comparada com a dos isolantes. No entanto, se os elétrons da banda de valência receberem uma energia igual ou maior que a energia do gap, pode ocorrer uma transferência para a banda de condução como mostra na figura 3. Neste caso, os elétrons na banda de condução são livres, podendo se movimentar livremente dentro do semicondutor respondendo à aplicação de um campo elétrico. Para $T>0$, os semicondutores possuem um pequeno preenchimento da banda de condução como mostra na figura 2(d). A energia da banda proibida para o silício, germânio e CdTe são respectivamente 1,14 eV, 0,67 eV e 1,45 eV [9 - 12].

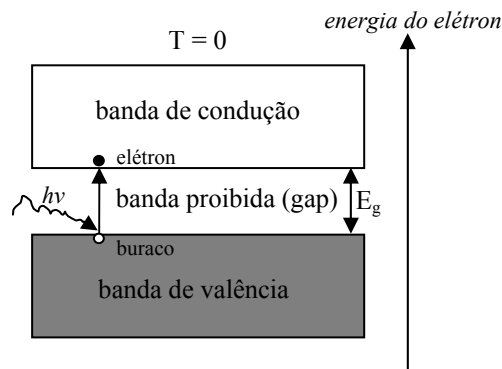


Figura 3 – Teoria de banda do semicondutor para $T=0$ com o elétron recebendo energia $h\nu$ e transferindo da banda de valência para a banda de condução.

Os materiais semicondutores são capazes de mudar com certa facilidade de sua condição de isolante para a de condutor. Isto é, podem sofrer grandes alterações em sua condutividade, pois a quantidade de energia necessária para retirar um elétron da banda de valência e levá-lo para a banda de condução é pequena. Em baixas temperaturas, os semicondutores puros comportam-se como isolantes [13].

Os elétrons que sofrem a transição para a banda de condução deixam estados vazios na banda de valência que são denominados buracos. Esses buracos podem ser ocupados por outros elétrons e assim surgem outros buracos o que é equivalente dizer que essa carga positiva ou buraco desloca-se pelo semicondutor.

Essas mudanças de estados dos elétrons e a formação de um par elétron–buraco podem ocorrer devido à absorção de radiação se a energia do fóton ($h\nu$) for maior ou igual à energia do gap (E_g) ou devido à colisão com fônons se a temperatura for suficientemente alta. Assim, a energia luminosa ou a energia térmica podem transferir o elétron da banda de valência para a banda de condução [3, 9].

Note que tanto a existência de elétrons na banda de condução quanto a de buracos (estados vazios deixados pelos elétrons que foram promovidos para outra banda) na banda de valência irão contribuir para que haja condução elétrica no material. Os buracos na banda de valência permitem que elétrons dessa banda respondam a um pequeno ganho de energia.

A condutividade de um material é fortemente influenciada pela quantidade de portadores livres presentes. No caso dos semicondutores um aumento da temperatura produzirá a promoção de alguns elétrons para a banda de condução. Como o gap é pequeno comparado com os isolantes, inferior a 2 eV, há um aumento no número de portadores e um incremento na condutividade com esse aumento de temperatura [9, 10].

Embora o valor da função de distribuição de Fermi, que determina a população relativa entre o estado energético na banda de condução e outro estado na banda de valência, seja pequena à temperatura ambiente, pois $KT \approx 0,025$ eV, o número de estados disponíveis na banda de condução é elevado. O número de elétrons na banda de condução é igual ao produto do número de estados de energia permitidos da banda de condução pela probabilidade de ocupação dada pela função distribuição de Fermi-Dirac (Equação 1).

$$P(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{KT}}} \quad (1)$$

O nível de energia $E = E_F$ (energia de Fermi) corresponde à probabilidade de ocupação igual a $\frac{1}{2}$, que é chamado de nível de Fermi [10].

Para aumentar a condutividade elétrica dos semicondutores, pode-se trabalhar de duas maneiras independentes, pois precisa-se apenas aumentar a quantidade de portadores que podem se mover através do semicondutor. A primeira é aumentar o número de elétrons na banda de condução e a segunda aumentar o número de buracos na banda de valência. Esses procedimentos podem ser obtidos pelo processo conhecido como dopagem que é a inserção de impurezas, elementos de natureza diferente do semicondutor, na estrutura do semicondutor. Desta forma são obtidos os semicondutores dopados tipo n ou tipo p , figura 4 [9, 13].

Ao substituir alguns átomos do semiconductor puro, por impurezas doadoras, que possuem um ou mais elétrons de ligação a mais que os átomos do cristal, aparecem dentro da banda proibida e próxima da banda de condução, níveis de energia que são chamados de níveis de impureza constituindo novos estados de energia permitidos para a banda de condução. A probabilidade de ocupação dos estados na banda de condução aumenta, aumentando também o nível de Fermi (E_F) nos materiais semicondutores tipo n como mostra na figura 4(b). Se a impureza for do tipo aceitadora, que possuem um ou mais elétrons de ligação a menos do que o átomo do semiconductor puro, também aparecem níveis de impurezas dentro da banda proibida, mas neste caso é próximo da banda de valência. Assim um elétron pode se mover com facilidade para os novos níveis deixando um buraco na banda de valência. Logo, o material semiconductor tipo p terá o nível de Fermi (E_F) mais próximo da banda de valência, como mostra na figura 4(a) [3, 9, 10].

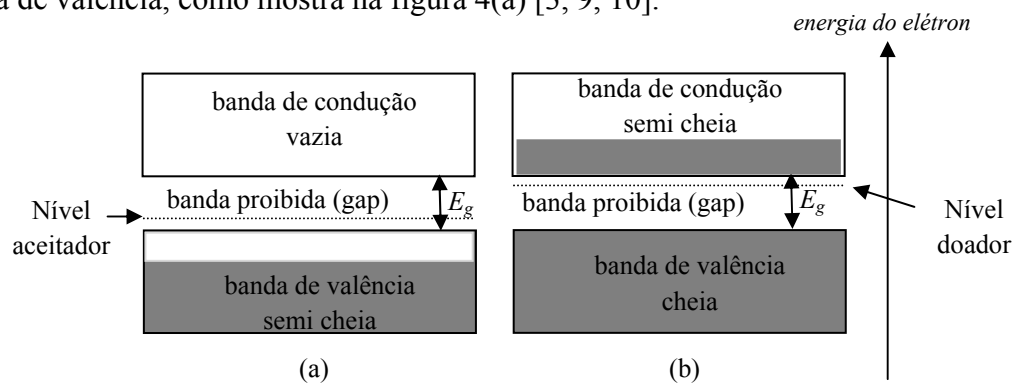


Figura 4 – (a) Teoria de banda do semiconductor tipo p ; (b) Teoria de banda do semiconductor tipo n .

Exemplificando para o caso de semicondutores com elemento da coluna 4, como silício e o Germânio, para obter um material do tipo n deve-se fazer uma dopagem com impurezas ditas doadoras como, por exemplo, a substituição de alguns átomos do semiconductor de valência 4 (silício) por átomos de valência 5 (arsênio). Desta forma, obtêm-se quatro ligações covalentes e a sobra de um elétron fracamente ligado ao átomo da impureza que pode se desligar facilmente pelo efeito térmico e ser promovido para a banda de condução tornando-se um elétron livre. Agora, para conseguir semicondutores do tipo p utiliza-se uma dopagem com impurezas receptoras como no caso de substituição de alguns átomos do semiconductor de valência 4 (silício) por átomos de valência 3 (gálio). Assim, serão formadas três ligações covalentes, sobrando um estado ligado vazio em torno dessa impureza. Elétrons das ligações vizinhas poderão se deslocar para esse buraco completando essa ligação covalente e deixando para trás outro buraco na banda de valência sem adicionar elétrons à banda de condução [9].

2.1.1. Junção $p-n$

Uma célula solar convencional é geralmente composta de uma junção semicondutora $p-n$, a qual é dopada por impurezas aceitadoras (tipo p) numa região e impurezas doadoras (tipo n) em outra, e o limite entre essas regiões é denominado de *junção $p-n$* (figura 5(b)).

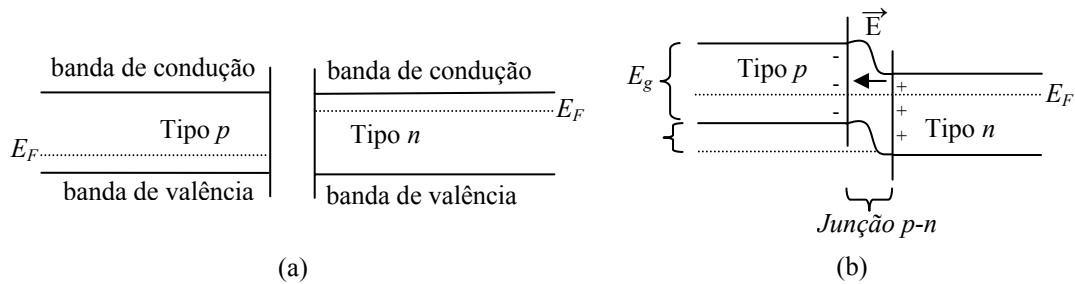


Figura 5 – (a) semicondutores tipo p e n com o nível de Fermi correspondente; (b) estrutura de bandas da junção $p-n$ no equilíbrio termodinâmico.

Quando o semicondutor tipo p se junta ao semicondutor tipo n , formando um único material, ocorre um fluxo de cargas. Elétrons livres da região n movimentam-se no material, devido à energia térmica, até atingir ocasionalmente a região p . Um elétron na vizinhança de uma impureza no lado p deixa uma carga líquida negativa nessa região já que a impureza possui $(Z-1)$ prótons e fica com Z elétrons na sua vizinhança. No lado n ocorre o contrário, os elétrons que foram para o lado p deixam impurezas com $(Z+1)$ prótons, ou seja, deixam regiões com cargas positivas. Assim, o processo de difusão dos elétrons vai polarizando a região da junção criando um campo elétrico na junção que aponta do lado n para o lado p , contrário ao fluxo de elétrons de n para p e de forma que o campo aumenta e menos elétrons conseguem chegar ao lado p . Note que na situação de equilíbrio termodinâmico o campo elétrico aumenta até que o fluxo de elétrons cesse (figura 5(b)). Na verdade, o fluxo de elétrons nunca para e o que existe é um equilíbrio dinâmico entre as correntes, térmicas e de recombinação, do lado n para o lado p e vice-versa [3, 9].

Mesmo depois de estabelecido o equilíbrio, permanece um fluxo de elétrons de um lado para o outro através da junção. De fato, de vez em quando, a excitação térmica leva um elétron até a banda de condução da região p (deixando um outro buraco na banda de valência).

Esse elétron pode mover-se livremente até a região da junção e ai ele será acelerado pela barreira de potencial da mesma, indo até a região n , constituindo parte do que é denominada corrente térmica. Por outro lado, um elétron da banda de condução da região n , com energia ligeiramente inferior à base da banda de condução da região p , pode adquirir uma pequena energia extra durante a flutuação e ser capaz de se mover para a região p . Esse elétron constitui parte do que é chamado corrente de recombinação. Tal corrente deve existir, pois, no equilíbrio, a corrente térmica tem que ser compensada de forma que seja nula a corrente total através da junção [10].

Na situação de equilíbrio, as bandas de energia são curvadas como aparece na figura 5(b), dando origem a uma região conhecida como região de depleção, cuja principal característica é a falta de portadores de carga livres, elétrons ou buracos. A carga elétrica desta região é dada pela carga das impurezas que foram ionizadas por ação do campo elétrico na interface [14].

A equação 2 mostra a relação entre o campo elétrico existente na região da junção e a barreira de potencial, representada pelo degrau na estrutura de bandas.

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi(x) \quad (2)$$

A energia potencial do elétron que é dada por $-e\phi(x)$ deve ser adicionada à energia resultante da teoria de bandas e portanto ela é menor do lado n do que no lado p . Em uma região fora da junção a distribuição de carga não é afetada, pois o campo elétrico é nulo e o potencial elétrico constante ($\phi = \text{constante}$). Devido ao campo elétrico entre as regiões n e p , a diferença de energia é dada por $\Phi_0 = -e(\phi(p) - \phi(n))$ como mostra na figura 5(b), estrutura de bandas da junção $p-n$.

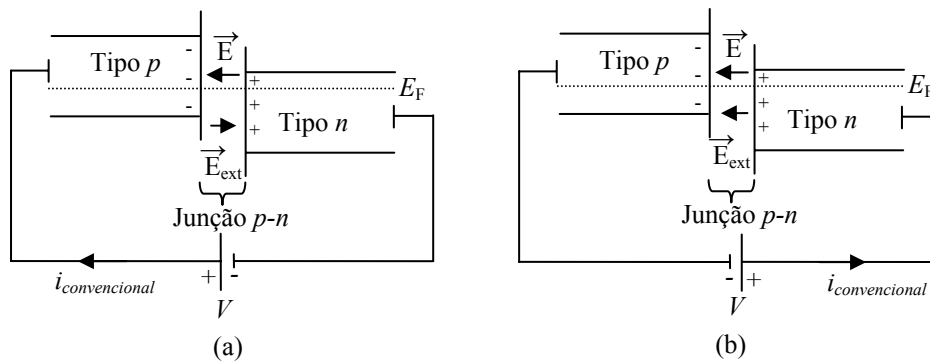


Figura 6 – retificação na junção $p-n$ –Diodo Retificador- (a) polarização direta; (b) polarização reversa.

Pode-se estabelecer um potencial elétrico externo constante através de uma junção $p-n$ com duas polaridades diferentes. Quando uma bateria de $fem V$ é conectada com o terminal positivo ligado ao lado p e o terminal negativo no lado n , diz-se que a polarização é direta. Se o terminal positivo for conectado no lado n e o terminal negativo ao lado p ; a polarização é reversa (figura 6).

Na polarização direta, figura 6(a), o campo elétrico externo aplicado pela bateria na junção é contrário ao campo criado pela separação de cargas na junção, tendo como consequência um campo elétrico resultante menor que o campo da distribuição de carga, e um decréscimo na altura do desnível de energia e Φ_0 . Dessa forma, um grande número de portadores de cargas escoam através do semicondutor e em direção à junção, como fica evidenciado por uma corrente considerável do lado p para o lado n . Por outro lado, ligando-se o terminal positivo da bateria ao lado n e o terminal negativo ao lado p , polarização reversa, o campo elétrico externo se soma com o campo elétrico da distribuição de carga da junção resultando em um campo maior. Como consequência a barreira de energia Φ_0 aumenta. Com isso o equilíbrio entre as correntes é quebrado e circula uma pequena corrente reversa do lado n para o lado p , como solicitado pela bateria e o semicondutor aumenta a sua resistividade [9, 15].

Assim, a curva característica $I \times V$ da junção $p-n$, figura 7, é dada pela equação 3.

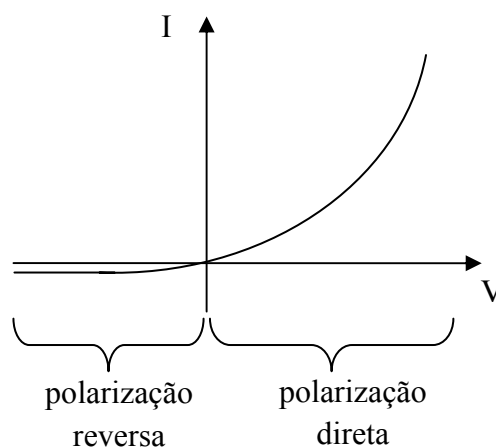


Figura 7 – Curva característica da junção $p-n$.

$$I = I_0 \left[e^{\left(\frac{V}{m \cdot \frac{kT}{q}} \right)} - 1 \right] \quad (3)$$

onde,

- I_0 – Corrente reversa de saturação da junção $p-n$;
- e – é a base do logaritmo natural, constante de Euler, e vale aproximadamente 2,718282;
- q – é a carga do elétron ($1,60219 \times 10^{-19}$ C);
- m – é o fator de idealidade do diodo (diodo ideal: $m = 1$, diodo real: $m > 1$);
- k – constante de Boltzmann ($k = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K ou $k = 8,617 \times 10^{-5}$ eV/K);
- T – temperatura absoluta da célula fotovoltaica, em K ($0^\circ\text{C} = 273,16$ K);
- V_T - é a tensão térmica ($\frac{kT}{q}$). Na temperatura de 25°C , ou seja $298,16$ K, a tensão térmica vale $25,7$ mV.

2.1.2. Barreira Schottky

A Barreira Schottky é o nome dado à junção de um metal com um semicondutor. Nesta junção, se o semicondutor possuir um nível de Fermi acima do metal, elétrons do semicondutor são transferidos para o metal, pois os níveis de Fermi coincidem no equilíbrio térmico. A figura 8 mostra essa situação, um semicondutor tipo n em contato com um metal, onde os elétrons são transferidos do semicondutor para o metal até que o nível de Fermi seja o mesmo nos dois materiais. Isto faz com que surja no semicondutor uma região praticamente desprovida de elétrons, conhecida como região de depleção. Esta região é positivamente carregada por causa da presença de íons de impurezas doadoras cujos elétrons foram transferidos para o metal [11].

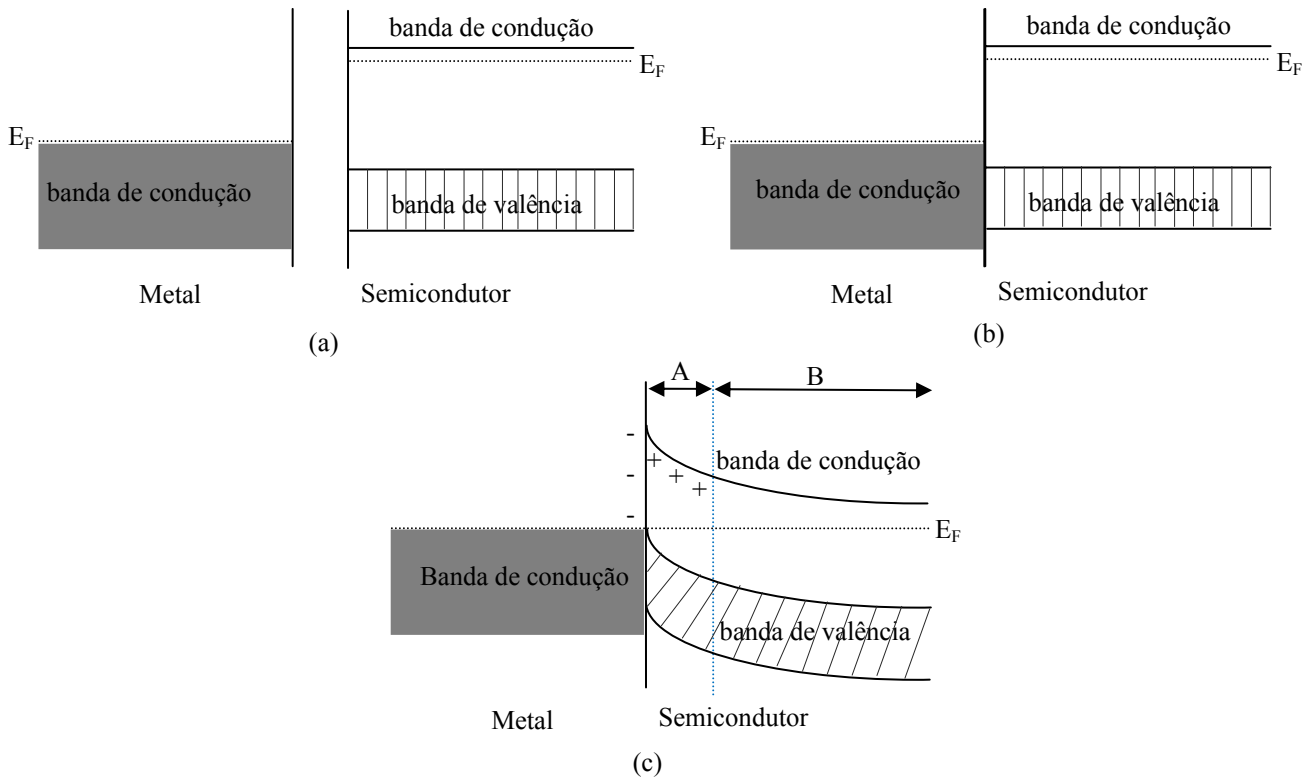


Figura 8 – Barreira Schottky entre um metal e um semicondutor tipo n : (a) separados; (b) logo depois de unidos; (c) depois de estabelecido o equilíbrio.

Como a densidade de elétrons no metal é grande, praticamente não ocorrem alterações na sua estrutura de bandas, mas do lado do semicondutor aparece uma distribuição espacial de cargas positivas devido à queda de densidade de elétrons. Assim, existe um campo elétrico na pequena região A da figura 8(c) que tem o sentido do semicondutor para o metal e uma

barreira de potencial que aparece devido à essa distribuição espacial de carga que é conhecida como Barreira Schottky, por ter sido analisada por Walter Schottky em 1938 [3].

Na barreira Schottky sem polarização, as correntes envolvidas podem ser separadas em duas espécies. A primeira são as correntes constituídas por elétrons ou buracos devido à ação do campo elétrico criado na junção pela distribuição de cargas que podem variar com a temperatura. Na região A existe maior número de buracos do que elétrons na banda de condução, e na região B ocorre o oposto. Daí, o campo elétrico criado pela junção do metal com o semicondutor, é quem acelera os buracos no sentido do metal e os elétrons no sentido da região B do semicondutor. A segunda são as correntes de recombinação de elétrons ou buracos que vencem a barreira de potencial a fim de chegar à outra região onde a probabilidade de recombinar é maior. Assim, o campo elétrico na junção do metal e semicondutor é para a direita, a corrente gerada pelos elétrons e buracos será para esquerda e a corrente de recombinação para a direita, e, no entanto, a corrente resultante é dada pela diferença entre as duas [3].

As correntes constituídas por elétrons ou buracos praticamente não sofrem influência da polarização do dispositivo, mas as correntes de recombinação dependem fortemente da barreira de potencial, que irá aumentar na polarização direta (contato positivo da bateria no metal e negativo no semicondutor) e diminuir na polarização reversa (contato positivo da bateria no semicondutor e negativo no metal). Com a polarização direta, quanto maior a tensão de polarização, menor será a barreira e maior a corrente resultante. Enquanto, que a polarização reversa a barreira aumenta e a corrente resultante é pequena, dando características de retificador ao dispositivo.

A curva característica $I \times V$ da barreira Schottky apresenta um comportamento semelhante a junção $p-n$, figura 9, dada pela equação 3, onde a diferença da junção $p-n$ com a barreira Schottky é a corrente reversa de saturação (I_0) e o fator de idealidade (m) [16, 17].

