

ISNARD DOMINGOS FERRAZ

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS  
DE CdTe EM SUBSTRATOS FLEXÍVEIS

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

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2015

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

F381c Ferraz, Isnard Domingos, 1968-  
2015 Crescimento e caracterização de filmes finos de CdTe em  
substratos flexíveis / Isnard Domingos Ferraz. – Viçosa, MG,  
2015.  
xiv, 95f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Sukarno Olavo Ferreira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.86-95.

1. Filmes finos. 2. Telureto de cádmio. 3. Substratos.  
4. Aspereza de superfície. I. Universidade Federal de Viçosa.  
Departamento de Física. Programa de Pós-graduação em Física.  
II. Título.

CDD 22. ed. 539.1

**ISNARD DOMINGOS FERRAZ**

**CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE CdTe EM  
SUBSTRATOS FLEXÍVEIS**

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

**APROVADA: 11 de agosto de 2015.**

  
-----  
**Denilson Eduardo Rodrigues**

  
-----  
**Joaquim Bonfim Santos Mendes**

  
-----  
**Virgílio de Carvalho dos Anjos**

  
-----  
**Jakson Miranda Fonseca**

  
-----  
**Sukarno Olavo Ferreira  
(Orientador)**

Aos meus pais Antônio e Esmerlinda.

À minha esposa Ângela.

Às minhas filhas Carolina e Lara.

*Eu sou o Senhor, teu Deus, que te tomo pela mão e te digo: Não temas;  
eu te ajudarei.*

(Is 41, 13)

“Não, não pares! É graça divina começar bem. Graça maior é persistir na caminhada certa. Manter o ritmo... Mas a graça das graças é não desistir. Podendo ou não podendo, caindo, embora aos pedaços, chegar até o fim.”

*Dom Hélder Câmara (1909 -1999)*

## AGRADECIMENTOS

A Deus por mais essa conquista em minha vida.

Aos meus pais Antônio Lopes Ferraz e Esmerlinda Elídia Ferraz, por acreditarem que a educação é o bem mais precioso que poderiam dar aos seus filhos.

À minha esposa Ângela e minhas filhas Carolina e Lara, que suportaram pacientemente a minha ausência. Pois, apesar de próximo, quase nunca com tempo para elas e, mesmo assim, nunca deixaram de incentivar, torcer e vibrar comigo. Esta conquista não seria possível sem vocês.

Ao professor Sukarno pela orientação, apoio, paciência e oportunidades dadas durante o doutorado. E por saber conciliar genialidade e humildade.

Ao Renan (ALMEIDA, R.A.L), que eu aprendi a admirar muito, pelo caráter, pela inteligência e dedicação ao trabalho. E com quem muito aprendi na realização deste trabalho.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa.

Aos colegas da pós-graduação, Aline, Anderson, André, Angélica, Bárbara, Bruno, Davison, Edurado, Fabiano, Ismael, Júlio, Mariele, Raniela, Renan Sander, Rodrigo, Saimon, Saulo, Tatiane e Thiago pelos momentos de estudo, pelas conversas, pelos ótimos momentos de descontração e boa convivência durante este período.

À Direção do Colégio de Aplicação da UFV - CAP COLUNI e aos professores Daniel, José Marcelo e Edson, colegas da área de Física, pelo apoio incondicional ao meu afastamento para a realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa.

A todos, meus mais sinceros agradecimentos.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>xii</b>
<b>RESUMO</b>	<b>xiii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>xiv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Filmes Finos</b>	<b>6</b>
2.1 Tecnologia de Filmes Finos . . . . .	6
2.2 Filmes Finos de CdTe . . . . .	7
2.2.1 Propriedades do CdTe . . . . .	9
2.2.2 Células Solares - junção pn . . . . .	13
2.2.2.1 Homojunção . . . . .	14
2.2.2.2 Heterojunção . . . . .	15
2.2.3 Células Solares de CdTe . . . . .	15
2.2.4 Substratos Flexíveis . . . . .	19
<b>3 Crescimento de Interfaces: Estudo da Rugosidade</b>	<b>34</b>
3.1 Fundamentos Teóricos . . . . .	35
3.2 A Classe de Universalidade de Edwards-Wilkinson . . . . .	39
<b>4 Material e Métodos</b>	<b>42</b>
4.1 Crescimento dos Filmes de CdTe . . . . .	42
4.1.1 Epitaxia de Paredes Quentes - HWE . . . . .	43

4.1.1.1	Parâmetros de crescimento dos filmes . . . . .	46
4.2	Técnicas de Caracterização . . . . .	47
4.2.1	Difração de Raios-X . . . . .	47
4.2.1.1	Formulação de Bragg . . . . .	47
4.2.1.2	Técnicas de Difração de Raios-X . . . . .	49
4.2.1.3	Medidas de Difração de Raios-X . . . . .	53
4.2.2	Microscopia de Força Atômica - AFM . . . . .	54
4.2.2.1	Caracterização Morfológica . . . . .	57
4.3	Preparação dos Substratos . . . . .	57
<b>5</b>	<b>Tensão e Textura: Resultados</b>	<b>59</b>
5.1	Estudo da Tensão nos Filmes de CdTe . . . . .	59
5.1.1	Influência do Substrato . . . . .	60
5.1.2	Influência da Temperatura do Substrato . . . . .	63
5.2	Avaliação da Evolução da Direção Preferencial . . . . .	63
5.2.1	Influência da Espessura do Filme . . . . .	65
5.2.2	Influência da Temperatura do Substrato . . . . .	67
<b>6</b>	<b>Rugosidade e Universalidade: Resultados</b>	<b>74</b>
6.1	Morfologia - Análise qualitativa . . . . .	74
6.2	Rugosidade . . . . .	76
	<b>Conclusões</b>	<b>84</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>86</b>

## LISTA DE FIGURAS

1.1	Eficiência de células solares. Fonte: National Renewable Energy Laboratory (NREL) . . . . .	3
2.1	Percentual da produção das tecnologias de filmes finos, Si monocristalino, Si policristalino e fita de Si em relação à produção fotovoltaica mundial. Ao lado do gráfico tem-se a produção, em giga-watt pico ( $GW_P$ ), das referidas tecnologias no ano de 2013. Retirada da referência [6]. . .	7
2.2	Eficiências das células solares e módulos, em escala de laboratório, das tecnologias de filme fino e Silício cristalino. O módulo corresponde a um conjunto de células conectadas. Retirada da referência [6]. . . . .	8
2.3	Percentual da produção das tecnologias em filmes finos comercializadas. Tecnologias baseadas em CdTe, Silício amorfo e em selenetos de Cobre, Índio e Gálio (CIGS). Retirada da referência [6]. . . . .	9
2.4	Estruturas de cristalização do CdTe: (a) cúbica - blenda de zinco. (b) hexagonal - wurzita. Retirada da referência [28]. . . . .	9
2.5	Fração útil de fótons que são convertidos em corrente elétrica. Retirada da referência [29]. . . . .	10
2.6	Diagrama de fase T - x do CdTe (1 atm). . . . .	11
2.7	Diagrama P -T do sistema Cd - Te. Retirada da referência [30]. . . . .	12
2.8	Formação da pn: (a) Esquema da região de depleção na junção pn. (b) Perfil das bandas de condução e de valência na região da junção em equilíbrio. Retirada das referências [4,36]. . . . .	13

2.9	Formação da homojunção pn: (a) perfil das bandas de semicondutores tipo p e tipo n, respectivamente, antes da junção. (b) Junção pn em equilíbrio. Retirada da referência [4]. . . . .	14
2.10	Formação da heterojunção pn: (a) perfil das bandas de semicondutores tipo p e tipo n, respectivamente, antes da junção. (b) Junção pn em equilíbrio. Retirada da referência [4]. . . . .	15
2.11	Eficiência teórica de alguns materiais fotovoltaicos em função do gap de energia, para espectro solar no espaço (AM0) e na superfície da Terra (AM1,5). . . . .	17
2.12	Esquema da estrutura de um célula solar convencional de filme fino de CdTe. Retirada da referência [41]. . . . .	18
2.13	Esquema das configurações das células solares: (a) superstrato e (b) substrato. Retirada da referência [16]. . . . .	18
2.14	Padrão de difração DRX do filme de CdTe depositado em Mo com fonte a 650°C e substrato a 575°C. Retirada da referência [45]. . . . .	21
2.15	Imagens de AFM (a) topografia do filme de CdTe, (b) topografia do substrato de Mo. Retirada da referência [45]. . . . .	22
2.16	Padrão de difração DRX dos filmes de CdTe: (a) como depositado, (b) após recozimento em ambiente com N <sub>2</sub> e (c) após recozimento em ambiente com ar. Retirada da referência [46]. . . . .	23
2.17	Padrão de difração DRX dos filmes de CdTe depositados em Mo: (a) como depositado, (b) após recozimento. Retirada da referência [50]. . . . .	24
2.18	Perfil de difração DRX do filme de CdTe: (a) depositado em Mo por sublimação em espaço reduzido e (b) eletrodepositado em aço inoxidável. Retirada da referência [51]. . . . .	25
2.19	Padrão de difração DRX dos filmes de CdTe eletrodepositados em aço inoxidável: (a) potencial de -1055 mV, (b) potencial de -1070 mV. Retirada da referência [47]. . . . .	26