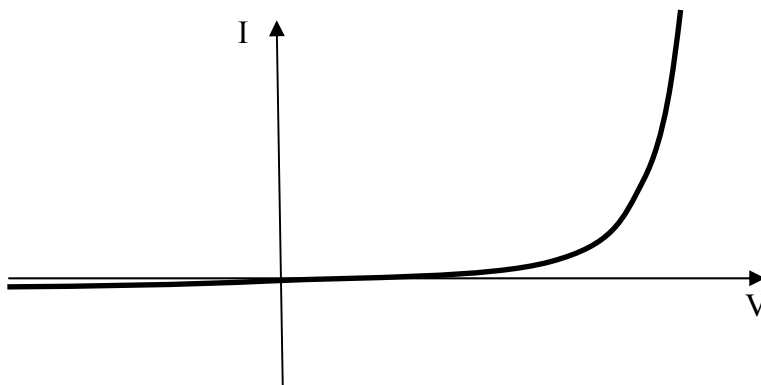


Figura 9 – Curva característica da barreira Schottky.

A corrente reversa de saturação e o fator de idealidade na junção pn e na barreira Schottky dependem dos processos de fabricação e dos materiais envolvidos. Por exemplo, células solares de diodos Schottky Au/CdTe apresentam um corrente reversa de saturação de $2,39 \times 10^{-8}$ A e um fator de idealidade de 1,85 (valor esperado é 2), enquanto que uma outra célula solar CdTe/CdS a corrente reversa de saturação é da ordem de 10^{-11} e 10^{-10} e o fator de idealidade em torno de 1,8. No caso das células solares de silício cristalino a corrente de saturação são da ordem de 10^{-8} até 10^{-13} A e o fator de idealidade são bem próximos de 1. O valor esperado para o fator de idealidade na barreira Schottky é 2 e na junção $p-n$ é 1 [18 - **Erro! Fonte de referência não encontrada.**].

2.2. Células solares

As células solares são dispositivos fotovoltaicos que transformam a luz solar (radiação eletromagnética) em energia elétrica. Esses dispositivos consistem em uma junção semicondutora $p-n$ ou na Barreira Schottky, que ao sofrer a incidência da luz, em seu interior estabelece uma barreira de energia potencial capaz de separar elétrons e buracos gerados pela absorção da luz que produz uma corrente elétrica [21, 22].

As células solares podem ser construídas com diferentes tipos de materiais semicondutores. Os mais utilizados são o silício (Si), o arseneto de gálio (GaAs), o disseleneto de cobre e índio (CuInSe_2) e o telureto de cádmio (CdTe).

Uma propriedade fundamental para as células fotovoltaicas é a possibilidade de fótons, na faixa do visível e com energia suficiente, excitar os elétrons à banda de condução. Mas para garantir o funcionamento da célula é necessária uma estrutura apropriada, em que os elétrons excitados possam ser coletados, gerando uma corrente útil [15].

Através da junção $p-n$, figura 10, se dá uma difusão de elétrons do lado n para p ; esse deslocamento estabelece uma redução de elétrons do lado n , tornando-o positivo, e um acúmulo de elétrons do lado p , tornando-o negativo. Assim, o campo elétrico na junção estabelece uma barreira de energia potencial capaz de impedir a passagem de elétrons livres atingindo a situação de equilíbrio dinâmico, como já foi descrito anteriormente na secção de Junção $p-n$.

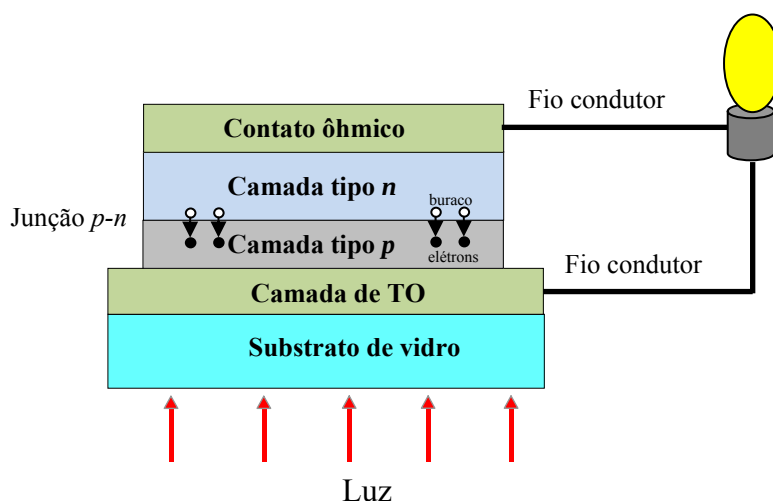


Figura 10 – Ilustração de uma célula Fotovoltaica da junção $p-n$.

Na incidência de radiação eletromagnética em forma de luz na célula solar, cada fóton absorvido com energia suficiente forma um elétron e um buraco, como também já foi discutido na secção teoria dos semicondutores. Nestas condições, os portadores gerados pela luz estabelecem um campo elétrico com sentido oposto ao campo elétrico produzido pelos doadores e aceitadores ionizados da junção. O aparecimento de uma diferença de potencial entre os dois lados de uma junção iluminada é chamado de efeito fotovoltaico e pode fornecer energia a um circuito externo [11].

Numa célula solar de barreira Schottky, figura 11, a luz incidente deve atravessar o filme do metal ou do semiconductor para atingir a junção. No caso em que a luz incide no filme do semiconductor tem-se que ocorrem reflexões dentro deste, onde uma porcentagem de energia volta para o meio de onde veio, uma porcentagem é absorvida no filme e outra transmitida para dentro do filme de metal.

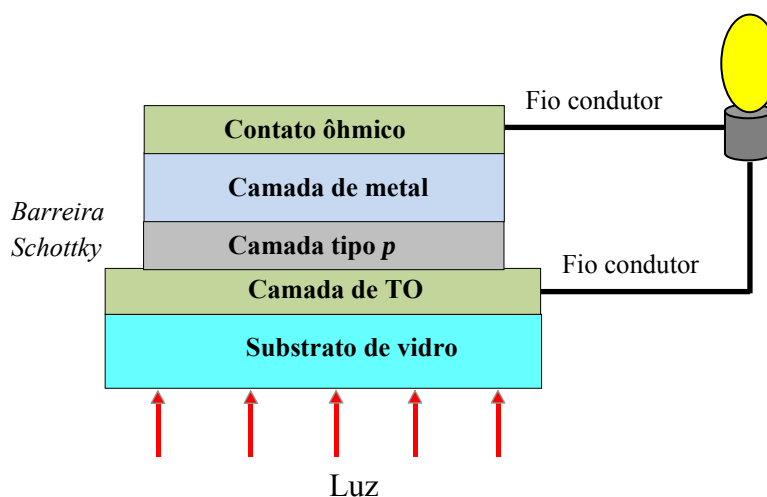


Figura 11 – Ilustração de uma célula Fotovoltaica da barreira Schottky.

Na incidência de luz, a corrente constituída por elétrons ou buracos será acrescentada de uma corrente gerada pela luz, devido ao grande número de pares elétrons-buraco gerados, que são arrastados pelo campo elétrico da junção, no mesmo sentido. A partir da figura 12, pode discutir as características entre corrente-tensão elétrica da célula e compreender os processos físicos envolvidos na conversão de energia solar em energia elétrica.

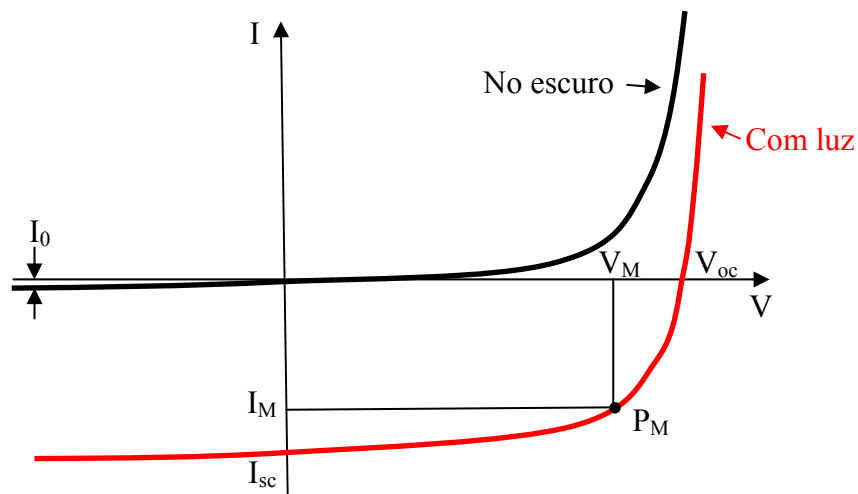


Figura 12 – Variação típica da corrente (I) em função da voltagem (V) para uma célula solar no escuro e sob iluminação.

A célula solar é caracterizada por meio de uma curva $I \times V$ que a partir dela é possível obter os principais parâmetros para determinar a qualidade e desempenho [21].

Os principais índices dos parâmetros funcionais específicos e característicos de cada célula fotovoltaica são descritos a seguir:

- I_{sc} – Corrente de curto-circuito: é a corrente máxima que circula por uma célula sob a incidência de luz, quando seus terminais estão na condição de curto-circuito, tensão nula ($V=0$ Volts). Neste caso, corresponde a uma resistência de carga igual a zero ($R_L=0\Omega$). Os efeitos de temperatura e distribuição uniforme do espectro da radiação solar, podem alterar esse valor.
- I_0 – Corrente reversa de saturação da junção do diodo;
- V_{oc} – Tensão de circuito-aberto: é a tensão máxima produzida entre os terminais de uma célula sob a incidência de iluminação, quando seus terminais estão em aberto e a corrente que circula por ela é nula ($I=0A$), o que corresponde a uma resistência infinita ($R_L=\infty\Omega$). Essa variável é dependente da temperatura da célula.
- P_M – Ponto de potência máxima: é o ponto da curva $I \times V$ em que o produto entre a tensão e a corrente apresenta o valor máximo, assim, é o ponto de operação da célula de maior eficiência. É obtido ao variar a resistência da carga

entre os valores de zero (curto-circuito) a infinito (circuito-aberto) entre os pontos de corrente e tensão.

- V_M – é a tensão no ponto em que a potência é máxima ou a tensão máxima de operação produzida pela célula.
- I_M – é a corrente produzida no ponto de potência máxima ou corrente máxima de operação produzida pela célula.

A figura 13 traz a esquematização do circuito equivalente elétrico real de uma célula fotovoltaica, conforme o modelo proposto por *Green* [1]. Pode-se simplificar a célula solar em uma associação em paralelo de um diodo semicondutor com um gerador de corrente. O diodo semicondutor representa a junção *p-n* ou a barreira Schottky que é nosso caso.

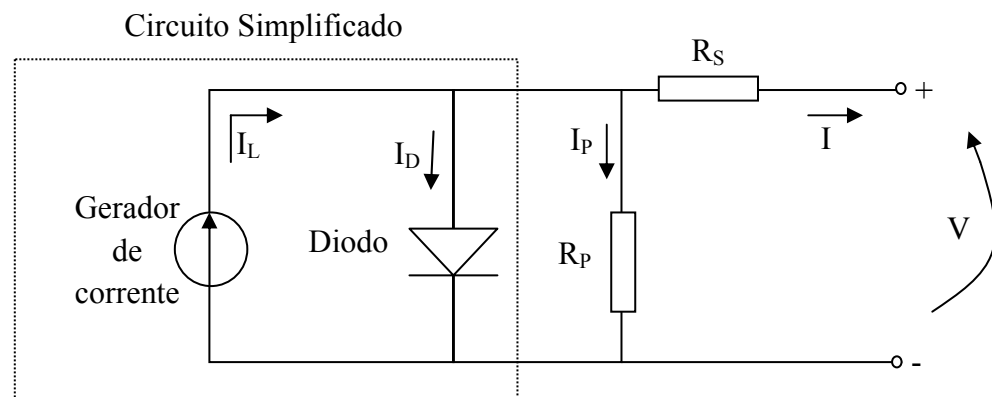


Figura 13 - Circuito elétrico equivalente simplificado e real de uma célula fotovoltaica.

Cada um dos termos do circuito elétrico simplificado ou real da célula solar representa uma componente:

- I_L – é a corrente elétrica gerada pelos fótons, devido a incidência de luz, o que denominamos de gerador de corrente. No escuro, a corrente é nula ($I_L=0$), ou seja, é proporcional ao índice de radiação solar incidente.
- I_D – é a corrente que circula no diodo. Essa depende da tensão entre os terminais da célula fotovoltaica e de sua temperatura;
- I_P – representa as correntes de fuga. As correntes de fuga são compostas pelas correntes que circulam pelas bordas da célula e pelas correntes decorrentes de microfissuras e imperfeições do material;
- R_P – é a resistência associada aos processos de fabricação que causa as correntes de fuga na superfície das bordas da célula, micro-defeitos do cristal que ocasionam curto circuitos, etc.;

- R_S – é a resistência efetiva da célula, composta pelo efeito de resistência elétrica do semicondutor, pela resistência de contato entre o semicondutor e a metalização da célula e pela própria resistência da metalização;
- I – é a corrente de saída da célula solar (função da tensão);
- V – é a tensão de saída da célula solar.

A corrente produzida pelo gerador de corrente (I_L), é diretamente proporcional à radiação solar incidente. O resistor em série (R_S) e em paralelo (R_P) representa as quedas de tensão e correntes parasitárias impostas pela estrutura física e materiais empregados na construção das células.

A potência de saída é obtida pela relação entre tensão e corrente. A potência máxima é pela derivada da potência pela tensão.

$$P = V \cdot I \quad (4)$$

$$P_M = V_M \cdot I_M = \frac{dP}{dV} \quad (5)$$

A eficiência de conversão energética é dada pelo rendimento, representada pela n .

$$n = \frac{P_M}{a \cdot G} \quad 4)$$

onde,

- n – é o rendimento da célula fotovoltaica;
- a – é a área da célula fotovoltaica (m^2) que incide radiação;
- G - radiação solar incidente pela unidade de superfície (W/m^2).

As células solares podem ser associadas em paralelo, série e mistas. Uma ligação em paralelo proporciona o aumento da corrente ($I_{Módulo} = I_{Célula} \times \text{número de células em paralelo}$) e uma ligação em série proporciona o aumento da tensão ($V_{Módulo} = V_{Célula} \times \text{número de células em série}$).

A energia gerada pode ser armazenada em baterias. Para carregar eletricamente de forma conveniente é necessário que sejam formados módulos fotovoltaicos, interligados. A interligação de vários módulos em série e em paralelo, proporciona uma maior potência ao sistema.

As curvas características de um módulo fotovoltaico são semelhantes à de uma única célula, variando somente os índices de corrente e tensão, que são função do número de células associadas em série e/ou em paralelo.

A radiação solar incidente numa célula solar desencadeia o fenômeno do efeito fotoelétrico, mas apenas uma pequena parcela de radiação incidente é transformada em energia elétrica. A figura 14, ilustra os índices percentuais de energia [1].

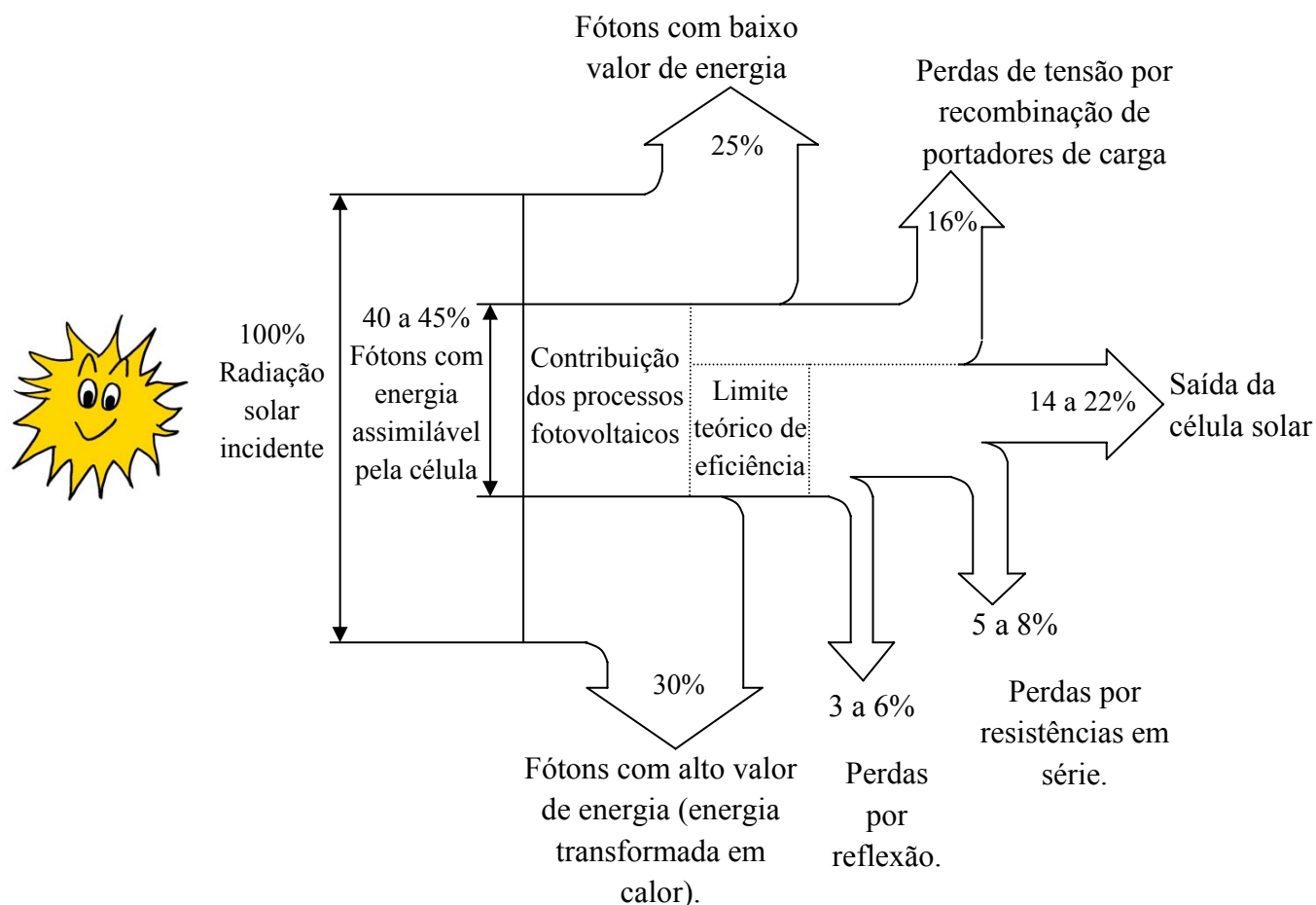


Figura 14 - Ilustração dos índices percentuais de energia recebida e assimilada pela célula solar.

Da relação de 100% da radiação solar incidente sobre uma célula fotovoltaica, parcelas de energias são dispersas no processo: aproximadamente 25% dessa radiação que atravessa o material da célula fotovoltaica não é absorvida pela mesma, pois os fótons não possuem energia suficiente para transferência dos elétrons da banda de valência para a banda de condução como, por exemplo, a radiação solar com comprimento de onda na faixa da luz infravermelha. Outros cerca de 30% da radiação apresentam fótons com energia muito

grande, gerando portadores que iriam gerar fônons antes de serem coletados, e dessa forma esta energia é transformada em calor.

O percentual de radiação que realmente é aproveitado, gerando pares elétrons-buraco que irão produzir corrente elétrica, varia na faixa de 40 a 45%. Mas deste percentual, cerca de 16% são perdidos por recombinação dos pares elétrons-buraco no material, enquanto que 5 a 8% são perdidos nos contatos elétricos. Um valor de 3 a 6% é perdido pelos efeitos de reflexões nas diversas interfaces e apenas 14 a 22% são transformados em energia elétrica.

2.2.1. Células solares de CdTe

As células solares de filmes finos de CdTe são as mais recentes competidoras das células de silício amorfo e policristalino no mercado fotovoltaico para a geração de energia elétrica. Assim como no caso do silício amorfo, os custos de produção de CdTe são atrativamente baixos para a produção em grande escala e esta tecnologia tem ótimas chances de despontar como um sério competidor no mercado fotovoltaico para a geração de energia elétrica [6, 23, 24, 25].

O Telureto de Cádmio (CdTe) é um material ideal às condições de conversão da energia luminosa em energia elétrica, uma vez que possui um *Bandgap* na faixa de 1,45eV, característica essa que está muito próxima ao valor ideal para a máxima eficiência teórica de conversão energética, e um elevado índice de absorção à radiação solar [1, **Erro! Fonte de referência não encontrada.**].

As células fotovoltaicas de CdTe/CdS, figura 15, são do tipo heterojunção, onde o CdTe é o semiconductor tipo p e o CdS é o semiconductor tipo n, com luz incidente no material de mais alta banda proibida, que neste caso é o CdS-*n*. A heterojunção CdS/CdTe é um dispositivo estável para conversão fotovoltaica de energia solar [21, 23].

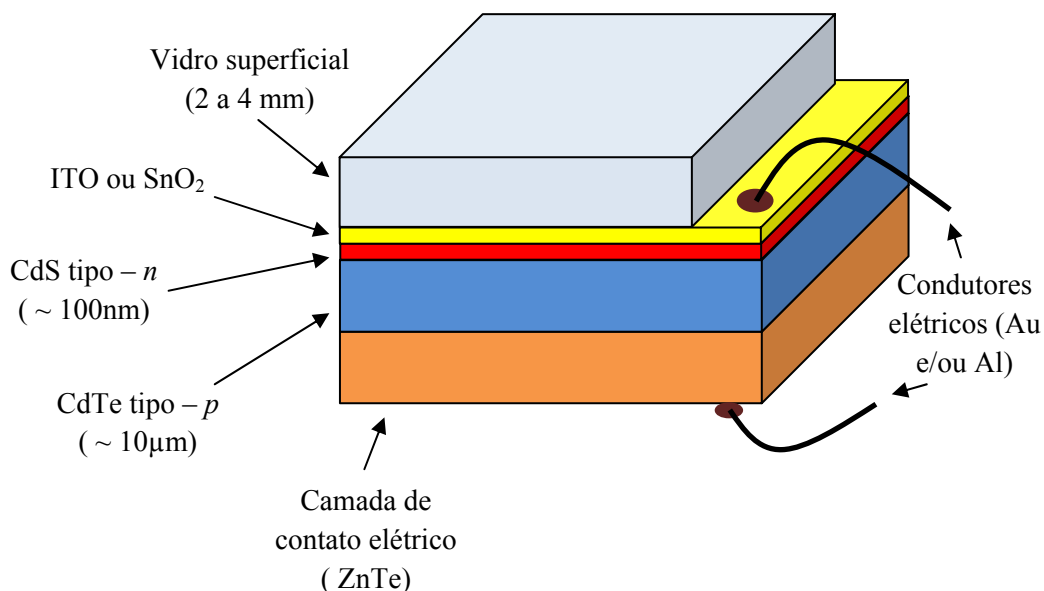


Figura 15 – Ilustração de uma célula Fotovoltaica de Telureto de Cádmio (CdTe).