2.20	Espectro de transmissão de diferentes tipos de poliamida. A transparência depende fortemente da espessura da poliamida. Retirada da referência [42]. . . . .	27
2.21	Morfologia das camadas de CdTe/CdS/ITO em substrato de poliamida. Retirada da referência [42]. . . . .	28
2.22	Padrão de difração DRX dos filmes de CdTe depositado em poliamida: (a) como depositado e (b) após tratamento térmico com CdCl <sub>2</sub> . Retirada da referência [47]. . . . .	29
2.23	Esquema das etapas do processo de construção célula solar em poliamida na configuração substrato. Retirada da referência [42]. . . . .	29
2.24	Padrão de difração DRX de filmes depositados em aço a diferentes temperaturas. Temperatura da fonte foi mantida em 630°C. Retirada da referência [48]. . . . .	30
2.25	Morfologia dos filmes de CdTe preparados por CSS em substrato de aço a diferentes temperaturas de substrato: (a) 530°C, (b) 550°C e (c) 570°C. Retirada da referência [48]. . . . .	31
2.26	Padrão de difração DRX dos filmes de CdTe preparados por HVE em diferentes substratos: (I) vidro, (II) aço inoxidável e (III) molibidênio. Retirada da referência [13]. . . . .	33
3.1	Comportamento típico da rugosidade com o tempo. Inicialmente, tem-se um aumento segundo uma lei de potência e, após o tempo de saturação ( $t_s$ ), aproxima-se de um valor constante. Nota-se a relação do tempo de saturação $t_s$ com o tamanho $L$ do sistema. Adaptada da referência [56].	36
4.1	Representação esquemática de técnicas de deposição de filmes finos de CdTe. Retirada da referência [31]. . . . .	43
4.2	Equipamento de HWE - Laboratório de Epitaxia UFV: ambiente protegido por uma campânula de vidro (ambiente de vácuo). Durante o crescimento atinge-se pressão da ordem de $10^{-7}$ Torr. . . . .	44

4.3	Equipamento de HWE: (a) Visualização do fornos da fonte e do substrato e (b) esquema dos sistema de fornos. . . . .	45
4.4	Esquema de difração de Bragg em uma família de planos cristalinos separados por uma distância d. . . . .	48
4.5	Esquema da geometria Bragg-Brentano. Retirada da referência [67] . . . . .	50
4.6	Representação da varredura $\theta$ - $2\theta$ . Retirada da referência [67] . . . . .	52
4.7	Esquema da varredura com incidência rasante. Retirada da referência [67].	53
4.8	Difratômetro do Laboratório do DPF - UFV. . . . .	54
4.9	Esquema de um AFM apresentadno os principais componentes. Retirada da referência [18]. . . . .	55
4.10	Relação da força entre ponta e amostra e regimes de operação. Retirada da referência [70]. . . . .	56
4.11	Variação da amplitude de oscilação devido a aproximação ponta/amostra: (a) amplitude livre e (b) amplitude reduzida. Retirada da referência [69]. . . . .	56
5.1	Padrão de difração DRX, obtido por varredura com incidência rasante, de filme de CdTe crescido em FTO/Vidro. A linha vermelha corresponde ao ângulo de espalhamento $2\theta$ do pico (111) da amostra padrão. A linha preta corresponde ao ângulo de espalhamento $2\theta$ para amostra em FTO/Vidro na varredura com ângulo de incidência $\alpha = 5,0^\circ$ . . . . .	61
5.2	Tensão ( $\varepsilon$ ) no filme de CdTe depositado em FTO/vidro, Kapton e aço inoxidável. Temperatura dos substratos $250^\circ\text{C}$ e espesura do filme $\approx 1,5 \mu\text{m}$ . . . . .	61
5.3	Tensão ( $\varepsilon$ ) em filmes de CdTe crescidos em Kapton: (a) espesura $\approx 0,2 \mu\text{m}$ e (b) espesura $\approx 1,5 \mu\text{m}$ . . . . .	62
5.4	Tensão ( $\varepsilon$ ) no filme de CdTe depositado em FTO/vidro, espesura $\approx 1,5 \mu\text{m}$ . . . . .	63
5.5	Padrão de DRX do CdTe pó (ICSD - Inorganic Crystal Structure Database). . . . .	65

5.6	Padrão de DRX dos filmes de CdTe crescido em substrato FTO/vidro à temperatura de 150°C: (a) espessura $\approx 0,2 \mu\text{m}$ e (b) espessura $\approx 1,5 \mu\text{m}$ .	66
5.7	Probabilidade de encontrar o pico (111) em filmes de CdTe em função da espessura do filme. Substratos: (a) FTO/Vidro e (b) Kapton. . . . .	68
5.8	Padrão de DRX dos filmes de CdTe crescidos em substrato de aço inoxidável. Espessura dos filmes $\approx 0,2 \mu\text{m}$ e temperatura do substrato: (a) 150°C e (b) 250°C . . . . .	69
5.9	Padrão de DRX dos filmes de CdTe crescidos em substrato Kapton à temperatura de 150°C: (a) espessura $\approx 0,2 \mu\text{m}$ e (b) espessura $\approx 1,5 \mu\text{m}$ .	72
5.10	Padrão de DRX dos filmes de CdTe crescidos em substrato Kapton à temperatura de 250°C: (a) espessura $\approx 0,2 \mu\text{m}$ e (b) espessura $\approx 1,5 \mu\text{m}$ .	73
6.1	Imagens de AFM das superfícies de filmes de CdTe crescidos sobre substratos de Kapton à temperatura de 150°C, fluxo molecular $\approx 1,38 \text{ \AA}/\text{s}$ , pressão da câmara $\sim 10^{-7} \text{ Torr}$ e tempos de: (a) $t = 25 \text{ min}$ , (b) $t = 60 \text{ min}$ , e (c) $t = 360 \text{ min}$ . . . . .	75
6.2	Evolução da rugosidade, observada a partir de uma janela quadrada de lado $L = 10 \mu\text{m}$ , de superfícies de filmes de CdTe depositados sobre substratos de Kapton. Uso da técnica de HWE. Parâmetros de crescimento: Temperatura do substrato 150°C, fluxo molecular $\approx 1,38 \text{ \AA}/\text{s}$ e pressão da câmara $\sim 10^{-6} \text{ Torr}$ . As linhas tracejadas em preto e em vermelho são orientações para os olhos e demarcam, respectivamente, regimes descritos por $\beta = 0.4(1)$ e $-0.01(3)$ . . . . .	76
6.3	Espectro de potência médio de amostras crescidas em Kapton a 150°C, usando a técnica de HWE. Parâmetros de crescimento: Temperatura do substrato 150°C, fluxo molecular $\approx 1,38 \text{ \AA}/\text{s}$ e pressão da câmara $\sim 10^{-6} \text{ Torr}$ . . . . .	78
6.4	Gráfico log-log de $k_c$ em função do tempo $t$ , explicitando a obtenção do expoente dinâmico $z$ que corresponde à inclinação da reta. . . . .	80

6.5	Gráfico principal: Distribuição de alturas reescaladas ( $\log \times \log$ ) a média nula e variância unitária para filmes de CdTe crescidos sobre Kapton pela técnica de HWE. Temperatura do substrato $150^{\circ}\text{C}$ , fluxo molecular $\approx 1,38 \text{ \AA}/s$ e pressão da câmara $\sim 10^{-7}\text{Torr}$ . . . . .	81
6.6	Distribuição de alturas reescaladas em escala $\log \times \text{linear}$ , dando ênfase no colapso do pico. A gaussiana (curva <i>cyan</i> ) é comparada com as distribuições de filmes crescidos a $t = 25 \text{ min}$ (triângulo laranja) e $t = 360 \text{ min}$ (círculo preto). . . . .	81
6.7	Coefficientes de Skewness e Kurtosis evoluindo no tempo. A linha sólida representa os valores de $S$ e de $K$ esperados para classe EW no regime de crescimento. . . . .	82

## RESUMO

FERRAZ, Isnard Domingos, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto, 2015 **Crescimento e Caracterização de Filmes Finos de CdTe Em Substratos Flexíveis**. Orientador: Sukarno Olavo Ferreira.