A formação de cada um dos elementos constituintes da célula fotovoltaica tem uma função:

- Vidro – é utilizada uma lamina de vidro comum com as características de ser resistente mecanicamente, transparente e barato. Este é revestido com um óxido condutor transparente, geralmente é o óxido de estanho (SnO_2) ou o óxido de estanho e índio (ITO - *Indium Tin Oxide*). O óxido age como contato dianteiro do dispositivo fotovoltaico e serve também de camada anti-reflexiva sobre a área de absorção à radiação solar.
- Sulfeto de Cádmio (CdS) – é um material policristalino e apresenta uma espessura típica de 100 nm. Além de ser um elemento da formação da junção *p-n*, serve também como camada anti-reflexiva sobre a área da absorção da radiação solar. É transparente ao comprimento de onda na faixa de 515 nm e abaixo desse valor a luz passa completamente à camada de CdTe.
- Telureto de Cádmio (CdTe) – é um material policristalino e tem espessura típica de 10 μm . Tem elevado coeficiente de absorção à radiação solar, pois seu *bandgap* está na faixa de 1,5 eV. É dopado em menor índice (em relação ao CdS), portanto a região de depleção está em maior parte dentro da camada CdTe, que é a região ativa da célula onde ocorre a geração dos portadores de carga.
- Contato traseiro – geralmente é de ouro (Au), alumínio (Al) e cobre (Cu). O material CdTe tipo *p* tem geralmente elevado valor de resistividade e tendência à formação de uma Barreira Schottky. Para minimizar esse efeito, é adicionada uma camada de Telureto de Zinco (ZnTe) entre o CdTe e o respectivo contato elétrico da célula, tornando o material com propriedades intrínsecas.

Células fotovoltaicas a base de CdTe apresentam tipicamente algumas camadas de material, depositadas sobre vidro policristalino, utilizando pequenas quantidades de material semiconductor e conseqüentemente um menor custo. Elas apresentam um alto índice de absorção à energia solar e sua eficiência de conversão energética alcança a faixa de 7 a 10% e em ambiente laboratorial chegou a 16,5% em 2001, bem abaixo do limite teórico de 29,7%. O recorde de eficiência em laboratório atualmente é de 19,9% que têm se mantido à frente das células de CdTe [1, 16, 23, 26].

Na tabela 1 são mostrados os principais fatos envolvendo as células de CdTe ao longo de quase quarenta anos. Nos últimos 15 anos houve um incremento de apenas 0,7% na eficiência das células de CdTe, o que sugere que novos materiais e/ou procedimentos devam

ser experimentados para se buscar uma maior aproximação em relação ao limite teórico de eficiência para o CdTe [26**Erro! Fonte de referência não encontrada.**].

ANO	REALIZAÇÃO	RESPONSÁVEIS
1966	Estrutura $p\text{-Cu}_{2-x}\text{Te}/n\text{-CdTe}/n\text{-CdTe}$, com filmes evaporados. $n=6\%$	CUSANO - GE
1969	Estrutura $\text{SnO}_2/n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ pela primeira vez. $n=2\%$	ADIROVICH et al.
1972	Estrutura $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$. $n=6\%$	BONNET e RABENHORST
1980	Uso da técnica CSS e presença de O_2 na deposição dos filmes de CdS e CdTe. $n=8,9\%$, $V_{oc} = 710,0 \text{ mV}$, $J_{sc} = 16,50 \text{ mA.cm}^{-2}$, $FF = 58,0\%$.	TYAN - Kodak
1987	Introdução do tratamento com CdCl_2 dos filmes de CdTe. $n=10,7\%$, $V_{oc} = 774,0 \text{ mV}$, $J_{sc} = 21,60 \text{ mA.cm}^{-2}$, $FF = 64,0\%$, área = 2 mm^2 .	MEYERS et al. - Ametek
1992	Melhoria no processo de deposição por CBD do CdS. $n=14,6\%$, $V_{oc} = 849,6 \text{ mV}$, $J_{sc} = 24,41 \text{ mA.cm}^{-2}$, $FF = 70,3\%$, área = $1,08 \text{ cm}^2$.	CHU et al. - Univ. South Florida
1993	Deposição de camada anti-refletora de MgF_2 no lado oposto do substrato de vidro. $n=15,8\%$, $V_{oc} = 842,9 \text{ mV}$, $J_{sc} = 25,09 \text{ mA.cm}^{-2}$, $FF = 74,48\%$, área = $1,05 \text{ cm}^2$.	BRITT e FERKIDES - Univ. South Florida
1997	$n=16\%$, $V_{oc} = 840,3 \text{ mV}$, $J_{sc} = 26,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, $FF = 73,1\%$, área = $1,00 \text{ cm}^2$.	ARAMOTO et al. - Matsushita
2001	Uso de bicamada como contato transparente e condutor ($\text{Cd}_2\text{SnO}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$). $n=16,5\%$, $V_{oc} = 845,0 \text{ mV}$, $J_{sc} = 25,88 \text{ mA.cm}^{-2}$, $FF = 75,51\%$ e área = $1,03 \text{ cm}^2$.	WU et al. - NREL

Tabela 1 - Resumo histórico das células de CdTe. Os símbolos n , V_{oc} , J_{sc} , FF são respectivamente rendimento, tensão de circuito aberto, densidade de corrente de curto circuito e fator de forma ou fator de preenchimento ($FF = \text{Potência máxima da célula solar} / V_{oc} \cdot I_{sc}$).

A configuração da célula que detém o recorde de eficiência é mostrado na figura 16 [26].

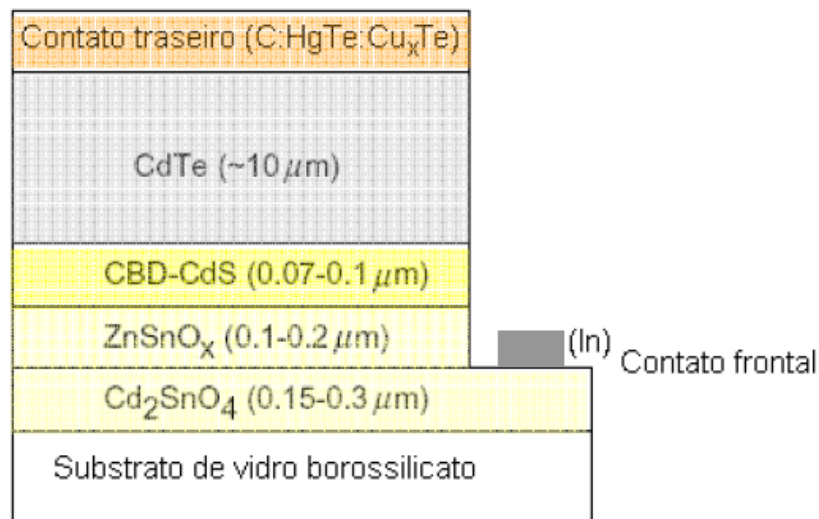


Figura 16 – Estrutura de dispositivo CTO/ZTO/CdS/CdTe [26]

Os módulos comerciais apresentam uma configuração similar, composta de substrato/contato frontal/CdS/CdTe/ contato traseiro, figura 17.

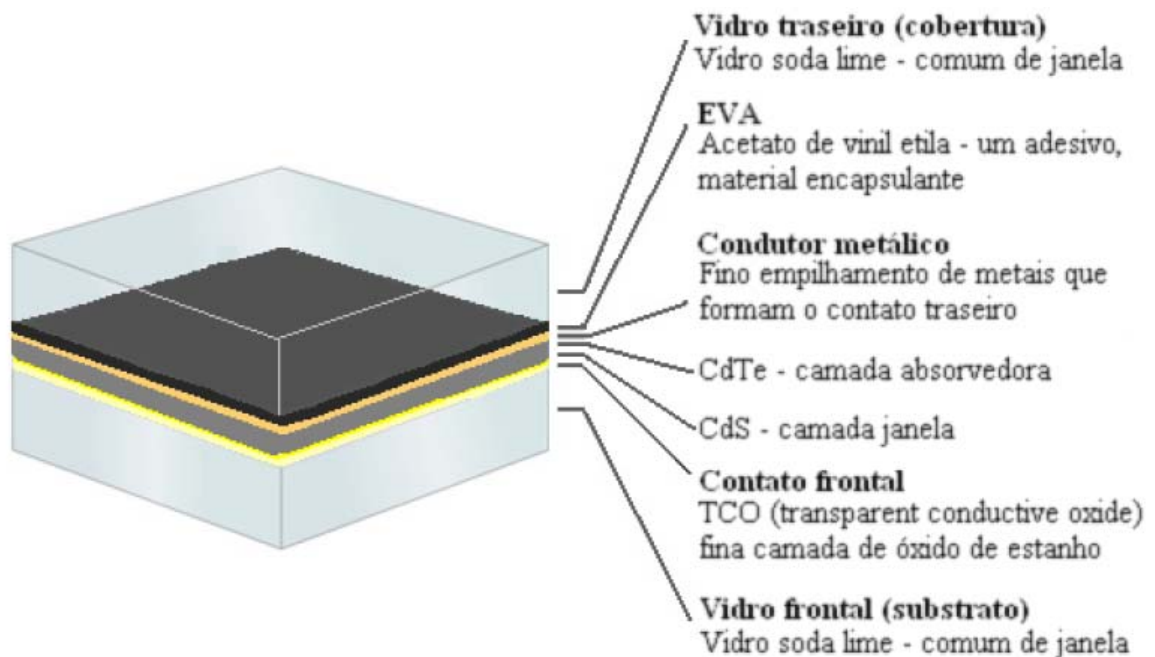


Figura 17 – Configuração de módulo completo de CdTe [26]

A construção desta célula envolveu a construção de um sistema de deposição de CdS e de CdTe, tratado a vapor de cloreto de cádmio (CdCl_2). As faixas de temperaturas geralmente utilizadas para o recozimento com CdCl_2 estão nas faixas de $400\text{-}500^\circ\text{C}$ para os filmes de CdS e $360\text{-}420^\circ\text{C}$ para os filmes de CdTe, enquanto que tratamentos térmicos sem CdCl_2 , para

apresentarem resultados próximos aos com CdCl₂, devem ser realizados na faixa de 500-600°C.

Nestes casos, há uma diminuição significativa dos pontos de fusão do CdS e do CdTe com a adição de CdCl₂. Isto sugere um aumento da mobilidade das espécies presentes. Assim, é esperado que os processos de recuperação, recristalização e crescimento de grão dos filmes ocorram em menores temperaturas na presença de CdCl₂. Devido a este efeito de diminuição do ponto de fusão, o CdCl₂ é chamado de agente fluxante ou fundente.

O aumento de eficiência da célula devido a esse tratamento pode ser explicado pelos seguintes fatos:

- Conversão do CdTe tipo *n* para *p*, para filmes depositados em baixas temperaturas (DUROSE et al., 1999), o que pode ser explicado pelo aparecimento de complexos aceitadores do tipo V_{Cd}-Cl, os quais têm nível de energia mais raso do que os defeitos nativos do tipo V_{Cd}.
- Diminuição da resistividade de ~10⁴-10⁵ Ωcm para até 10² Ωcm (ROMEO et al., 2000).
- Recuperação, recristalização e crescimento de grão de CdTe e CdS. Além da maior mobilidade, a presença de CdCl₂ resulta em um aumento das pressões de vapor de Cd e Te₂ (CdTe) e S₂ (CdS), através da sublimação dos grãos menores, o que auxilia o processo de recristalização e crescimento de grãos (ROMEO et al., 2004), conforme a reação:



CAPÍTULO 3 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E METODOLOGIA

3.1. Técnicas de Crescimento

Muitas vezes é necessária a obtenção de finas camadas semicondutoras, com espessura controlada e quase sempre inferior a alguns microns. Nesse caso, para estudo de fenômenos superficiais ou interfaciais ou ainda para aplicação em dispositivos, as técnicas chamadas epitaxiais são as mais utilizadas para a grande maioria dos materiais.

Devido à grande aplicação das camadas epitaxiais na obtenção de dispositivos, foram desenvolvidas diversas técnicas de crescimento epitaxial, tais como a Epitaxia da Fase Líquida (Liquid Phase Epitaxy – LPE), a Epitaxia por Feixe Molecular (Molecular Beam Epitaxy – MBE), a Epitaxia de Paredes Quentes (Hot Wall Epitaxy – HWE), deposição por vapores organo-metálicos (Metalorganic Chemical Vapor Deposition - MOCVD), a epitaxia da fase vapor (Vapor phase epitaxy – VPE) e epitaxia por feixe químico (Chemical beam epitaxy – CBE) entre outras [27].

Entretanto, serão discutidas apenas duas técnicas que serão utilizadas na parte experimental deste trabalho: a Epitaxia de Paredes Quentes (HWE), uma técnica simples de crescimento epitaxial próximo do equilíbrio termodinâmico que fornece filme de boa qualidade com baixo custo e sem desperdício de material e a técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE) que pode ser considerada como uma das mais importantes para a obtenção de filmes finos, heteroestruturas e nanoestruturas nos dias atuais, permitindo a obtenção de filmes de excelente qualidade, além de permitir o acompanhamento do crescimento através de diversas técnicas de caracterização.

3.1.1. Epitaxia por paredes quentes (HWE)

Na década de 70, R. F. Bis e colaboradores desenvolveram uma técnica de crescimento denominada epitaxia de paredes quentes (Hot Wall Epitaxy – HWE). Nesta técnica de evaporação introduziu um tubo de quartzo com paredes aquecidas ligando a fonte ao substrato, figura 18, o que proporcionou crescimentos mais próximos das condições de equilíbrio termodinâmico, pois diminuíram a diferença de temperatura entre a fonte e o substrato e a produção de feixes moleculares tornaram-se altamente convergentes, uma vez que a temperatura do tubo é mantida igual ou muito próxima a da fonte, onde as moléculas confinadas são forçadas a colidirem com as paredes do tubo atingindo um equilíbrio térmico antes de colidir com o substrato. Dessa maneira, a técnica evita alguns tipos de problemas como: crescimento sob condições extremas de não equilíbrio térmico, grande diferença de temperatura entre a fonte e o substrato e feixes moleculares altamente divergentes, com apenas uma pequena fração das moléculas evaporadas atingindo o substrato [27 - 29].

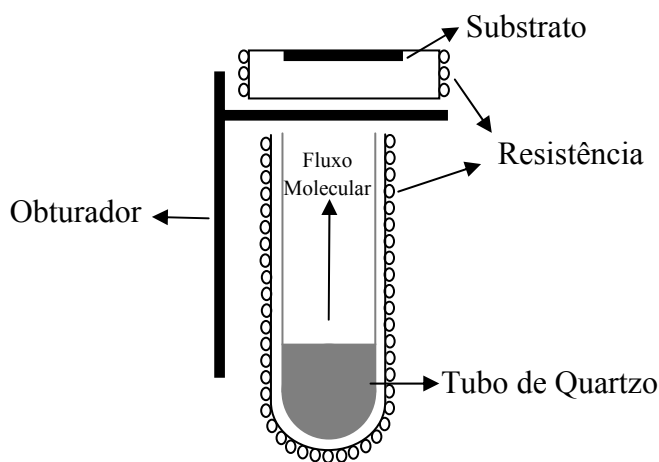


Figura 18 – Fornos utilizados num sistema de crescimento HWE.

A técnica HWE consiste na formação de filmes epitaxiais que ocorre dentro de uma câmara em alto vácuo (10^{-3} a 10^{-7} Torr) a partir de uma fonte única, ilustrado na figura 19. A atmosfera controlada diminui o número de partículas estranhas no ambiente, evitando contaminações e preserva as características do feixe molecular, evitando perdas de calor por condução ou convecção [28, 30].

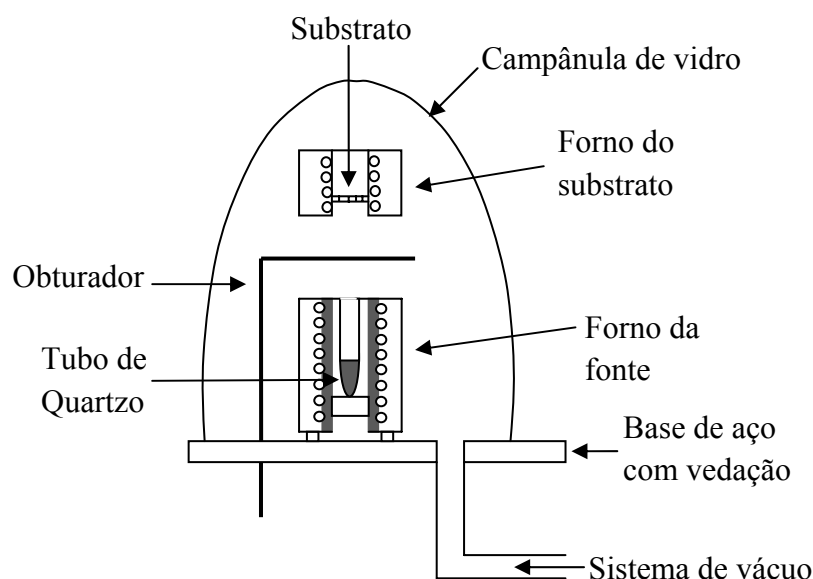


Figura 19 – Esboço do sistema de crescimento HWE.

Essa técnica permite somente o uso de materiais que evaporam congruentemente, como é o caso do CdTe, PbTe e SnTe. Um composto como, por exemplo, CdTe, ao ser aquecido deve produzir moléculas de CdTe, ou pelo menos, vapor de átomos Cd e Te separados, mas em quantidades que mantenham o equilíbrio estequiométrico e voltem a formar a molécula CdTe sobre o substrato [5, 27].

O fluxo molecular produzido pela evaporação de compostos no forno da fonte é conduzido ao forno do substrato. Como os fornos são independentes, as temperaturas da fonte e do substrato podem ser controladas separadamente. O sistema, utilizado neste trabalho foi totalmente desenvolvido da Universidade Federal de Viçosa (UFV). É montado em uma evaporadora EDWARDS AUTO306, figura 20, e utiliza as temperaturas de crescimento entre 150°C e 350°C para o substrato e entre 400°C e 550°C na fonte. A presença do obturador entre os fornos permite o controle sobre o início e o término do crescimento.



Figura 20 - Fotografia da evaporadora EDWARDS AUTO306.

Após o crescimento, a amostra que se obtém é um filme circular num substrato retangular, como mostra na figura 21.

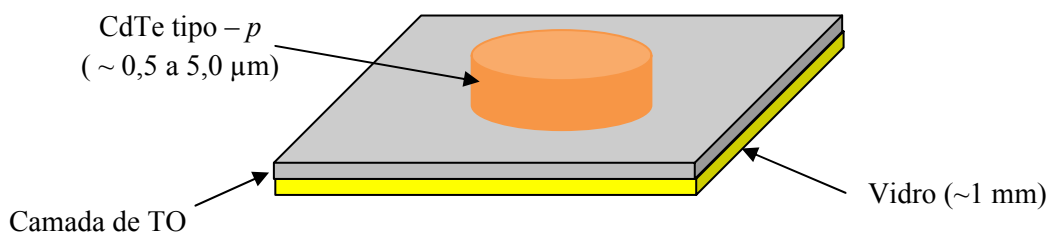


Figura 21 – Ilustração da amostra obtida através do sistema HWE.

As principais vantagens desta técnica são a facilidade de implementação, o baixo custo, a facilidade de operação, a boa qualidade das camadas crescidas, taxas de crescimento relativamente altas e um bom controle de espessura dos filmes evaporados. Entretanto, não permite variar a concentração de dopantes durante o crescimento e a principal desvantagem, o fato de poder ser aplicada apenas para elementos ou compostos que evaporam congruentemente tais como CdTe, PbTe e SnTe.

3.1.2. Epitaxia por feixe molecular (MBE)

Desde a década de 60, são publicados trabalhos sobre o conceito de crescimento epitaxial por feixe molecular (MBE) para a obtenção de filmes monocristalinos. A partir daí, esta tecnologia teve grandes estímulos com a demanda de setores emergentes de dispositivos optoeletrônicos por estruturas epitaxiais com espessuras cada vez menores e de alta qualidade, aliado à crescente disponibilidade comercial de equipamentos de ultra-alto vácuo e modernas técnicas de análise de superfícies [27].

O processo de crescimento por MBE ocorre em ambiente de ultra-alto vácuo. A pressão na câmara de crescimento deve estar abaixo de 10^{-7} Torr, o que permite o crescimento de filmes de excelente qualidade.

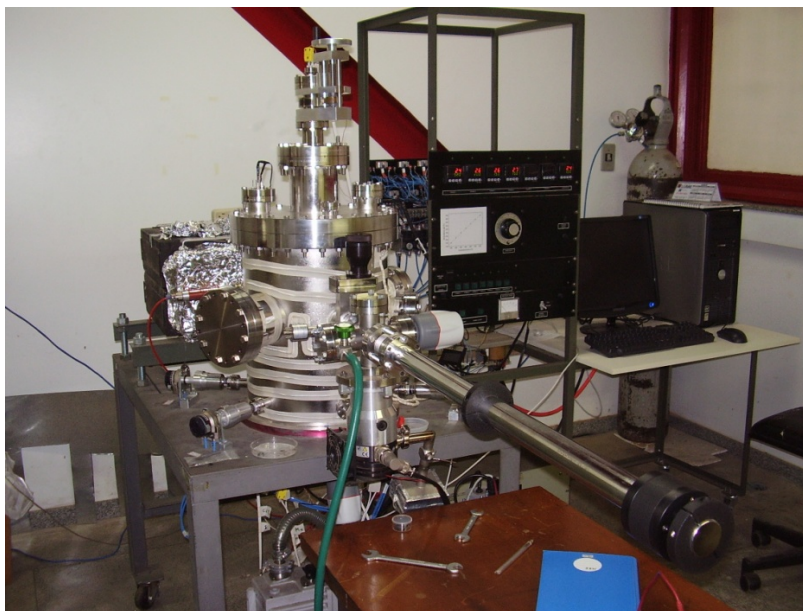


Figura 22 – Fotografia do sistema MBE do Departamento de Física da UFV.

As figuras 22 e 23, mostram respectivamente a fotografia e o esquema do sistema de MBE que foi construído no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa. Essa técnica possui um alto grau de reprodutibilidade e controle em escala atômica do material depositado [31].

Um elemento extremamente importante neste sistema é a célula de efusão, onde ocorre a formação de feixe de vapor por evaporação. Os feixes provenientes das células incidem no substrato e podem ser interrompidos no instante desejado, por meio de obturadores que se

encontram diante de cada célula, e assim é possível ter um rigoroso controle do filme em crescimento.