Nesta tese, estudamos os efeitos da temperatura do substrato na evolução da textura, rugosidade e tensão em filmes finos de CdTe crescidos sobre substratos de SnO<sub>2</sub>/Vidro, folha de poliamida (Kapton<sup>®</sup>) e lâmina de aço inoxidável, além de determinar os expoentes e a classe de universalidade do processo de crescimento. Os filmes de CdTe foram depositados pelo método de epitaxia de paredes quentes (HWE) a uma taxa de 0,5  $\mu\text{m}/\text{h}$  enquanto a temperatura do substrato variou de 150 a 250<sup>o</sup>C. A estrutura e a morfologia dos filmes crescidos foram caracterizadas por difração de raios-x (DRX) e microscopia de força atômica (AFM). As medidas de raios-X mostram que os filmes crescidos em todos os substratos são policristalinos com orientação preferencial (111), embora os filmes crescidos sobre Kapton mostrem menor cristalinidade. As imagens de AFM foram utilizadas para determinar a rugosidade global, distribuições de altura e o espectro de potência com o objetivo de encontrar, juntamente com os indícios dos expoentes, a classe de universalidade do processo de crescimento. Nossos resultados mostram que, os filmes crescidos sobre Kapton a baixa temperatura seguem a classe de universalidade Edwards-Wilkinson (EW).

## ABSTRACT

FERRAZ, Isnard Domingos, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, August, 2015  
**Growth and Characterization of CdTe Thin Films On Flexible Substrates.**  
Adviser: Sukarno Olavo Ferreira.

In this thesis, we studied the effect of the substrate temperature in the evolution of texture, roughness and strain of CdTe thin films grown on different substrates. The samples were grown on SnO<sub>2</sub>/glass, polyamide sheet (Kapton<sup>®</sup>) and stainless steel foil using the Hot Wall Epitaxy technique. The growth rate was approximately the same for all samples, about 0,5  $\mu\text{m}/\text{h}$ , while the substrate temperature was changed between 150 and 250°C. The grown films structure and surface morphology were characterized by xray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM). The X-ray measurements show that films grown on all substrates are polycrystalline with (111) preferential orientation, although the films grown on Kapton show much lower crystallinity. The AFM images were used to calculate the global roughness, height distributions and the power spectrum with the objective to determine the universality class of the growth process. Our results show that the films grown on Kapton at a low temperature follow the Edwards-Wilkinson (EW) universality class.

# Capítulo 1

## Introdução

A demanda da sociedade moderna por energia e o desejo de recursos alternativos de energia com menor dependência dos combustíveis fósseis são cada vez maiores. As preocupações ambientais globais e a crescente demanda de energia, aliados ao progresso em novas tecnologias, estão abrindo oportunidades para a utilização de recursos energéticos renováveis. Há uma necessidade urgente de contar com tecnologias que sejam economicamente viáveis e ambientalmente amigáveis. Ao longo das últimas décadas, a produção de energia renovável tem atraído atenção significativa em todo o mundo, sendo considerada como o fator chave para alcançar a sustentabilidade [1,2].

Neste contexto, a produção de energia elétrica a partir de fontes de energia renováveis ganha destaque e, dentre as fontes, destaca-se a energia solar, que é considerada a mais abundante, inesgotável e limpa de todos os recursos de energia renovável, tem um enorme potencial e seu uso está crescendo rapidamente [3–5].