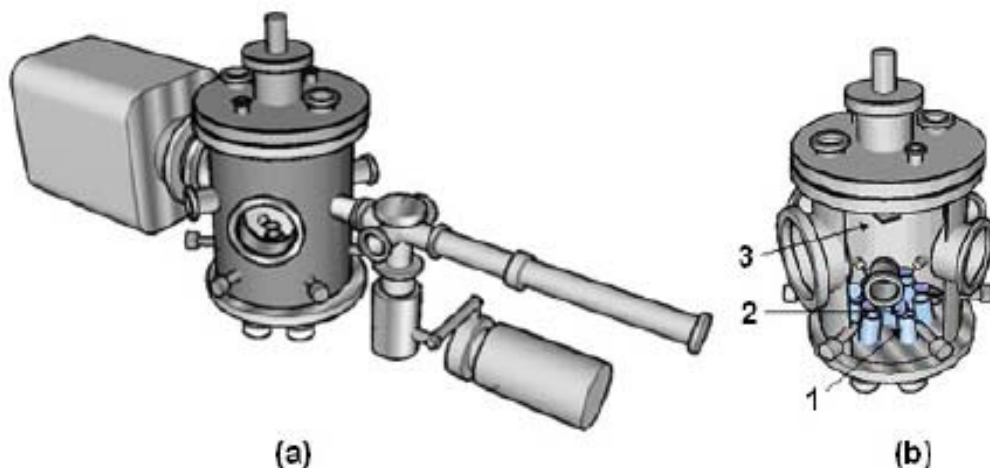


Figura 23 – (a) Ilustração da parte externa do sistema MBE; (b) Câmara de ultra-alto vácuo onde ocorre o crescimento com alguns de seus componentes (1) célula de efusão (célula de Knudsen), (2) obturadores e (3) porta substrato.

As temperaturas de cada célula de efusão e do substrato devem ser escolhidas convenientemente para obter o filme epitaxial com as características desejadas. No caso da célula de efusão, a temperatura escolhida tem que exercer uma pressão de vapor do material suficiente para gerar um feixe molecular de modo que sejam interceptados na superfície do substrato [27, 31].

Uma característica importante de MBE é a baixa taxa de crescimento, tipicamente de 0,3 a 1 $\mu\text{m/h}$, dependendo do tipo de substrato e da temperatura deste. Essa taxa de crescimento deve ser baixa o suficiente para que o fenômeno de migração superficial possa ocorrer, uma vez que tal fenômeno é imprescindível na formação de um filme cristalino. Os obturadores respondem em intervalos de tempo menores que um segundo, pois são eletromecânicos e controlados por computador. Desta forma, é possível controlar o fluxo de material sobre o substrato; pois a camada epitaxial pode ser monitorada em nível de monocamadas atômicas na direção de crescimento.

Outra vantagem do MBE é a geometria da câmara de ultra-alto vácuo (distância e disposição relativa entre substrato e célula de efusão), pois existe a possibilidade de utilização de instrumentos analíticos *in situ*. Pode-se utilizar um sistema de controle e estudo do crescimento camada por camada atômica composto por um canhão de elétrons com energia da ordem de 5 a 30keV e uma tela de fósforo, que compõem o sistema de difração de elétrons refletidos com alta energia ou RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*) [27].

3.2. Técnicas de Caracterização

Os instrumentos que existem atualmente no laboratório de Física da Universidade Federal de Viçosa, utilizados no projeto, para realizar estas medidas são o perfilômetro de ponteira, o microscópio de força atômica (AFM) e o sistema Keithley para a medida da curva IxV.

A técnica de perfilometria foi utilizada com o propósito de determinar a espessura dos filmes tanto do HWE quanto do MBE, assim como a rugosidade da superfície dos filmes de CdTe e da camada de TO.

A técnica de AFM foi utilizada para determinar a morfologia da superfície das amostras de CdTe.

A técnica de difração de raio-X foi utilizada para medir a qualidade cristalina e orientação cristalográfica dos filmes obtidos.

3.2.1. Perfilometria

A técnica de Perfilometria é usada na análise de superfície de uma dada amostra. Através do contato e do movimento de uma ponta sobre a superfície da amostra é capaz de gerar um perfil de altura.

Um parâmetro de interesse é a espessura de filmes finos e também a rugosidade. Para a análise dos dados, deve-se levar em consideração a influência do instrumento e do ambiente sobre as medidas.

A figura 24 mostra o perfilômetro utilizado neste trabalho.

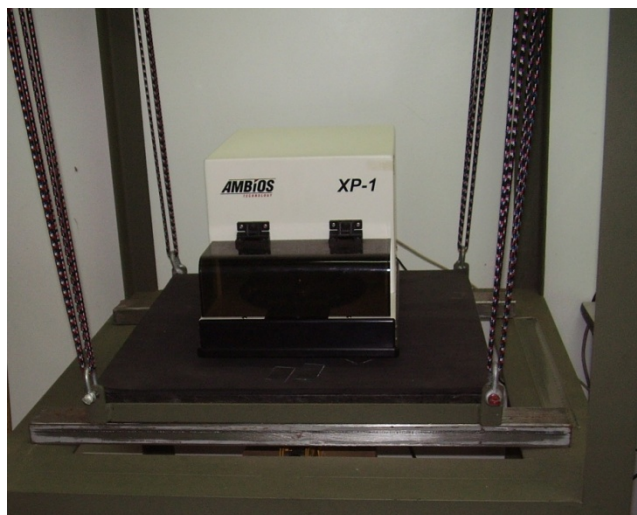


Figura 24 - Fotografia do perfilômetro do Laboratório de Física da Universidade Federal de Viçosa que foi utilizado na varredura.

Os principais componentes do perfilômetro podem ser vistos na figura 25, e eles são: a sonda (ponta), uma mesa, um sistema de controle e um computador de controle.

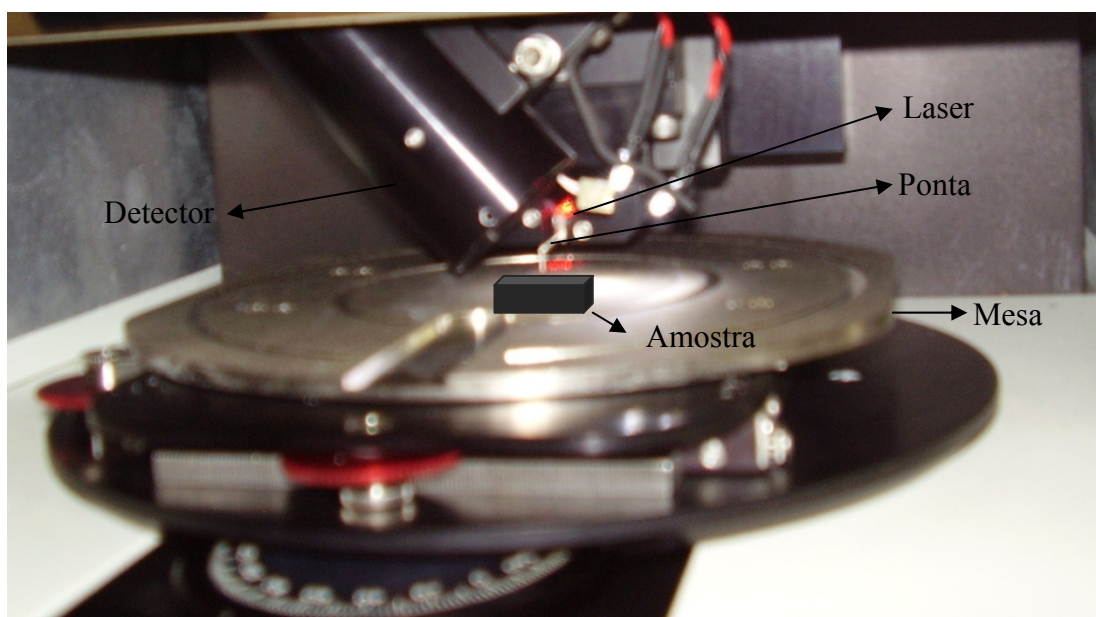


Figura 25 - Componentes de um perfilômetro.

A ponta do perfilômetro depende do equipamento disponível. Pode mover-se sobre a amostra ou permanecer fixa, uma vez que é o componente que entra em contato com a amostra. A ponta tem um papel muito importante, pois a sua geometria, juntamente com o nível de vibração com a superfície quando já estabelecido o contato é que define a resolução da medida. Caso a amostra seja muito lisa, o diâmetro da ponta será fator determinante na

resolução. Em contrapartida, quando a amostra é bastante rugosa a resolução depende da sua geometria.

A mesa é o local onde a amostra é colocada para realizar as medidas, assim como a ponta pode ser fixa ou estar conectada a um motor, permitindo o seu movimento.

O laser juntamente com o detector é utilizado para medir a deflexão da ponta. O feixe de laser incide nas costas da ponta e é refletido para um detector. Quando há alguma movimentação da alavanca ocorre um deslocamento do laser sobre a face do detector. Assim, cada parte do detector recebe uma determinada quantidade de luz que é transformada em corrente elétrica e ao se medir as diferenças de corrente, em uma dada configuração, obtém-se informação sobre o quanto a ponta foi defletida.

Um computador envia os parâmetros desejados ao sistema de controle, que garante as condições para o processo de varredura. A figura 26 mostra a fotografia do perfilômetro do laboratório de Física da Universidade Federal de Viçosa em funcionamento.

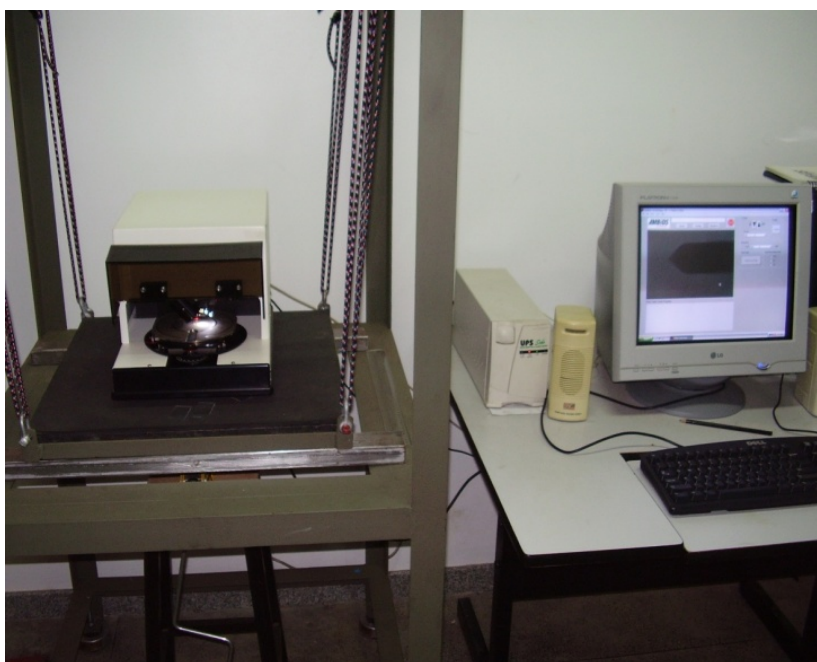


Figura 26 - fotografia do perfilômetro do laboratório de Física.

O equipamento de perfilometria utilizado para realizar as medidas foi o perfilômetro “Ambios Technology XP Stylus Profiler”, XP-1, que apresenta um “software” que possibilita o controle de alguns parâmetros, como por exemplo, a força de contato entre a ponta e a amostra, a velocidade de varredura e a distância horizontal a ser percorrida pela ponta sobre a amostra, no caso de nosso equipamento. Este também permite de forma instantânea com a

medida a visualização da varredura. Em seguida o “software” nos fornece o perfil da varredura da amostra, como mostrado na figura 27.

Os parâmetros utilizados para realizar as medidas foram: força de contato entre a ponta e a amostra (0,05 mg), a velocidade de varredura (0,05 mm/s) e a distância horizontal a ser percorrida pela ponta sobre a amostra (0,5 mm).

Para medir o perfil de varredura de um degrau numa amostra e descobrir a espessura movemos a ponta partindo do substrato em direção ao filme de CdTe. Através desse resultado podemos determinar as diferentes taxas de crescimento dos materiais em função da temperatura do forno e do substrato dividindo a espessura da amostra pelo tempo de crescimento.

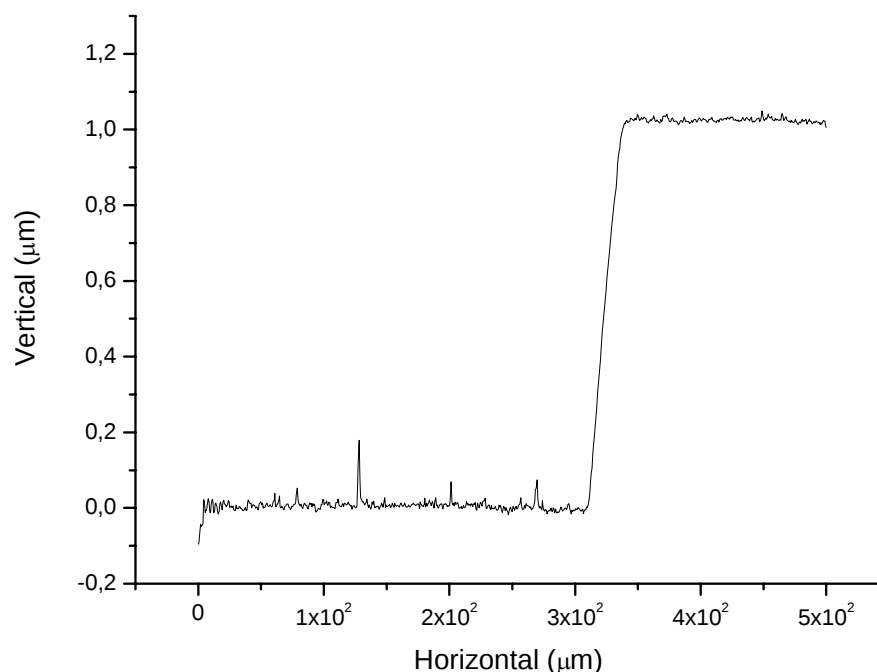


Figura 27 - Perfil da varredura de um degrau numa amostra crescida pelo método MBE.

3.2.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)

O microscópio de força atômica (AFM), foi inventado por Binnig, Quate e Gerber em 1986 [32 - 34], após observação que a ponta do STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) exerce forças sobre a superfície da amostra na mesma ordem das forças interatômicas, ou seja, o AFM faz parte de um grupo de instrumentos denominados de microscópios de varredura por sonda e a parte mais importante é a ponta, que tem como base a idéia de “tocar” a superfície da amostra. A interação entre as forças ponta-amostra é usada para mapeamento da superfície. As pontas são usualmente fabricadas a partir de óxido de silício (SiO_2) ou nitreto de silício (Si_3N_4).

As técnicas de AFM podem fornecer uma variedade de informações sobre a amostra, como por exemplo, dureza, rugosidade, elasticidade da superfície, imagens morfológicas, imagens topográficas em três dimensões, entre outras características.

A principal vantagem de utilização do AFM é que as amostras não precisam ser condutoras e conseqüentemente não é necessário um recobrimento prévio da superfície, possibilitando o estudo de materiais diversos, incluindo superfícies isolantes, biológicas, sistemas líquidos, ambientes com a atmosfera controlada e no vácuo, sendo necessário para análise em diferentes meios, pequenas modificações nos parâmetros do software de aquisição de dados, troca de alguns componentes do equipamento como porta amostra, além do uso, quando requerido, de uma cúpula para isolamento [32]. A figura 28 mostra a fotografia do microscópio de força atômica (AFM) do laboratório de Física da Universidade Federal de Viçosa.

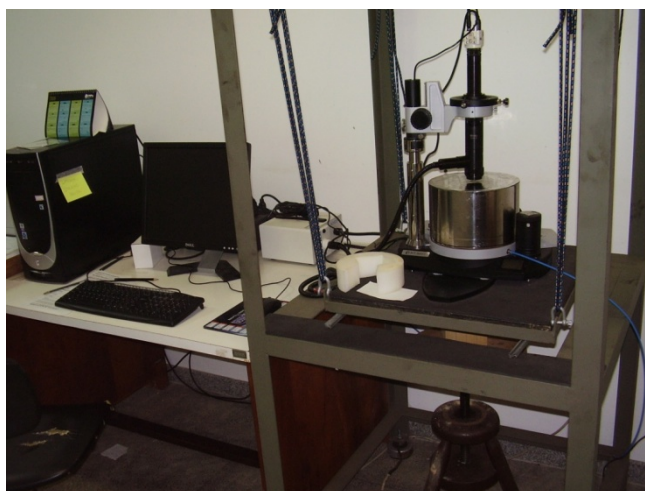


Figura 28 - fotografia do AFM do laboratório de Física.

A ponta deve ser extremamente delgada e seus aspectos estruturais como o raio de curvatura, a altura, ângulos de aberturas frontal e lateral da ponta, é que determinam o poder de resolução da imagens topográficas, sejam elas verticais e ou laterais obtidas pelo microscópio.

O microscópio de força atômica consiste basicamente dos seguintes componentes: uma sonda (ponta presa na extremidade de uma alavanca conhecida como cantilever), um detector (laser e fotodiodo), um sistema de movimentação (cerâmicas piezoelétricas) e um sistema de controle (software e hardware), conforme esquematizado na figura 29.

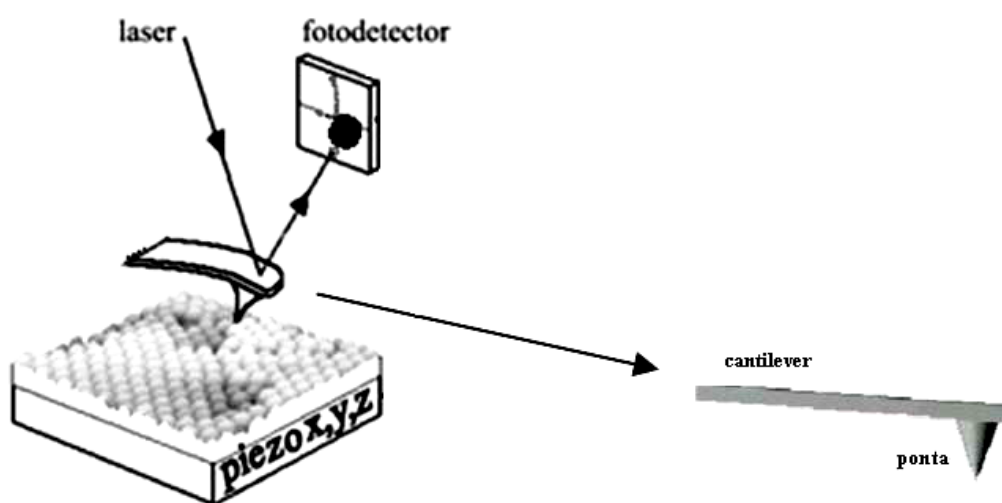


Figura 29 - Diagrama de organização do microscópio de força atômica. 1- sonda; 2- cerâmicas piezoelétricas [32].

A ponta aproxima-se da superfície da amostra onde existe uma interação de força. Estas forças são sentidas pela ponta e transmitidas ao cantilever que responde em forma de deformação e determinada através de um sistema de detecção composto por um feixe de laser, que incide sobre o cantilever, e pelo fotodiodo que coleta o sinal do feixe refletido do cantilever. O sinal coletado é monitorado pelo sistema de controle que comanda o processo de varredura. O sistema de movimentação, formado por cerâmicas piezoelétricas, é utilizado para posicionar a ponta em relação à amostra, este sistema pode ser acoplado abaixo da amostra, como se nota na figura 29, ou sobre o cantilever.

A ponta está conectada a outra parte fundamental do AFM, que é quase sempre constituído do mesmo material da ponta, o cantilever. Este é uma espécie de alavanca com elevada flexibilidade, ou seja, com constante elástica relativamente baixa, a razão desta propriedade física é que a alavanca seja sensível à influência de forças na faixa de

nanonewtons. Além de flexível, a haste da alavanca não deve ser suscetível a instabilidades vibracionais durante a varredura da amostra, devendo ter elevada frequência de ressonância, numericamente superior a 10 kHz [33]. A consequência direta deste requisito é que a haste deve ter comprimento muito pequeno.

Conforme pode ser visto na figura 30 o cantilever é ligado a um suporte (“chip”) geralmente feito de silício, que é a base da sonda composta por ponta, alavanca e o próprio suporte. No caso mostrado na figura, o cantilever tem o formato em V e o chip mostrado possui dois cantilevers, com comprimentos diferentes (diferentes frequências de ressonância).

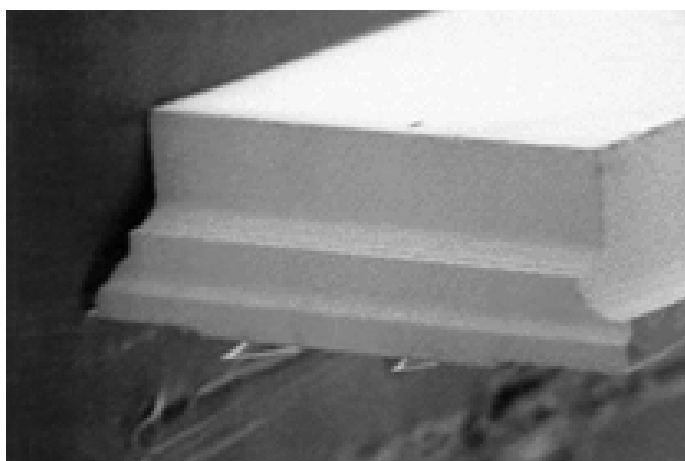


Figura 30 - Foto de um suporte (“chip”) com cantilever flexível e ponta. O conjunto forma a sonda do AFM [33].

A varredura de uma superfície para a formação de imagem é executada com a ponta linha por linha, passando num sentido ao longo de uma linha na direção horizontal e voltando no sentido contrário sobre uma linha deslocada na direção vertical. Em cada linha, a intervalos regulares (passos), é realizada uma medida, gerando uma matriz de leituras que irá gerar a imagem completa.

O usuário comanda e monitora a varredura passo a passo pelo sistema de controle que determina o número de passos numa linha, o número de linhas e a velocidade (frequência) de varredura.

A sonda deve interagir com cada ponto da superfície da amostra e o movimento da sonda sobre a amostra, é realizado pelo sistema de varredura de ponta (“scanner”) com precisão nanométrica. O scanner é constituído por material piezoelétrico que expande e contrai proporcionalmente à tensão (V) aplicada entre seus terminais [32].