A tecnologia fotovoltaica tem se tornado um ator importante no setor de energia elétrica em vários países. A produção mundial de células solares e módulos que em 2009 era de 12,3 GW cresceu para mais de 20 GW um ano mais tarde. A taxa de crescimento anual de instalações fotovoltaicas, no período de 2000 a 2013, foi de 44 % [6]. Globalmente, 160 bilhões de kWh foram produzidos em 2014 por sistemas fotovoltaicos instalados até janeiro de 2014. Isso representa cerca de 0,85 % da demanda de energia elétrica do planeta. No entanto, a energia fotovoltaica ainda é vista com preocupação no que se refere aos custos e à eficácia. A expectativa é que se torne verdadeiramente a

## 1. Introdução

---

principal corrente, dentre as fontes renováveis, quando o ponto crítico de alto desempenho for alcançado e o seu custo se tornar comparável com outros recursos energéticos disponíveis [7–9].

Os materiais mais utilizados, comercialmente, na tecnologia fotovoltaica são semicondutores na forma cristalina e como filmes finos. Atualmente, as tecnologias baseadas em Si cristalino e em filmes finos dominam o mercado fotovoltaico. Mas a área de conversão fotovoltaica é dinâmica com elevada atividade de pesquisa e desenvolvimento. Vários tipos de células solares baseadas em Si, filmes finos e até mesmo materiais orgânicos estão sendo desenvolvidas ao longo dos últimos anos. A figura 1.1 mostra a evolução da eficiência de dispositivos solares das principais tecnologias de conversão ao longo dos últimos 38 anos.

Pode-se observar, nesse gráfico, tanto a diversidade de tecnologias em desenvolvimento quanto o grau de maturidade da maior parte das tecnologias, o que permite colocar a tecnologia fotovoltaica como uma das mais promissoras áreas no domínio da conversão de fontes renováveis de energia em energia solar. As células solares cristalinas, particularmente aquelas feitas com o silício (Si) e o arseneto de gálio (GaAs), alcançaram a eficiência de conversão de energia que se aproxima dos limites teóricos para os respectivos “gaps”. No entanto, outros materiais despertaram o interesse dos pesquisadores, como CdTe e CuInSe<sub>2</sub>. Ambos são considerados muito apropriados para a fabricação de células solares por apresentarem “gap” direto, implicando em uma camada de absorção muito estreita, fazendo com que mais de 90 % da luz incidente seja absorvida em poucos micrometros de material [10,11].

As células solares de filmes finos dos compostos semicondutores policristalinos Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) e CdTe são conhecidas pela alta eficiência e por seus potenciais para geração de energia a baixo custo para aplicações terrestres. Tais dispositivos são interessantes também para aplicações espaciais por causa da tolerância a radiações de alta energia, sendo superior às células solares de Si e GaAs [12]. A banda de energia direta na faixa de 1,4 – 1,5 eV e alto coeficiente de absorção ( $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) tornam o CdTe adequado para aplicações fotovoltaicas tanto terrestres quanto espaciais [13].