Pode-se montar um conjunto de cerâmicas piezoelétricas de modo a possibilitar uma movimentação “3D”, chamado *scanner*. O *scanner* pode ter uma variedade de formatos que se adaptam à amplitude de varredura desejada.

A resposta do piezoelétrico à variação de potencial aplicado não é instantânea como em um sistema ideal. Existe uma histerese na movimentação do piezoelétrico como mostra a figura 31. No sistema ideal a curva de calibração ($x(V)$ – posição em função da tensão) poderia ser utilizada para controlar a voltagem que deve ser aplicada para fornecer uma determinada contração (ou alongamento). Nesse caso, a curva de calibração $x(V)$ pode ser ajustada à histerese característica da cerâmica que está sendo utilizada e evitar o “erro de caminho” da movimentação do piezo.

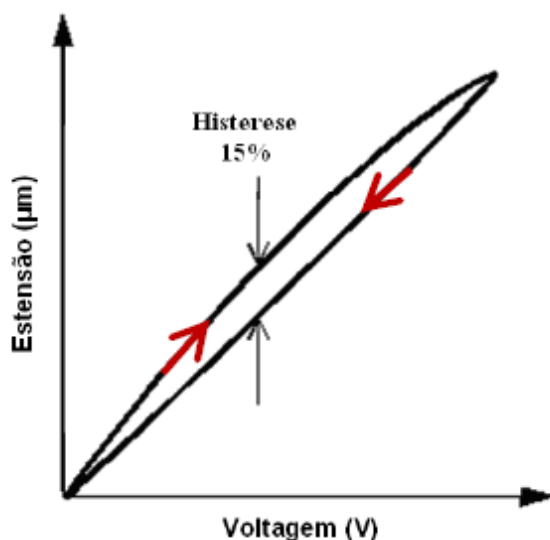


Figura 31 - Histerese do piezoelétrico [32].

Em equipamentos mais recentes existe um sistema de hardware denominado closed-loop que detecta a real posição da sonda (ou da amostra em relação a sonda) por meio de sensores externos. No closed-loop a posição medida pelo sensor é comparada com o valor desejado. Enquanto estes valores não forem iguais é aplicada uma voltagem no piezoelétrico para levar o sistema à posição correta, dispensando uma curva de calibração $x(V)$ [32].

O AFM pode ser operado de diversos modos. Entretanto, seu princípio fundamental é a medida das deflexões de um suporte em cuja extremidade livre está montada a sonda. Durante a varredura, a haste flexível sofrerá deflexões, causadas pelas forças existentes entre a ponta e a superfície da amostra. Dentre todas que contribuem para as deflexões, a mais associada com a microscopia de força atômica, é a força interatômica denominada de van der Waals. A dependência da força entre a ponta e superfície com a distância entre ambas está

representada na figura 32. Quando começa a aproximação, surgem forças de atração bipolar (negativas) entre os átomos da ponta e da superfície da amostra. Estas forças atrativas aumentam até que as interações entre as órbitas eletrônicas passam a dominar, o que resulta em forças repulsivas, levando a um valor de força positivo e então, pode-se dizer que a ponta está em contato com a superfície.

Os modos de fazer as imagens, também chamados modos de varredura ou de operação, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a ponta e a amostra, no momento da varredura, e às formas de movimentar a ponta sobre a superfície a ser estudada.

Estes modos de fazer imagens podem ser classificados em três tipos: modo contato, não-contato e semi-contato, dependendo das forças líquidas entre a ponta e a amostra. Quando o aparelho é operado na região atrativa, o método chama-se não-contato. Nesta região, o cantilever de AFM se enverga na direção da amostra. A operação na região repulsiva chama-se contato e o cantilever se dobra, afastando-se da amostra. Quando o aparelho é operado nas duas regiões, o método chama-se semi-contato.

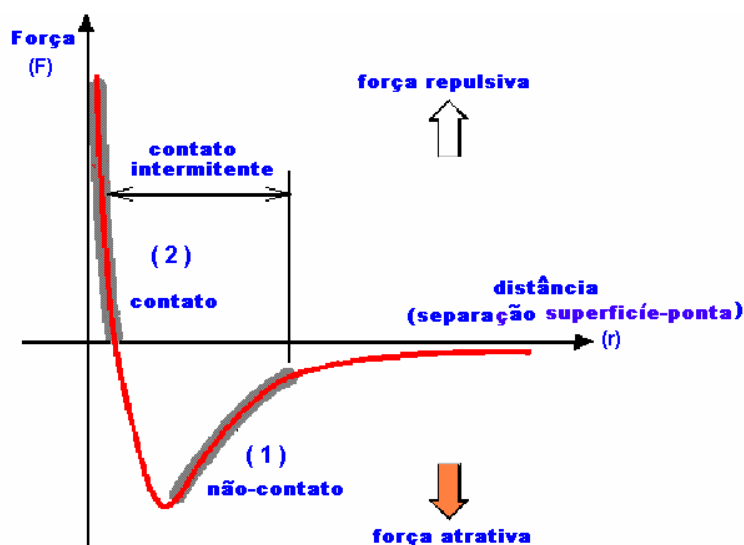


Figura 32 - Forças entre a ponta e a amostra em função da distância entre elas, com os respectivos regimes de operação [33].

Estão representadas as duas regiões na figura 32 que determinam os modos de operação do AFM. A parte acima do eixo r (região 2) corresponde à região onde predominam as forças repulsivas, ou região de contato. A parte abaixo do eixo r (região 1) corresponde à região onde predominam as forças atrativas, ou região de não-contato.

Observa-se no gráfico da figura 32 que na região 2, a ponta está a poucos nanômetros da superfície da amostra e a haste fica arqueada para cima, devido à forte interação repulsiva

existente pelo princípio de exclusão de Pauli e pela blindagem dos elétrons mais próximos ao núcleo atômico. Nesta região o AFM opera em modo contato. Na região 1 a ponta está de dezenas a centenas de nanômetros da superfície da amostra. Nestas distâncias há o predomínio de forças atrativas de van der Waals e a haste fica arqueada para baixo, nesta região o AFM opera em modo não contato. No intervalo que começa na região 1 onde há o início da marcação em cinza na curva e termina na região 2 na marcação de mesma cor, tem-se o modo intermitente ou também denominado de “tapping-mode”, onde a haste oscila com determinada frequência entre os modos contato e não contato.

Neste trabalho o modo de operação escolhido foi o semi-contato, que tem a vantagem de minimizar os possíveis danos a superfície da amostra quando comparado com o modo contato. Outra vantagem é que o modo semi-contato apresenta maior resolução quando comparado com modo não-contato, devido a maior intensidade de força de interação entre sonda e superfície [32].

No modo de operação semi-contato é necessário que a sonda seja excitada para que esta oscile na sua frequência de ressonância que é a mesma frequência de ressonância do cantilever. A frequência de ressonância apresenta uma amplitude nitidamente maior que a amplitude de outros valores de frequência, o que facilita o monitoramento da variação da sua amplitude e fase. Deste modo, conforme justificado anteriormente, a frequência de ressonância do cantilever precisa ser ordens de grandeza maior que a frequência de varredura.

Durante a obtenção de imagem (varredura), a amplitude de oscilação do cantilever (“amplitude reduzida”) é mantida constante. Deste modo, no modo contato intermitente, esse valor de amplitude reduzida alimenta um sistema de retroalimentação. O sistema de retroalimentação manterá a amplitude constante através do controle da movimentação do scanner (eixo vertical). Os valores da posição do scanner durante a varredura são usados para a montagem da imagem de topografia.

Durante a varredura em modo semi-contato, pode-se coletar a diferença de fase entre o sinal de estímulo de vibração do cantilever (vibração do piezelétrico oscilador) e o sinal de resposta do cantilever (oscilação do sinal no fotodiodo). As variações na diferença de fase entre os sinais são geradas por regiões da superfície da amostra com diferentes propriedades (dureza, tenacidade, aderência, etc.).

3.2.3. Difração de raio-X

O estudo da difração dos raios-X em cristais começou em 1912 por Laue ao discutir os aspectos da propagação da luz em cristais com P.P. Ewald, que estava fazendo sua tese de doutorado sobre o tema. Experimentos foram feitos para detectar o fenômeno, e Laue conseguiu obter o primeiro diagrama de difração, utilizando o sulfato de cobre. Aplicando seus conhecimentos sobre a difração da luz por grades de uma e duas dimensões formulou uma teoria de difração de raio-X para estruturas tridimensionais (cristais), obtendo assim o prêmio Nobel de Física em 1912 [35].

Através do fenômeno da difração de raio-X, é possível estudar materiais a nível atômico, descobrindo e estudando sua estrutura. A técnica também é utilizada para determinar as estruturas desconhecidas, os parâmetros de rede de amostras, orientação e qualidade de cristais.

Os cristais são estruturas organizadas em um ambiente estável onde os átomos encontram-se dispostos de forma periódica formando planos paralelos A, B, C, perpendiculares ao plano do desenho e espaçados de uma distância d' (distância interplanar), como mostra a figura 33. Observa-se que os feixes de raios-X paralelos e monocromáticos de comprimento de onda λ incide no cristal a um ângulo θ , medido entre o raio incidente e o plano cristalino [11, 30, 36].

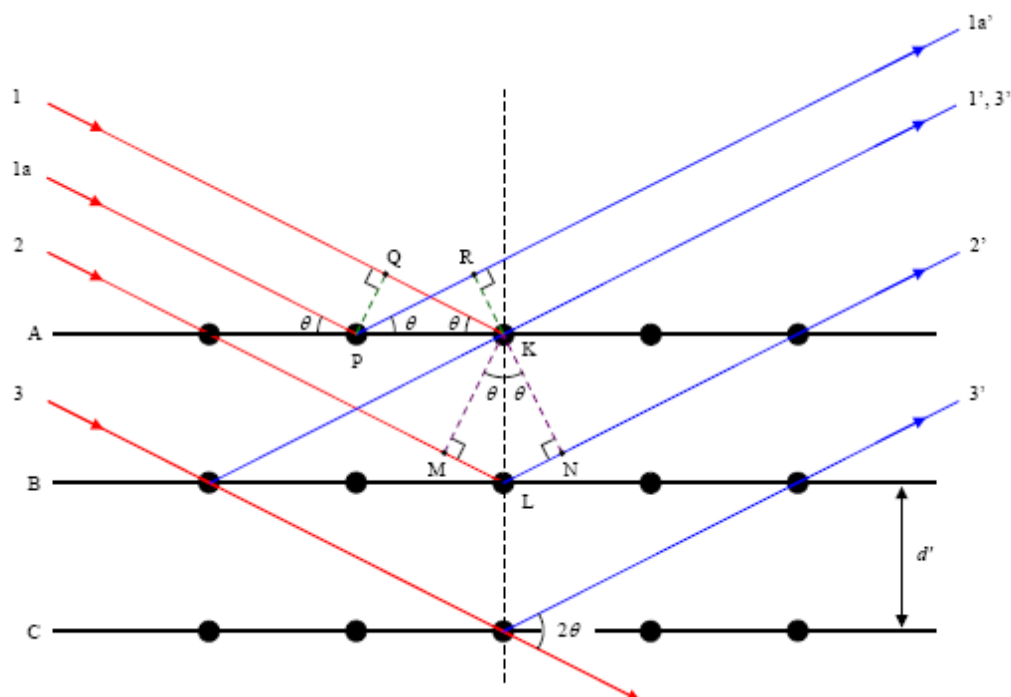


Figura 33 - Difração de raios-X por um cristal [36].

A condição necessária para que ocorra o fenômeno da difração é que o comprimento de onda do feixe de raio-X incidente seja comparável à distância entre os átomos no cristal (parâmetro de rede). Se o comprimento de onda incidente for muito maior que o parâmetro de rede do cristal, ocorrerá um espalhamento elástico pelos átomos, cuja superposição obedece às leis de difração clássicas. Agora, se o comprimento de onda do feixe incidente tiver a mesma ordem de grandeza ou menor que o parâmetro de rede do cristal, pode existir feixes difratados em diferentes direções, caso estudado por Bragg. O físico australiano W. L. Bragg explicou tal fenômeno considerando os planos que contém os átomos da estrutura cristalina como sendo semi-espelhos, refletindo apenas uma pequena parte da radiação incidente e transmitindo a outra parte. Logo a radiação transmitida em um plano será refletida ou transmitida por outro logo abaixo, assim sucessivamente (figura 33) [11].

Define-se um feixe difratado como um feixe composto de um número grande de raios espalhados que se reforçam mutuamente. As posições dos máximos podem ser determinadas considerando-se o espalhamento como elástico, a energia da onda refletida é igual à energia da onda incidente, e que os raios-X sejam refletidos pelos planos cristalinos do cristal como mostra na figura 33.

A diferença de caminho entre dois raios incidentes e os raios espalhados no mesmo plano é nulo, como exemplo, os raios incidentes 1 e 1a e os raios espalhados 1'e 1a'. Nesse caso, os raios incidentes e os raios espalhados estão em fase. Agora, nos raios incidentes 1 e 2 e os raios espalhados 1'e 2', a diferença de caminho entre dois raios de planos vizinhos é de $2d'\sin\theta$. Para que os raios refletidos interfiram-se de maneira construtiva, a diferença de fase entre os raios é nula, a diferença de caminho entre os raios deve ser igual a um número múltiplo inteiro n de comprimentos de onda λ como mostra a equação conhecida como lei de Bragg [36].

$$n\lambda = 2d'\sin\theta \quad (\text{Lei de Bragg}) \quad (7)$$

A lei de Bragg é satisfeita apenas para comprimentos de onda $\lambda \leq 2d'$. Logo, da equação acima, o comprimento de onda λ será:

$$\lambda = 2 \frac{d'}{n} \sin\theta \quad (8)$$

Considerando a difração de qualquer ordem como a difração de primeira ordem de um conjunto de planos espaçados de $1/n$ do espaçamento original pode fazer $d=d'/n$ e escrever a lei de Bragg como:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (9)$$

Considerando que a célula unitária que forma o material a ser estudado pela difração apresenta parâmetros de rede a , b e c que indicam o comprimento dos três eixos, enquanto que os ângulos α , β e γ são os ângulos existentes em um vértices da célula. A tabela 2 define as relações entre os sete tipos de simetria e os parâmetros de rede de suas células unitárias.

Sistema	Parâmetros de rede	ângulos
Cúbico	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Tetragonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Romboédrico	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ; \gamma=120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Tabela 2 - Os sete tipos de simetria com seus respectivos parâmetros de rede e ângulos.

Para simplificar a representação de planos cristalinos, utiliza-se uma representação chamada espaço recíproco. Trata-se da utilização de três índices, h , k e l conhecidos como índices de Miller que correspondem ao inverso do valor em que o plano corta os eixos convencionais. Por exemplo, considere um cristal cúbico no espaço real e seus índices no espaço recíproco cortado por um plano seguindo a diagonal das faces. Ele corta os eixos b e c em 1 e não corta o eixo a , como mostra na figura 34.

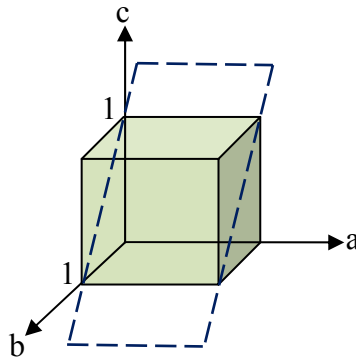


Figura 34 - Plano cortando um cristal cúbico.

Logo para calcular os índices de Miller dos planos, fazemos:

$$h = 1/\infty = 0$$

$$k = 1/1 = 1$$

$$l = 1/1 = 1$$

Daí pode-se chamar o plano de (011).

Utilizando essa representação de planos, podemos aplicá-la à lei de Bragg da seguinte forma: para calcular a distância entre dois planos cristalinos (distância interplanar), quando $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e

$$d' = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (10)$$

onde a, b, e c são os parâmetros de rede do cristal considerado.

No caso da rede cristalina cúbica (tabela 1) em que $a=b=c$, podemos calcular a distância interplanar d' , utilizando a seguinte expressão: Que substituindo na equação obtemos:

$$\lambda = \frac{2a \sin \theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (11)$$

Assim pode-se variar tanto λ quanto θ durante o experimento, de modo que a maneira como estas grandezas são variadas distingue os três principais métodos de difração de raios-X que satisfaz a Lei de Bragg (tabela 3).

Método	λ	Θ	Exemplo de aplicação
Laue	variável	Fixo	Determinação da orientação e qualidade do cristal
Rotação do cristal	fixo	variável	Determinação de estruturas desconhecidas
Pó	fixo	variável	Determinação de parâmetros de rede

Tabela 3 - Métodos de difração.

Logo conhecendo-se o comprimento de onda dos raios-X incidentes e o parâmetro de rede do cristal, é possível conhecer os planos cristalinos em que ele está orientado.

Para a técnica de difração de raios-X utiliza-se um difratômetro, aparelho cujo esquema básico é mostrado na figura 35.

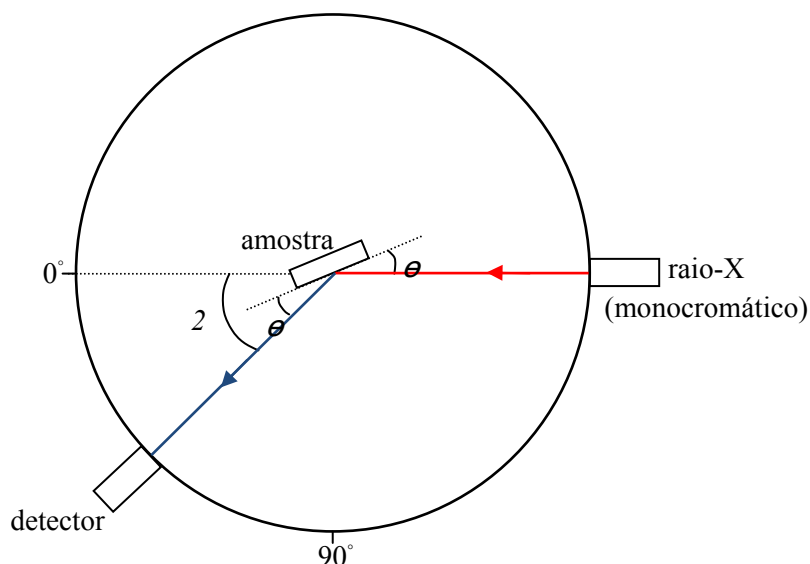


Figura 35 - Representação básica do Difratômetro de raios-X [36].

Para a realização das medidas a amostra é colocada num porta-amostra que é posta a girar de um ângulo θ . O feixe de raios-X incide na amostra, que o difrata, e este é coletado pelo detector que deve variar um ângulo 2θ com relação ao feixe incidente para poder coletar o feixe refletido pela amostra, sendo esse o motivo para o nome da técnica de difração θ - 2θ [11].

Na técnica de difração de raio-X utilizamos um difratômetro que apresentava as seguintes características: um feixe incidente com a radiação K_{α} do Cobalto (Co), cujo

comprimento de onda é de 1,7889Å e a variação dos ângulos do feixe incidente foi de 10° até 80°.

Sempre que a lei de Bragg é satisfeita, há um pico de intensidade da radiação no detector. Plotando um gráfico da intensidade de radiação coletado em função do ângulo 2θ coletado pelo detector, conhecemos o ângulo cuja intensidade da radiação coletada é máxima (figura 36). Sabendo-se o valor 2θ e o valor do comprimento de onda do raio-X podemos determinar o espaçamento (d) entre os planos cristalinos que difratam o raio-X.

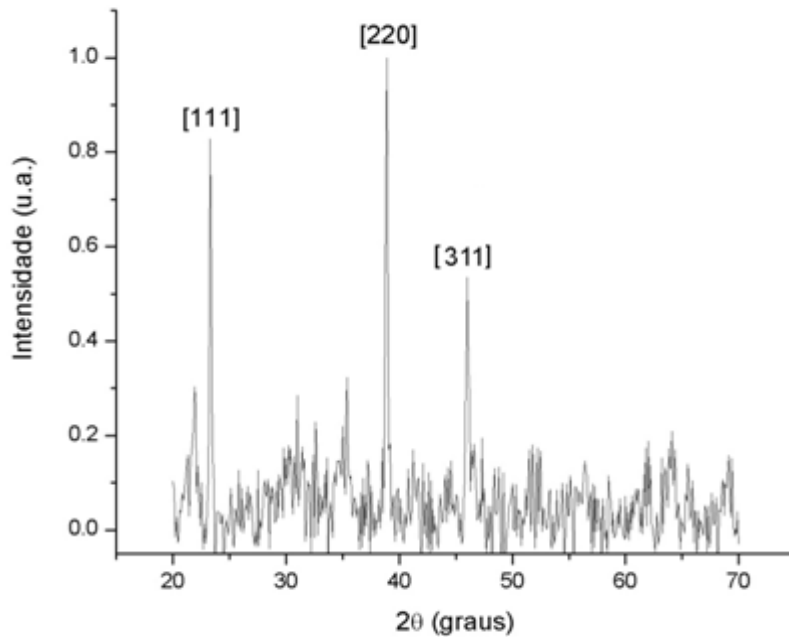


Figura 36 - Espectro de difração de raio-X de uma amostra fina de CdTe crescida sobre vidro [30].

Cada pico indicado na figura 39 corresponde à difração por um plano cristalino.

Para um cristal cúbico, o espaçamento entre planos é dado pela equação 7 descrita anteriormente;

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2}$$

onde h,k e l são os índices dos planos e a é o parâmetro de rede. Combinando as equações 9 e 10 temos:

$$\frac{\sin^2 \theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} = \frac{\lambda^2}{4a^2} = \text{constante} \quad (12)$$

Portanto, conhecendo-se o parâmetro de rede do cristal podemos determinar os índices dos planos cristalinos correspondentes a cada um dos picos presentes no espectro de difração. Para cristais que não pertencem ao sistema cúbico as equações 9 e 10 são diferentes mas o procedimento para indexação dos picos é o mesmo.

3.3. Crescimento

Para realizar o crescimento dos filmes de CdTe sobre o substrato foram variados alguns parâmetros: temperatura do substrato e tempo de crescimento de cada amostra. A temperatura do forno foi mantida constante, 520°C para a técnica HWE e 580°C no MBE.

Na técnica de HWE, o processo de crescimento dos filmes de CdTe sobre o substrato são: um substrato limpo é posto sobre o porta-amostra e levado para dentro do forno do substrato que fica dentro de uma câmara de vácuo (evaporadora modelo Auto 306 Edwards, esquematizada na figura 37).

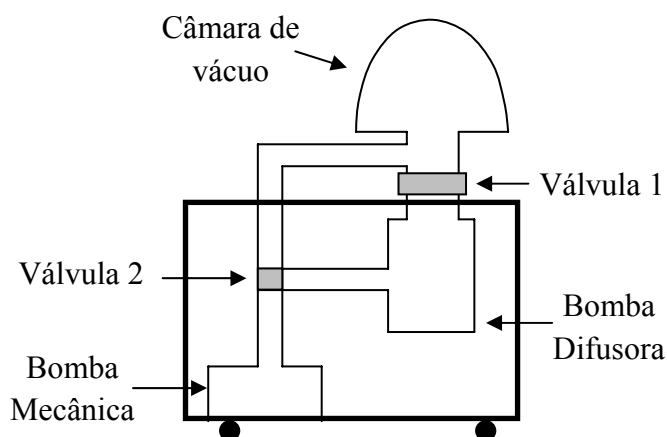


Figura 37 - Ilustração da evaporadora modelo Auto 306 Edwards.

Primeiramente para iniciar o processo de vácuo liga-se a bomba mecânica que é responsável pela realização do vácuo primário, chegando em aproximadamente 10^{-3} Torr. Em seguida é feito o fechamento da válvula 1 e abertura da válvula 2 para a tubulação que leva a câmara e simultaneamente fecha a tubulação da bomba difusora. Durante esse procedimento abre-se a torneira de água que passa pela bomba difusora em forma de serpentina e em seguida esta é aquecida. Quando atingir a temperatura ideal para o seu funcionamento, a válvula 2 fecha a tubulação da câmara de vácuo, abre a passagem para a bomba difusora e a válvula 1 é aberta. Assim, as bombas de vácuo trabalham em série, realizando o vácuo secundário (pressão na ordem de 10^{-6} ou 10^{-7} Torr).

Em seguida, ligam-se os fornos da fonte e do substrato e espera atingirem as temperaturas desejadas, assim, ao atingirem a temperatura pode-se iniciar o crescimento, deixando o tempo necessário.

Para retirar as amostras é feito o selamento da válvula 1 da bomba difusora e em seguida os fornos são desligados e quando a temperatura dos mesmos atinge a temperatura ambiente é feito a injeção de ar para dentro da câmara para que o sistema seja aberto.

Na técnica de MBE, o substrato limpo é colocado na câmara de introdução, onde é feito vácuo através da bomba mecânica e da turbo molecular. Quando a pressão chegar por volta de 5×10^{-6} Torr abre-se a válvula que conecta a câmara de introdução com a câmara de crescimento (pressão na ordem 10^{-8} Torr) transferindo a amostra para o forno do substrato. O crescimento é iniciado após os fornos da fonte e do substrato atingirem as temperaturas especificadas.

Para a obtenção de um bom crescimento o processo de limpeza do substrato torna-se de grande importância. Nesse caso, o processo de limpeza foi o seguinte:

- 5 minutos de ultra-som num banho de acetona;
- um triplo enxágüe no ultra-som num banho de água deionizada;
- secagem em jato de nitrogênio (acelera o processo de secagem não permitindo que a água seque sobre a superfície onde o crescimento será realizado).

3.4. Construção da célula solar

Para a fabricação de células solares baseadas no contato metal com um semicondutor (Al-CdTe), conhecido como Barreira Schottky, figura 38, precisa-se crescer o filme de CdTe sobre o substrato de vidro recoberto com uma camada de TO (óxido de estanho dopado com Flúor – SnO_2F). Os substratos utilizados para as amostras (resistividade de $10 \leq R \leq 20 \, \Omega.\text{m}$), primeiramente, devem ser cortados com um cortador de vidro na forma de um quadrado, onde os lados possuem aproximadamente 9 mm de comprimento, já que, o original de fábrica apresenta-se como lâminas. Esse procedimento é necessário por causa das dimensões do porta amostra dos equipamentos utilizados em nossa pesquisa e também para economia de material.

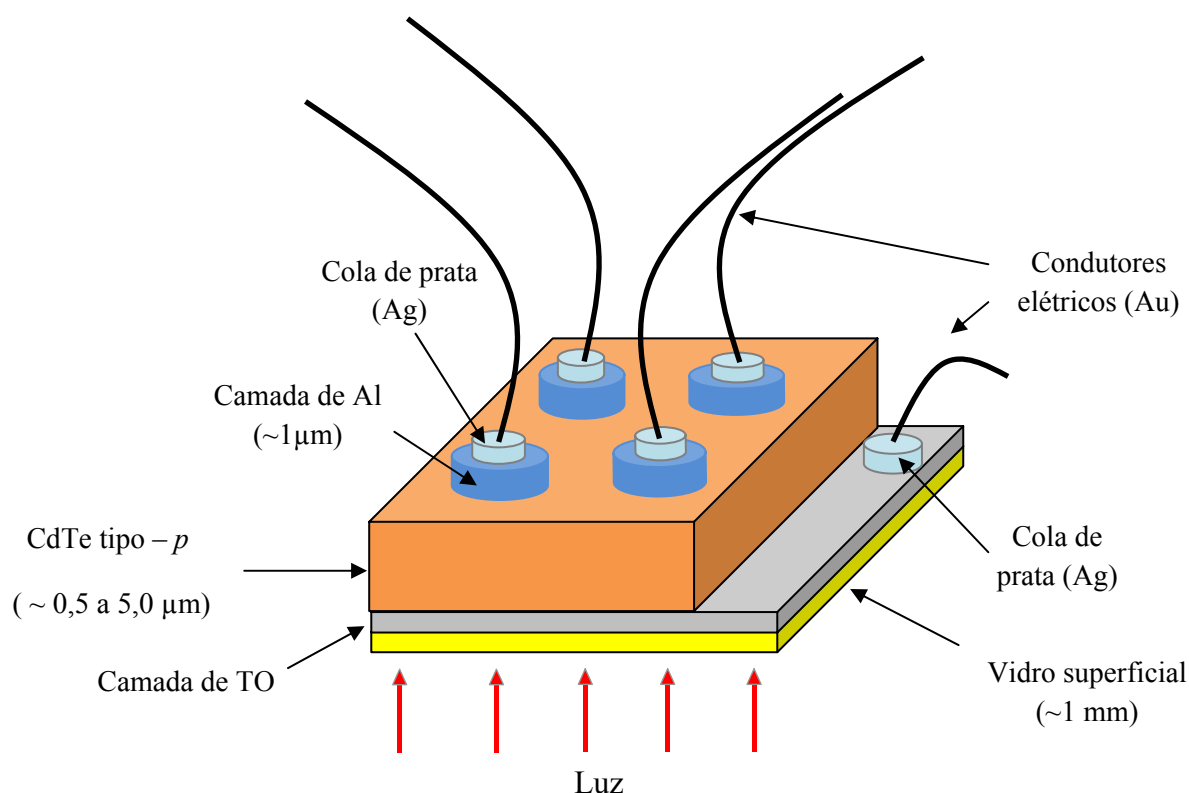


Figura 38 - Célula solar de barreira Schottky (Al-CdTe) com filme crescido em MBE.

Em nosso trabalho utiliza-se amostras produzidas através de duas técnicas: epitaxia de paredes quentes (HWE) e epitaxia por feixe molecular (MBE).

Para a fabricação da célula solar baseada no contato tipo barreira Schottky Al-CdTe recorre-se à metalizadora na deposição dos contatos de Al, que funciona na mesma câmara de vácuo da evaporadora modelo Auto 306 Edwards utilizada para o sistema de crescimento de

filmes finos pela técnica HWE. A amostra (filme de CdTe crescido sobre o substrato) é colocada no porta-amostra apropriado, figura 39, que tem a capacidade de metalizar seis amostras ao mesmo tempo com quatro dispositivos em cada amostra.

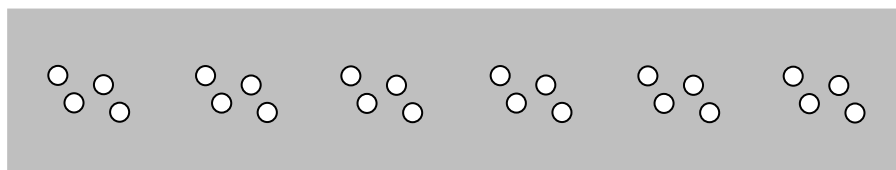


Figura 39 - Porta-amostra (mascara) para evaporação de alumínio (orifício com diâmetro de 1 mm).

No interior da câmara a pressão é de aproximadamente 10^{-7} Torr. As amostras são colocadas no porta-amostra na região que contém os furos. Abaixo da posição onde se encontram as amostras, numa mesma vertical, coloca-se, em um filamento (um cadinho), alumínio (Al) em estado sólido. Por esse filamento irá passar corrente elétrica e, juntamente com alumínio vão se aquecer, por efeito joule. O Alumínio, a essa pressão, e para temperatura atingida pelo filamento, evapora e atinge o porta-amostra. Nos orifícios do porta-amostra estão os pontos da amostra no qual deseja-se fazer o contato. O vapor de alumínio irá se depositar nesses pontos e, após a diminuição da temperatura e o aumento da pressão no interior da câmara, os contatos estarão formados.

Em seguida, através de uma graxa prende-se a célula solar ao suporte, que apresenta um orifício para a passagem de luz. Esse suporte foi fabricado no laboratório de física com uma placa de circuito interno onde o desenho do circuito elétrico foi protegido por um verniz comum e o cobre foi removido com o percloroeto de ferro deixando cinco contatos, um para a camada de TO e os outros quatro para cada dispositivo diferente de alumínio. A proteção com o verniz foi removida com acetona e o orifício para a entrada de radiação foi fabricado com uma furadeira. O próximo passo é fazer a ligação dos contatos de alumínio no suporte da célula solar. Para isso, foram utilizados fios de ouro, por serem facilmente maleáveis, flexíveis, macio e apresentarem as características físicas necessárias como, por exemplo, baixa resistência. As soldas do alumínio ao fio de ouro e do fio de ouro ao suporte, foram realizadas com uma cola de prata líquida e condutora. Para adicionar a cola no ponto de alumínio de diâmetro próximo de 1 mm foi necessário recorrer a um microscópio, a um palito com a ponta bem fina e a uma pinça, para manusear o fio de ouro.

Outro contato realizado também com a cola de prata e do óxido de estanho dopado com Flúor – SnO_2F , camada TO, com o fio de ouro e do fio de ouro ao suporte.

Uma grande vantagem da cola de prata é que o seu solvente evapora rápido, assim, gasta pouco tempo para secar. A desvantagem, é que ela borra com facilidade nas bordas de alumínio, prejudicando o contato. Por isso, exigem muitos cuidados.

Assim, nossas células solares, figura 40, possuem um fio ligado na camada TO e outros quatro, ligados a pontos de alumínio distintos, possibilitando realizar medidas da curva $I \times V$ em pontos diferentes da célula.



Figura 40 - Fotografia da célula solar baseada na barreira Schottky Al-CdTe.

3.5. Caracterização elétrica

A caracterização elétrica das células solares, levantamento da curva IxV, pode-se ser realizado através de uma fonte de corrente e tensão Keithley 2400. A figura 41 mostra um esboço do sistema de medida e a figura 42 mostra fotos da montagem.

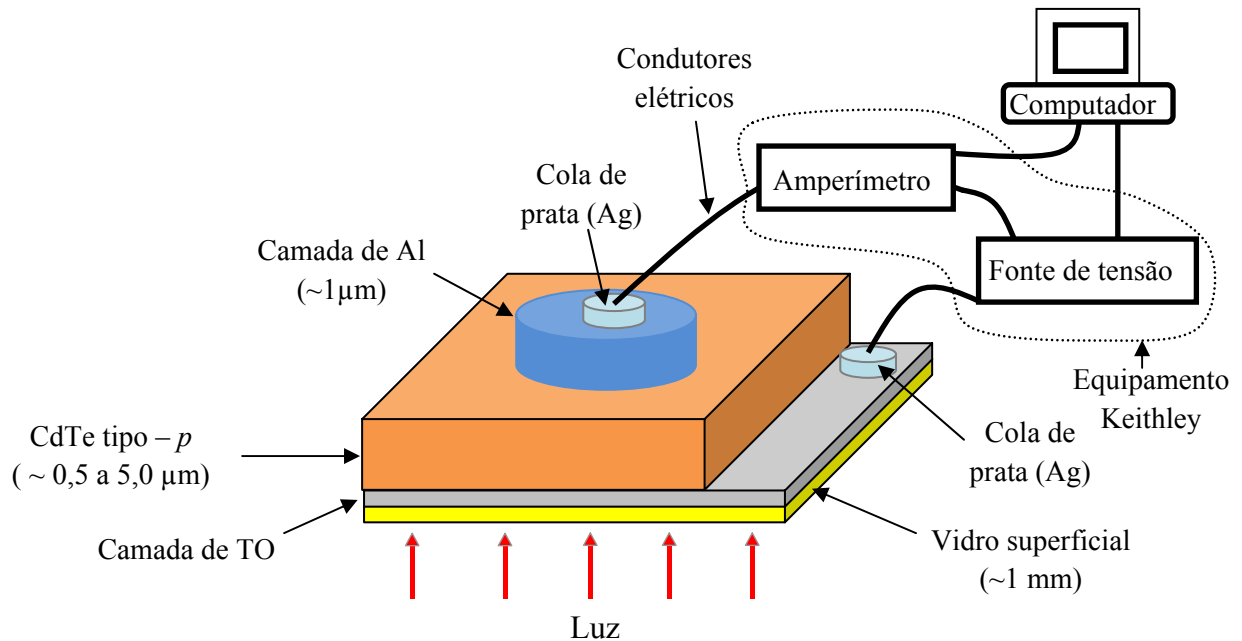


Figura 41 - Ilustração da célula solar conectada ao equipamento Keithley para o levantamento da curva IxV.

A célula solar é presa a um suporte com um orifício que permite a incidência de luz através do substrato de vidro quando a luz é ligada. O contato positivo da fonte de corrente-tensão é conectado no fio do suporte que está soldado com a cola de prata no óxido de estanho dopado com flúor (TO) e o outro terminal, fio preto, é conectado nos demais fios, um de cada vez, que estão soldados em contatos diferentes de alumínio da amostra. Assim, numa mesma amostra pode-se realizar varreduras da curva IxV em quatro contatos distintos com a presença e ausência de luz.

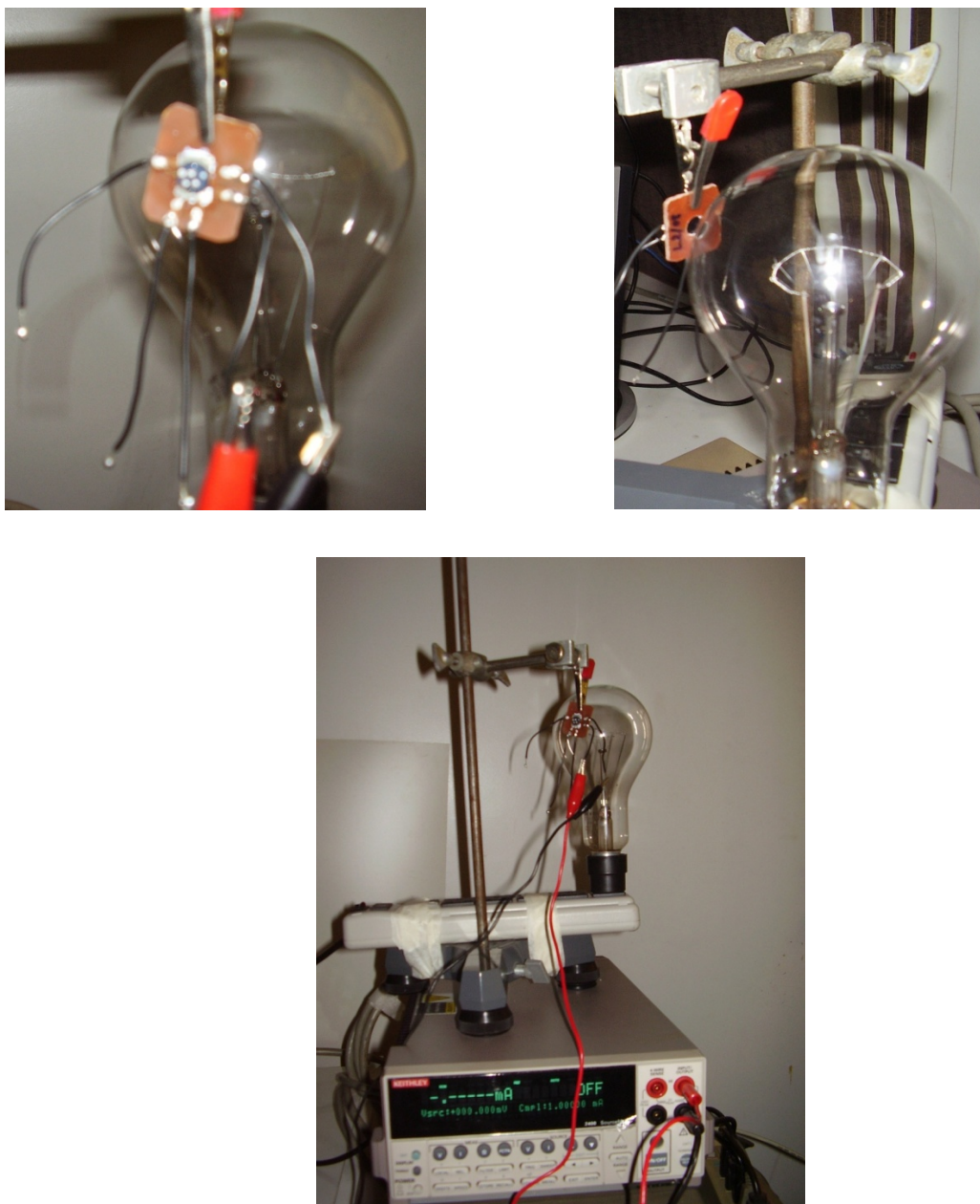


Figura 42 - Sistema de medida da corrente (I) em função da voltagem (V) para uma célula solar no escuro e sob iluminação.

A caracterização elétrica das células solares foi realizada com o equipamento Keithley, contatos elétricos explicados anteriormente, onde foram feitas medidas sempre com as mesmas condições. As melhores visualizações das curvas IxV foram quando aplica-se uma diferença de potencial que variava de -0,1 V até +0,1V e uma corrente máxima limitada pela aparelhagem de 10^{-3} A. Esses valores foram definidos após realizar várias medidas com outros valores e analisar a curva IxV.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS

4.1. Perfilômetro

Na fabricação de células solares, baseadas na barreira Schottky Al-CdTe (filmes finos) sobre o vidro recoberto com uma camada de TO (óxido de estanho dopado com Flúor – SnO_2F), a temperatura da fonte de CdTe foi mantida constante para todas as amostras. Variamos a temperatura do substrato (T_s) ou temperatura de crescimento e o tempo de deposição (Δt) que altera a espessura do filme de CdTe.

Através do perfilômetro foram realizadas três medidas de espessura, uma em cada região das amostras. A tabela 4 mostra a espessura média das principais amostras estudadas e os parâmetros utilizados durante o crescimento.

Técnica de crescimento	Amostra	Temperatura da fonte (°C)	Temperatura do substrato (°C)	ΔT (horas)	Espessura (μm)
HWE	L2/02	520	150	5	$4,50 \pm 0,05$
	L2/03	520	150	3	$3,25 \pm 0,05$
	L2/10	520	150	1,5	$1,73 \pm 0,04$
	L2/08	520	300	1,5	$1,55 \pm 0,08$
MBE	D12	580	100	3	$0,741 \pm 0,009$
	D11	580	200	3	$0,73 \pm 0,01$
	D10	580	300	3	$0,712 \pm 0,007$
	D07	580	100	1,5	$0,3900 \pm 0,0007$
	D08	580	200	1,5	$0,376 \pm 0,007$
	D09	580	300	1,5	$0,32 \pm 0,01$

Tabela 4 - Amostras com diferentes espessuras.

Com os primeiros resultados obtidos pelo perfilômetro foi possível calibrar a taxa de crescimento do filme de CdTe. Assim, a espessura das amostras é controlada em função do tempo de crescimento e da temperatura da fonte e do substrato para as diferentes técnicas de crescimento. A preocupação em variar a espessura e a temperatura do substrato é para identificar os melhores valores desses parâmetros para o funcionamento da célula solar.

A utilização do perfilômetro XP-1 permite, não apenas a medida da espessura do filme de CdTe figura 43(a) como também a determinação da rugosidade da sua superfície, figura 43(b).

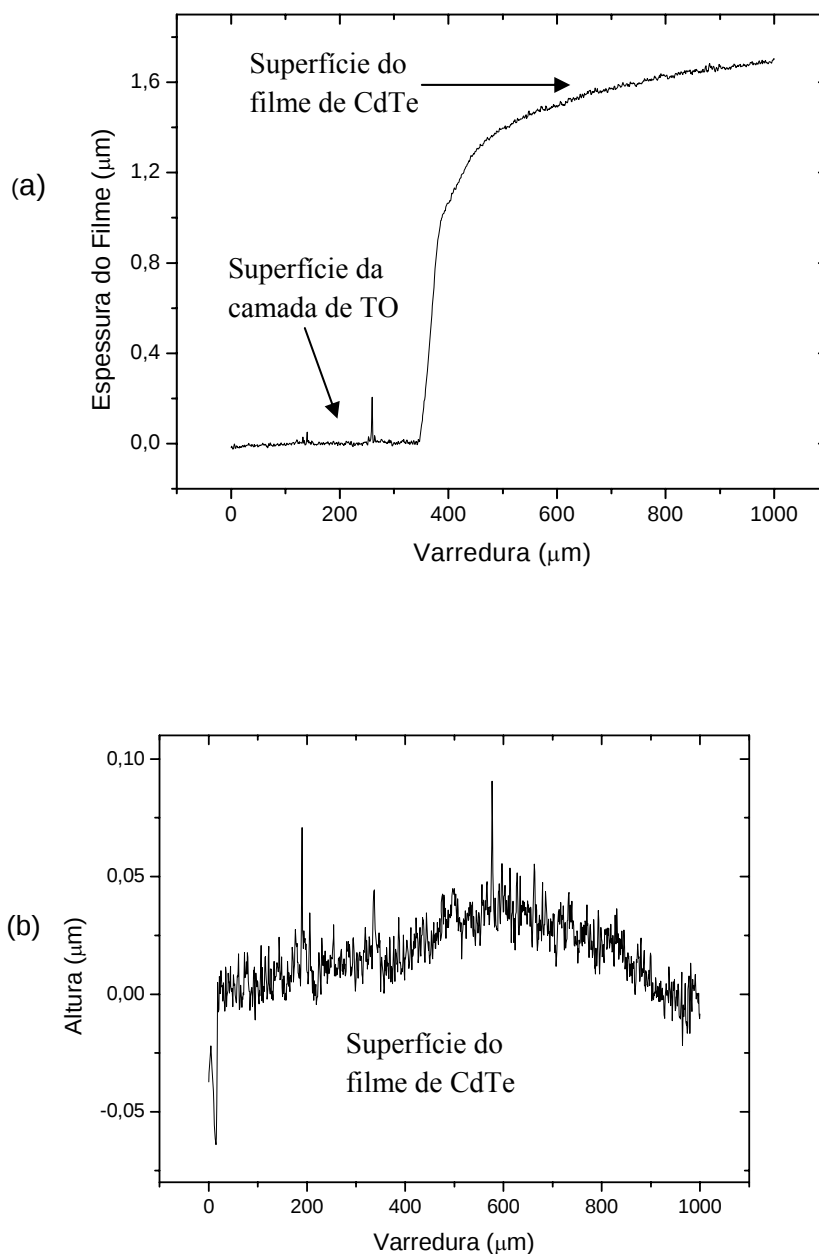


Figura 43 - (a) Gráfico da espessura da amostra L2/08; (b) Superfície na região central da amostra L2/08.

Apesar da rugosidade provavelmente influenciar de alguma maneira as propriedades da célula solar, neste trabalho não analisamos esta influência. Entretanto, como observou-se que o valor de rugosidade medido podia ser superior a 200 nm (inclusive para o filme de SnO₂ no substrato de vidro), foi tomado o cuidado de trabalhar com filmes de CdTe e de alumínio com espessura suficiente para evitar a possibilidade de curto-circuito.

Na figura 43(a), observa-se, também, que as amostras apresentam uma curvatura na superfície livre do filme. Esta curvatura ocorre durante o resfriamento da amostra, logo após o crescimento, pois o coeficiente de dilatação do filme de CdTe é menor que o coeficiente de dilatação do substrato de vidro (tabela 5).

Material	Coeficiente de dilatação linear (°C ⁻¹)
CdTe	$4,5 \times 10^{-6}$
Vidro	9×10^{-6}

Tabela 5 - Valores dos coeficientes de dilatação linear do CdTe e do vidro [11].

Também, com a utilização do perfilômetro foram realizadas três medidas de espessura do filme de alumínio, uma em cada região da amostra. A espessura média foi de $(1,01 \pm 0,06)$ µm para as amostras crescidas na técnica MBE e de $(1,6 \pm 0,2)$ µm para as amostras crescidas HWE.

4.2. Difração de Raio-X

A técnica de difração de raio-X foi utilizada para verificar a influência da temperatura do substrato e da espessura nas propriedades das camadas utilizadas na fabricação das células solares. Para isso, foram selecionadas as três amostras mostradas na tabela 6. Duas com a mesma temperatura de crescimento, mas espessuras diferentes, e duas com aproximadamente a mesma espessura, mas temperaturas de crescimento diferentes.

Técnica de crescimento	Amostra	Temperatura da fonte (°C)	Temperatura do substrato (°C)	ΔT (horas)	Espessura (μm)
MBE	D01	580	300	3	$0,85 \pm 0,02$
	D04	580	300	1,5	$0,500 \pm 0,009$
	D06	580	100	1,5	$0,64 \pm 0,03$

Tabela 6 - Amostras com diferentes espessuras e temperaturas do substrato.

O gráfico da figura 44 apresenta o resultado para as amostras com a mesma temperatura de substrato. Os dois espectros estão normalizados e deslocados de 0,1 para melhor visualização. Os picos de difração característicos do CdTe estão apresentados com os respectivos índices de Miller, sendo que o pico mais intenso é a reflexão (111). Para o CdTe policristalino a reflexão mais intensa deveria ser a (220), indicando uma orientação preferencial das amostras nesta direção cristalográfica (111). Nos dois caso, pode-se ver também alguns picos característicos do SnO_2 . A diferença mais evidente é a menor intensidade relativa dos picos do SnO_2 para a amostra D01, devido a maior espessura da camada de CdTe. Entretanto, a diferença mais significativa é a menor intensidade relativas dos picos (220), (311) e (331) em relação ao pico (111), observada para a amostra D01. No difratograma da amostra D01, quase não é possível observar o pico (331). Isto indica que, amostras mais espessas apresentam um maior grau de orientação preferencial na direção (111).

A figura 45 mostra o difratograma das amostras com aproximadamente a mesma espessura, mas com diferentes temperaturas. Neste caso, pode-se observar que os picos (220)

e (311) referentes à amostra D06 são mais largos que os da amostra D04, significando que a qualidade cristalina da amostra D04, crescida a uma temperatura maior (300 °C) é melhor.

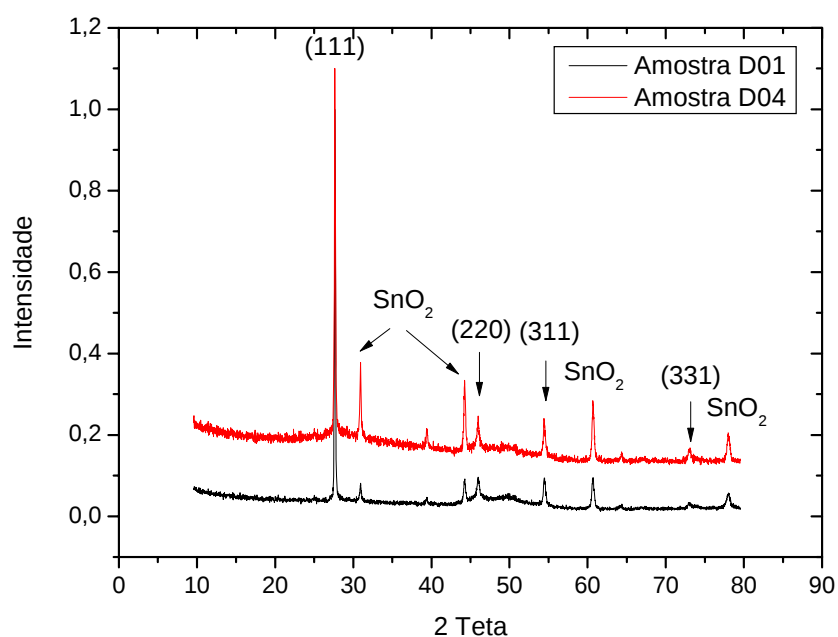


Figura 44 - Gráfico de difração das amostras D01 ($T_S=300^{\circ}\text{C}$ e $\Delta t=3$ horas) e D04 ($T_S=300^{\circ}\text{C}$ e $\Delta t=1,5$ horas).

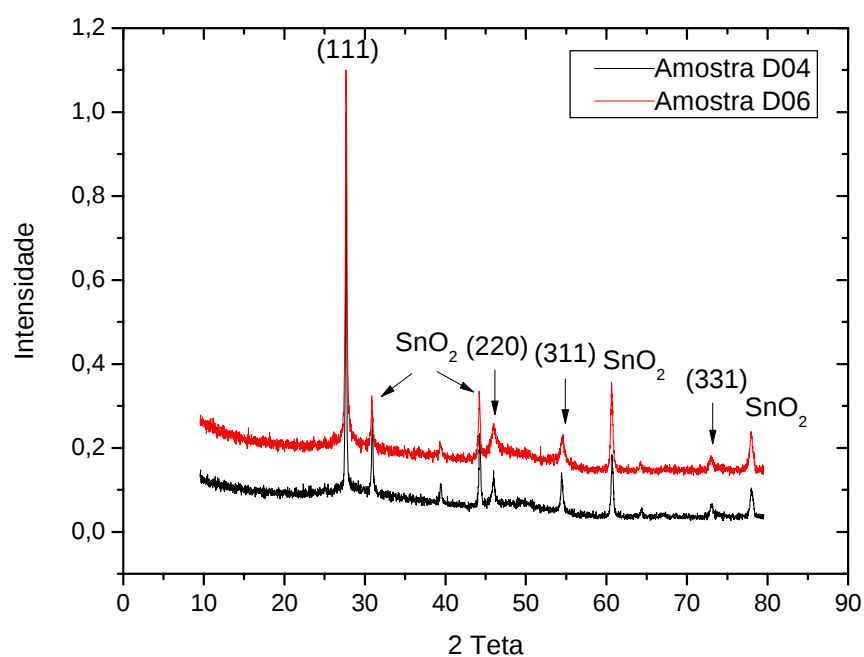


Figura 45 - Gráfico de difração das amostras D04 ($T_S=300^{\circ}\text{C}$ e $\Delta t=1,5$ horas) e D06 ($T_S=100^{\circ}\text{C}$ e $\Delta t=1,5$ horas).

Assim, podemos concluir que os resultados das medidas de difração mostram, como era esperado, que filmes de CdTe crescidos utilizando uma maior temperatura do substrato apresentam maior qualidade cristalina. Além disso, todos os filmes apresentam tendência a se orientarem preferencialmente na direção (111), mesmo sendo depositados em substratos amorfos. Como o CdTe apresenta estrutura cristalina cúbica, esta orientação preferencial na direção (111) implica que os grãos devem apresentar, em sua maioria, a forma de uma pirâmide de base triangular, como mostra a figura 46.

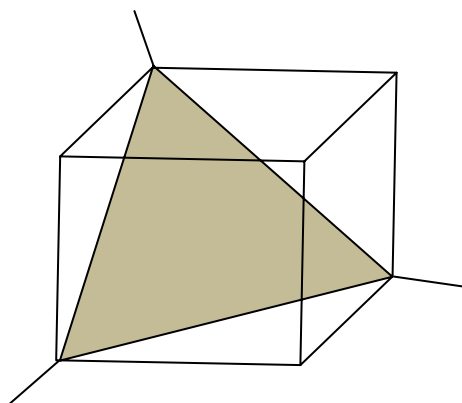


Figura 46 - Estrutura cristalina cúbica com maior concentração de átomos no plano (111).

4.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Os resultados das medidas de AFM mostram que os filmes de CdTe obtidos apresentam a superfície caracterizada por grãos de diferentes tamanhos com formato piramidal, confirmando a morfologia esperada pela orientação preferencial na direção (111). Isto pode ser observado claramente na figura 47, que mostra a imagem AFM tridimensional com dimensão de 5 microns x 5 microns para a amostra L2/08.

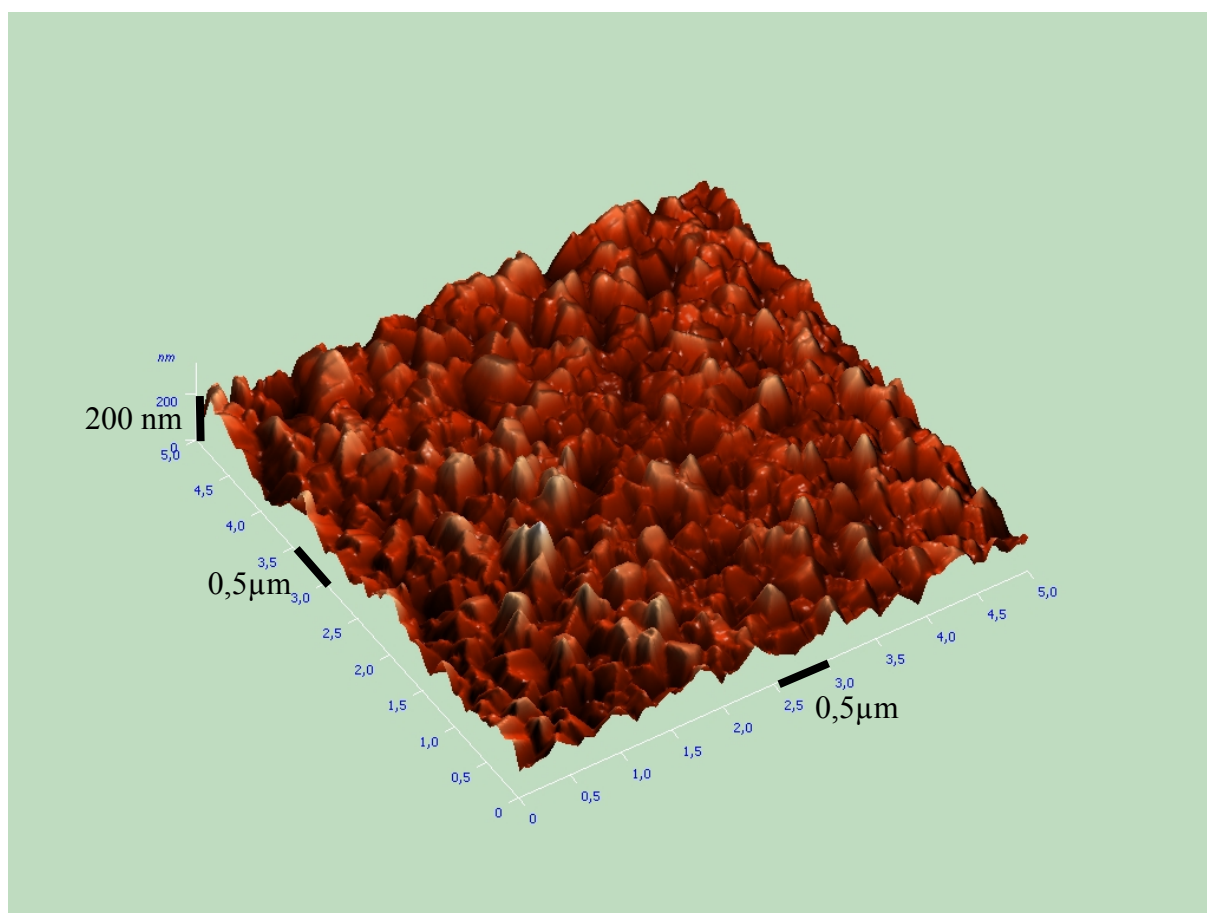
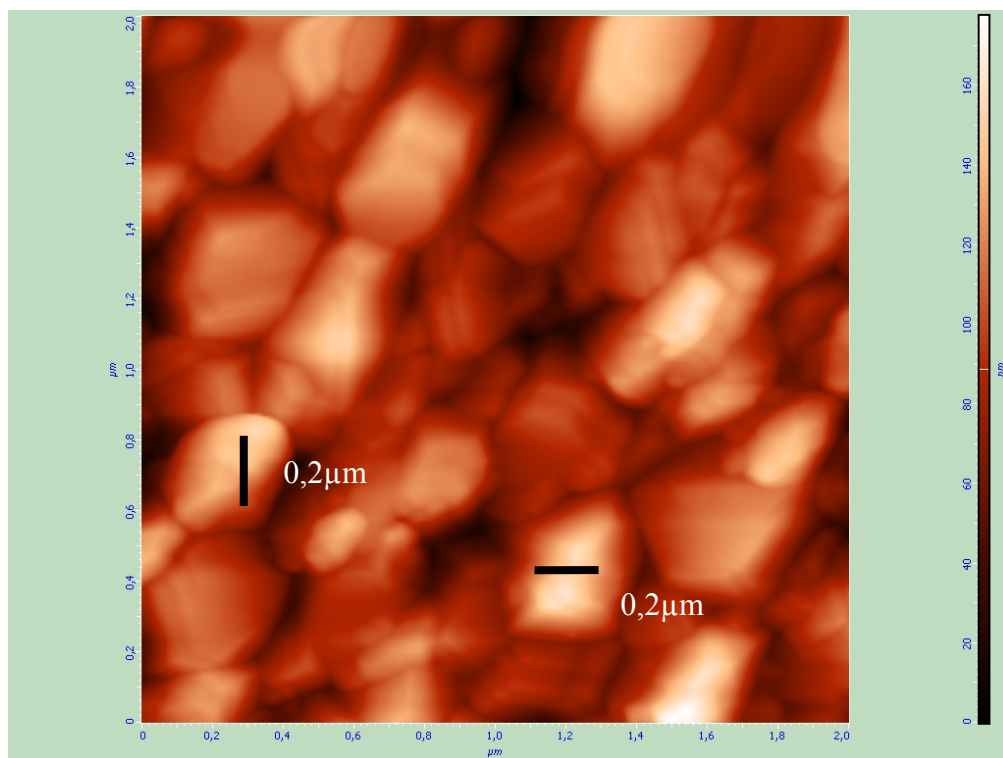


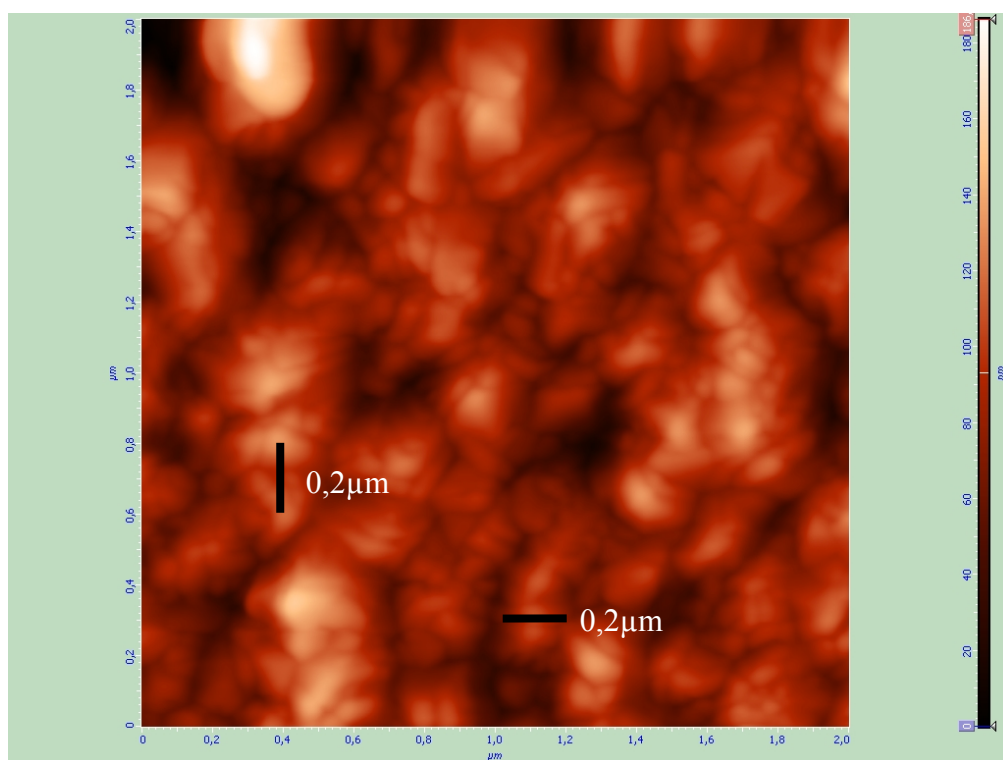
Figura 47 - Formato piramidal de base triangular da estrutura cristalina cúbica do filme de CdTe, amostra L2/08 ($T_s=300^{\circ}\text{C}$ e $\Delta t=1,5$ horas).

A escala vertical mostra uma variação na altura dos grãos da ordem de 150 a 200 nm, concordando com os resultados obtidos por perfilometria.

As medidas de AFM permitem também observar o efeito da espessura e da temperatura de crescimento na morfologia dos grãos dos filmes de CdTe. A figura 48 mostra o efeito da temperatura de crescimento.



(a)



(b)

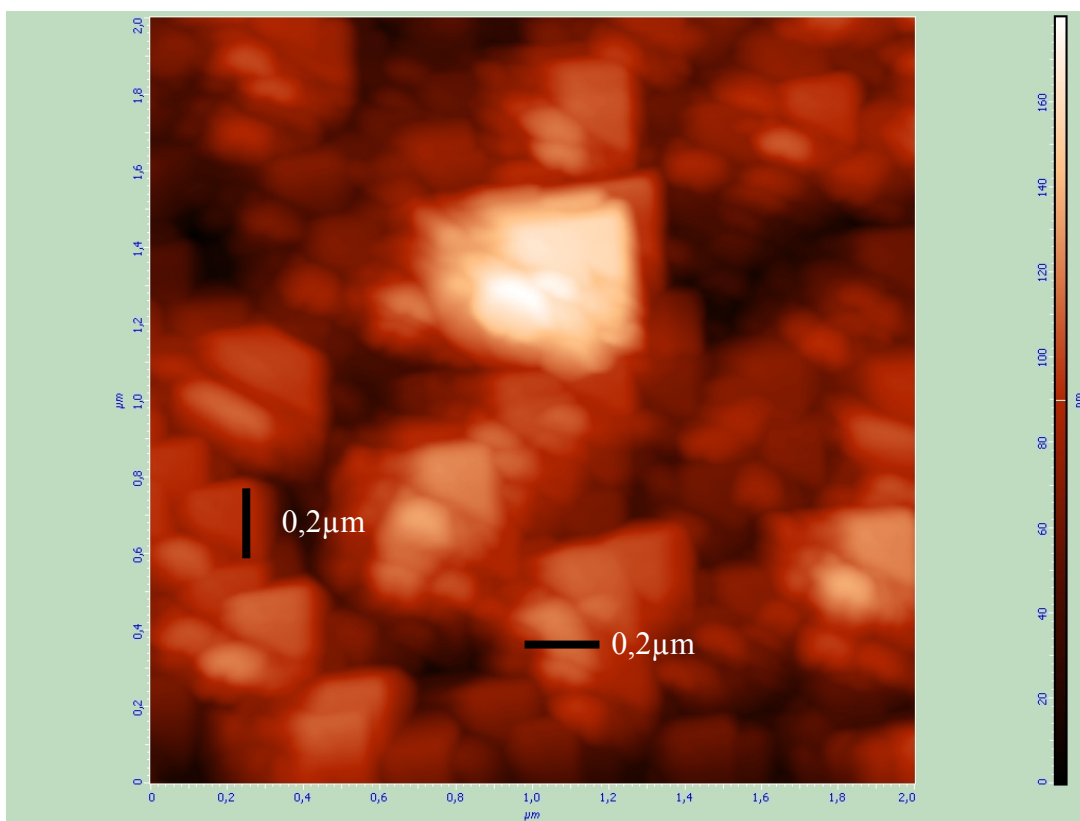
Figura 48 - Formato dos grãos do filme de CdTe, (a) amostra L2/08 ($T_s=300^0\text{C}$ e $\Delta t=1,5$ horas); (b) amostra L2/10 ($T_s=150^0\text{C}$ e $\Delta t=1,5$ horas).

É possível observar que a amostra L2/08, crescida a 300 °C apresenta um tamanho médio dos grãos bem maior que a amostra L2/10, crescida a 150 °C. O aumento do tamanho dos grãos com o aumento da temperatura do substrato é um efeito esperado, pois o aumento da temperatura promove uma maior mobilidade dos átomos na superfície do substrato durante o crescimento, favorecendo o crescimento dos grãos.

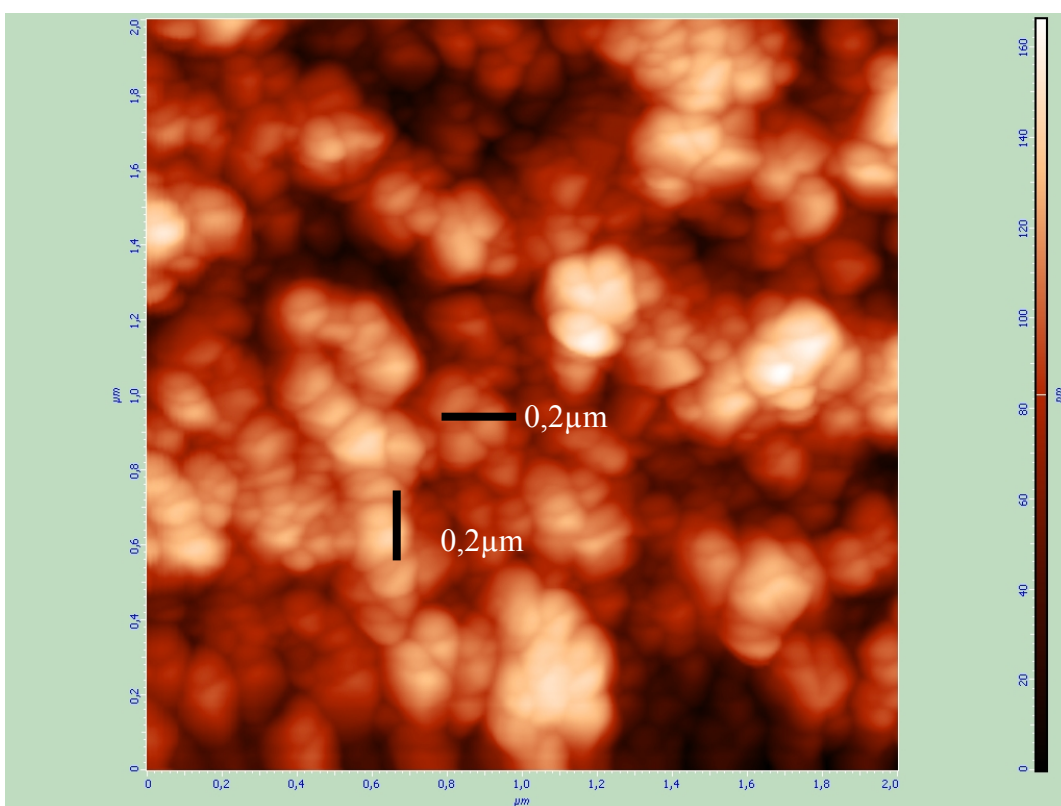
Estas observações confirmam os resultados das medidas de difração de raios-x, uma vez que o aumento no tamanho médio dos grãos significa um maior grau de cristalinidade e, portanto, uma redução na largura dos picos de difração.

Na figura 49, pode-se observar que a amostra D01, crescida a 300 °C apresenta um tamanho médio dos grãos igual o da amostra D04, crescida também a 300 °C. As amostras D01 apresenta um tempo de crescimento maior que a amostra D04, como mostra a tabela 5.

Através da figura 49(a) observe que possuem regiões mais escuras e mais claras que a figura 49(b), ou seja, a amostra D01 possui maior rugosidade que a amostra D04. Logo, com o aumento da espessura do filme espera-se que aumente a rugosidade, isto é, que a escala vertical aumente.



a)



b)

Figura 49 - Formato dos grãos do filme de CdTe, (a) amostra D01 ($T_s=300^{\circ}\text{C}$ e $\Delta t=3$ horas);

(b) amostra D04 ($T_s=300^0\text{C}$ e $\Delta t=1,5$ horas).

4.4. Curva IxV

Utilizando o sistema de medida descrito na seção 3.5, para cada amostra foram realizadas duas medidas uma com a incidência de luz através de uma lâmpada incandescente de 100 W e outra no escuro. Como o objetivo do trabalho é observar o efeito da incidência de luz na célula, as medidas foram restritas à região de tensões e correntes baixas, permitindo medir com precisão os valores de corrente de curto circuito e tensão de circuito aberto.

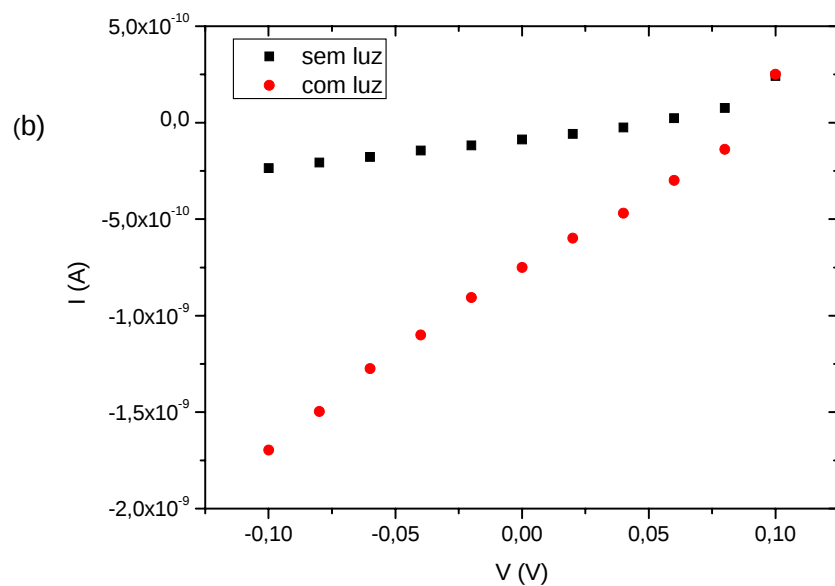
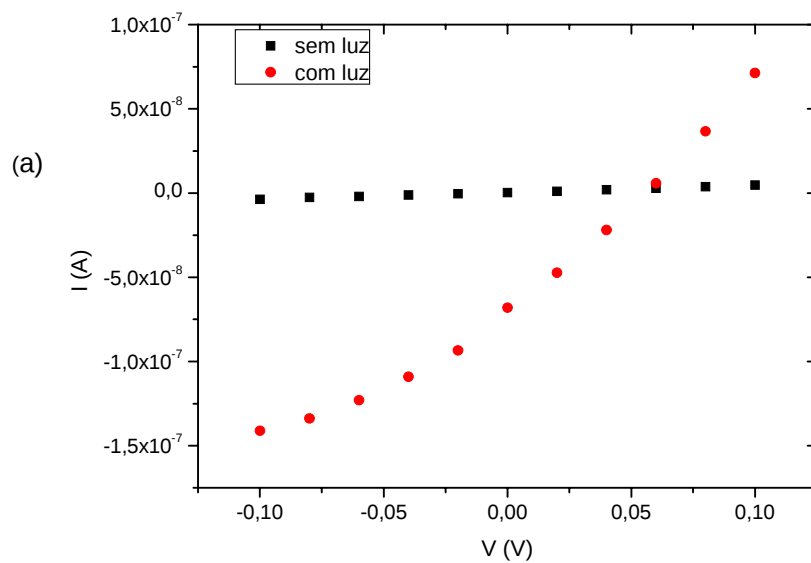


Figura 50 - Curva IxV levantada pelo equipamento Keithley da amostra, (a) L2/08 ($T_s=300^{\circ}\text{C}$ e $\Delta t=1,5$ horas); (b) L2/10 ($T_s=150^{\circ}\text{C}$ e $\Delta t=1,5$ horas).

A figura 50 mostra detalhes da região de baixa voltagem das curvas I x V obtidas no escuro e sob iluminação para duas das amostras analisadas. É possível observar o aumento da corrente de curto-circuito ($V=0$) quando a luz incide no dispositivo e determinar os principais parâmetros que caracterizam os protótipos construídos sob a incidência de luz.

A tabela 7 apresenta os valores de corrente de curto circuito e tensão de circuito aberto para alguns dos protótipos típicos fabricados durante este trabalho.

Amostra	Temperatura da fonte ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura do substrato ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT (horas)	Corrente de curto circuito (A)	Tensão de circuito aberto (V)
L2/02	520	150	5	$1,2 \times 10^{-8}$	$2,8 \times 10^{-4}$
L2/10	520	150	1,5	$1,7 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-4}$
L2/08	520	300	1,5	$6,8 \times 10^{-8}$	$5,6 \times 10^{-2}$
L2/03-1	520	150	3	$8,2 \times 10^{-9}$	$3,0 \times 10^{-2}$
L2/03-2	520	150	3	$6,5 \times 10^{-10}$	$1,7 \times 10^{-4}$
L2/03-3	520	150	3	$1,3 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-4}$

Tabela 7 - Valores de corrente de curto circuito e tensão de circuito aberto para algumas amostras com diferentes espessuras e temperaturas do substrato.

A primeira observação que pode ser feita com base nos valores apresentados nesta tabela é que dispositivos fabricados a partir de uma mesma amostra de filme fino apresentam resultados muito diferentes. Isto significa que o processo de fabricação utilizado não apresenta boa reprodutibilidade. Isto pode estar relacionado com a manipulação dos filmes após o crescimento, cuidados com a limpeza da superfície antes da deposição dos contatos de Al ou até mesmo com a não uniformidade na espessura e a rugosidade da superfície dos filmes de CdTe.

Entretanto, é possível tirar algumas conclusões importantes. A primeira delas é que os dispositivos construídos com as amostras mais espessas (L2/02 e L2/03) apresentaram valores de corrente de curto-circuito menor do que aqueles construídos a partir das amostras mais

finas (L2/08 e L2/10). Isto acontece provavelmente, porque nos filmes mais espessos, devido ao alto índice de absorção do CdTe, a maior parte da luz incidente é absorvida longe da região da barreira Schottky. Como o tempo de vida dos portadores gerados é pequeno, devido à presença de defeitos na camada semicondutora, eles se recombinaem antes de atingirem a região da barreira e não são coletados pelo campo elétrico, não contribuindo para a corrente externa.

A outra conclusão é que os dispositivos obtidos a partir das amostras crescidas a uma temperatura maior de crescimento (L2/08) apresentam valores de corrente de curto circuito superior do que os dispositivos fabricados a partir das amostras crescidas a temperatura baixa (L2/10). Este resultado já era esperado, pois as medidas de difração de raios-x e AFM mostraram que as amostras crescidas em temperaturas mais altas apresentam grãos maiores e maior qualidade cristalográfica e, portanto, devem apresentar uma menor quantidade de defeitos e portadores de carga com maior tempo de vida. Desta forma, nos dispositivos fabricados a partir deste material existe uma maior probabilidade dos portadores gerados, serem coletados pelo campo elétrico da barreira e contribuir para a corrente externa.

Outra observação importante, é que mesmo para as células que apresentaram os maiores valores de corrente de curto circuito, os valores observados da tensão de circuito aberto são muito pequenos, ficando entre 0,0002 de 0,06 V. Estes valores são cerca de 10 a 1000 vezes menores que os valores ideais para o CdTe. Isto indica que os diodos obtidos neste trabalho, apesar de apresentarem o comportamento típico esperado, estão muito longe de um diodo ideal.

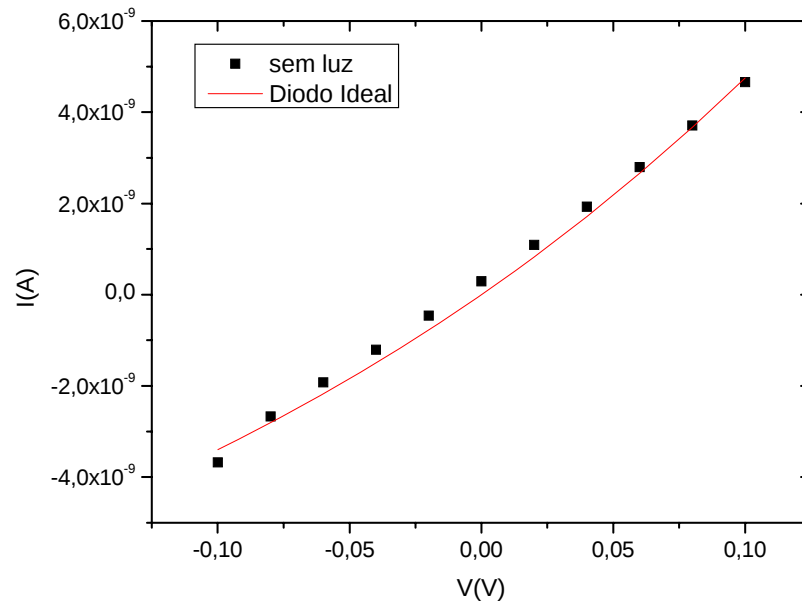


Figura 51 - Curva IxV levantada pelo equipamento Keithley da amostra L2/08 e a curva característica de um diodo ideal.

Isto pode ser observado quando se ajusta as curvas obtidas no escuro, com a equação do diodo ideal apresentada na equação 3. Este ajuste pode ser observado na figura 51, para o dispositivo L2/08, aquele que apresenta a melhor eficiência. Apesar da qualidade do ajuste ser razoável, o fator de idealidade obtido é 132, muito longe do valor ideal igual a 2 para uma barreira Schottky ideal.

Como os diodos obtidos estão muito longe de um diodo ideal, é de se esperar que a eficiência das células fabricadas seja muito pequena. O valor da eficiência determinada para o dispositivo L2/08 utilizando a equação 6 foi menor que 1%.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO E PERSPECTIVA

Neste trabalho estudou-se a história do desenvolvimento das tecnologias de células solares de filmes finos de CdTe desde sua descoberta até os dias atuais, e também uma revisão da literatura sobre as células solares, da teoria dos semicondutores, da junção *p-n* e da barreira Schottky, com suas respectivas curvas IxV.

Para a fabricação de células solares baseadas no contato tipo barreira Schottky Al-CdTe, os filmes de CdTe foram produzidos pela técnica de epitaxia por paredes quentes (HWE) e epitaxia por feixe molecular (MBE), crescidos sobre um substrato de vidro recoberto com uma camada de TO (óxido de estanho dopado com Flúor – SnO₂F) com diferentes taxas de deposição e da temperatura do substrato (100⁰C, 150⁰C, 200⁰C e 300⁰C). A espessura dos filmes foi determinada por medidas de perfilometria, que também revelou que as amostras apresentam uma curvatura devido à diferença de coeficientes de dilatação entre o substrato e o CdTe durante o resfriamento.

Medidas de microscopia de força atômica (AFM) revelaram que o aumento da temperatura do substrato contribuiu para o aumento do tamanho médio dos grãos, e os filmes apresentaram maior qualidade cristalina. Essa técnica foi complementar à difração de raios-X, pois os filmes apresentaram uma morfologia de superfície na forma de pirâmides, características da direção de crescimento preferencial (111), mesmo sendo depositados em substratos amorfos. Estas observações confirmam os resultados das medidas de difração de raios-x, uma vez que o aumento no tamanho médio dos grãos significa um maior grau de cristalinidade e, portanto, uma redução na largura dos picos de difração.

A caracterização elétrica das células solares foi realizada através do levantamento de curvas IxV que permitiram uma comparação quantitativa da corrente de curto circuito e da tensão de circuito aberto de diferentes espessuras e temperaturas do substrato. Esses resultados concordaram com os resultados das medidas de difração de raios-x e AFM, onde as amostras crescidas em temperaturas mais altas apresentam grãos maiores e maior qualidade cristalográfica e, portanto, devem apresentar uma menor quantidade de defeitos e portadores de carga com maior tempo de vida.

O rendimento alcançado por nós foi muito menor que 1% e o fator de idealidade obtido foi de 132, muito longe do valor ideal igual a 2 para uma barreira Schottky. Os

dispositivos fabricados a partir de uma mesma amostra de filme fino apresentaram resultados muito diferentes e não tiveram reprodutibilidade.

Como perspectiva deste trabalho, verifica-se a necessidade de melhorar os contatos elétricos e o crescimento de filmes com maiores temperaturas de substrato e diferentes espessuras, que possam ser utilizados para novos testes destes dispositivos.

Com este trabalho, pode-se entender os conceitos físicos envolvidos no funcionamento de uma célula solar e ter uma idéia das dificuldades tecnológicas existentes e que ainda têm que ser superadas para que a célula alcance rendimento previsto teoricamente.

Assim, espera-se que este trabalho tenha continuidade para que possamos entender melhor os fenômenos físicos envolvidos, bem como adquirir melhores técnicas de fabricação, que poderão também ser utilizadas na produção de outros dispositivos de semicondutor.

BIBLIOGRAFIA

1. Almir Ghensev, Materiais e Processos de Fabricação de Células Fotovoltaicas, Monografia, Universidade Federal de Lavras, (2006).
2. J. S. Agnaldo; J. B. V.Bastos; J. C. Cressoni, e G. M. Viswanathan, Células Solares de TiO_2 Sensibilizado por Corante, Revista Brasileira de Ensino de Física, V. 28, n. 1. p. 77-84, 2006.
3. Antonio de Campos Sarchs, Fabricação e Estudo de Célula Solar de Barreira Schottky, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, (1978).
4. Bernardo Radefeld. Meirelles, Fabricação de Células Solares, Relatório Final de Atividades, Instituto de Física Gleb Wataghin, (2002).
5. Sukarno Olavo Ferreira, Fabricação de células solares de filmes finos de CdTe, Projeto CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico, Edital 70-2009.
6. Vivienne Denise Falcão, Fabricação de Células Solares de CdS/CdTe, Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, (2005).
7. Miguel C. Brito e João M. Serra, Células Solares para a produção de energia elétrica, Departamento de Física da FCUL. [<http://solar.fc.ul.pt/pt7.pdf>] acessado 10/02/2009.
8. Miguel C. Brito e José A. Silva, Energia Fotovoltaica: conversão de energia solar em eletricidade, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. [<http://solar.fc.ul.pt/pt1.pdf>] acessado 09/11/2009.
9. José Arnaldo Redinz, A junção p-n e o Diodo Retificador, Universidade Federal de Viçosa. [<http://www.ufv.br/dpf/didaticos.htm>] acessado 19/03/2010.
10. Eisberg, Resnick; *Física Quântica*, 20th Ed. Campus, Rio de Janeiro, RJ; 1979.
11. Kittel, Charles; *Introdução à Física do Estado Sólido*; 8th Ed. LTC; Rio de Janeiro, RJ; 2006.
12. D. Halliday; *Fundamentos da física 4: Ótica e Física Moderna*. 6th ed. Ltda; Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, v.4, 2003.

13. Golberi de Salvador Ferreira, Semicondutores, Universidade Federal de Santa Catarina, (2005). [<http://www.ebah.com.br/apostila-semicondutores-pdf-a36339.html>] acessado 29/03/2010.
14. Reginaldo da Silva; Adenilson J. Chiquito; Marcelo G. de Souza, e Rodrigo P. Macedo, Células Solares “Caseiras”, Revista Brasileira de Ensino de Física, V. 26, n. 4. p. 379-384, 2004.
15. Ricardo Augusto Santos de Abreu, Caracterização Elétrica de Células Solares de Tripla Junção – GaInP/GaAs/Ge, Dissertação de Mestrado, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, (2006).
16. F E Cimilli, M Saglam and a Turut, Determination of the lateral barrier height of inhomogeneous Au/ n-type InP/In Schottky barrier diodes, Semiconductor Science And Technology 22 (2007) 851 – 854.
17. L A Kosyachenko, V M Sklyarchuk, O F Sklyarchuk and V A Ganatyuk, Features of generation – recombination processes in CdTe – based Schottky diodes, Semiconductor Science And Technology 22 (2007) 911 – 918.
18. M. Kontges, I. Kunze, S. Kajari Schroder, X. Breitenmoser, B. Bjornekleit, The risk of Power loss in crystalline silicon based photovoltaic modules due to micro-cracks, Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 1131-1137.
19. Manjunatha Pattabi, Sheeja Krishnan, Ganesh, X. Mathew, Effect of temperature and electron irradiation on the I-V characteristics of Au/CdTe Schottky diodes, Solar Energy 81 (2007) 111-116.
20. Sheeja Krishnam, Ganesh Sanjeev, Manjuntha Pattabi, X. Mathew, Effect of electron irradiation on the properties of CdTe/CdS solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009) 2-5.
21. Bernardo Radefeld. Meirelles, Fabricação de Células Solares, Relatório Final de Atividades, Instituto de Física Gleb Wataghin, (2002).
22. Suelayne Moreira Lima, Variações Microestruturas em Filmes Finos de CdTe Submetidos ao Tratamento Térmico com CdCl₂, Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, (2000).
23. Adolf Goetzberger, Christopher Hebling, Hans-Wender Schock, Photovoltaic materials, history, status and Outlook, A Review Journal, Materials Science and Engineering R 40 (2003) 1- 46.

24. G. Khrypunov, A. Romeo, F. Kurdesau, D. L. Batzner, H. Zogg. A.N. Tiwari, Recent developments in evaporated CdTe solar cells, *Solar Energy Materials & Solar cells* 90 (2006) 664-677.
25. K. H. Herrmann, A. E. Rakhshani, L. Alshamary, Some properties of Au/n-CdTe Schottky barriers as established by I-V characteristics and photocurrent spectroscopy, *Solid-State Electronics* 43 (1999) 1251-1258.
26. Wagner Anacleto Pinheiro, Construção de um sistema CSS para deposição de células solares de CdS/CdTe sem quebra de vácuo, Dissertação de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, (2010).
27. Edinei Canuto Paiva, Estudo do Processo de Nucleação de CdTe Crescido Sobre Si(111) por Epitaxia de Paredes Quentes (HWE), Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, (2003).
28. Igor Renato Bueno Ribeiro, Estudo da Rugosidade de Filmes Finos de Telureto de Cádmio Crescidos por Epitaxia de Paredes Quentes, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, (2008).
29. José Eduardo de Oliveira, Caracterização de Camadas de CdTe Crescidas sobre Substrato de Vidro, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, (2007).
30. José Antônio Duarte Santos, Crescimento e Caracterização de Filmes Espessos de CdTe para a Fabricação de Detectores de Raios-X, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, (2010).
31. Joaquim Pinto Gomes, Projeto e Construção de um Sistema de Crescimento Epitaxial por Feixe Molecular, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, (2009).
32. Daniela Fernandes Amaro dos Santos, Microscopia de Força Atômica IN-SITU de Superfícies de Membranas Poliméricas de Nafion com Nanopartículas de Sílica Incorporadas, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, (2008).
33. Cristian Schweitzer de Oliveira, Caracterização por Microscopia de Força Atômica de Camadas Lipídicas Imobilizadas em Superfícies, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, (2007).

34. Fabiano Carvalho Duarte, Microscópio de Tunelamento com Varredura (STM) e Microscópio de Força Atômica (AFM), [www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/STM_AFM.pdf] acessado 01/02/2010.
35. Lucas Bleicher e José Marcos Sasaki, Introdução à Difração de Raios-X em Cristais, Universidade Federal do Ceará, (2000).
36. *Espectroscopia com raios-X e Difração de raios-X*, Prática de Laboratório de Física Moderna, Universidade Federal de Viçosa. [http://www.ufv.br/dpf/320/320.htm] acessado dia 19/03/2010.