# 1. Introdução

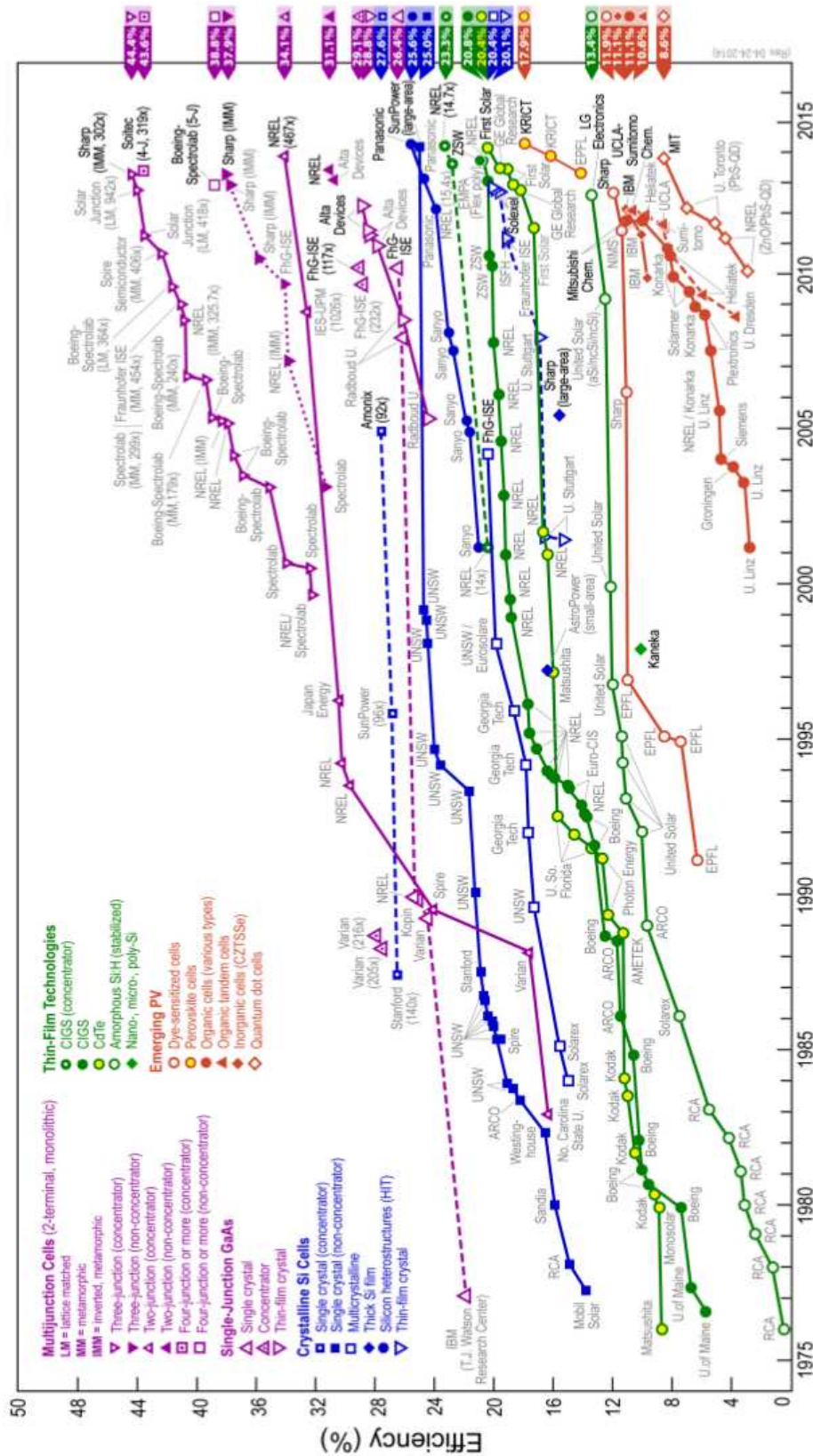


Figura 1.1: Eficiência de células solares. Fonte: National Renewable Energy Laboratory (NREL)

## 1. Introdução

---

A tecnologia fotovoltaica de filmes finos oferece diversas opções em termos de concepção do dispositivo, métodos de fabricação e uma grande variedade de substratos (flexíveis ou rígidos, metais ou isolantes) que podem ser usados para a deposição, utilizando diversas técnicas. Essa versatilidade permite a adaptação e engenharia das camadas, a fim de coincidir com o espectro solar e melhorar o desempenho do dispositivo. No entanto, a exploração completa desses dispositivos fotovoltaicos requer um maior desenvolvimento e melhoria dos desempenhos das células através de uma melhor compreensão do comportamento das células, uso de material e processos industriais mais simples e baratos [14].

O interesse crescente, nos últimos anos, em estruturas fotovoltaicas utilizando substratos leves e flexíveis, se deve às vantagens que tais substratos apresentam sobre as estruturas em vidro, tanto para aplicações terrestre como espaciais. As células montadas em folhas flexíveis não são frágeis, as exigências de estruturas de suporte são mínimas e podem ser enroladas sobre quaisquer estruturas adequadamente orientadas ou curvas. A potência específica (W/kg) das células solares é um fator importante em aplicações espaciais e, conseqüentemente, o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos em substratos leves é interessante [15]. Além disso, células solares flexíveis possibilitam o desenvolvimento de novos produtos de valor agregado tais como fontes de potência leves e portáteis para uso em emergência e recreação, dispositivos fotovoltaicos integrados em edifícios (telhados e fachadas), barcos e carros solares, eletrônicos de consumo (produtos de telecomunicação e dados) [12,16].

Chandramohan *et. al* [13], em um trabalho sobre propriedades estruturais de filmes finos de CdTe em diferentes, afirmam que o progresso na área de filmes finos de CdTe em substratos metálicos flexíveis é tímido, até então (2006), devido à falta de conhecimento e compreensão das propriedades estruturais fundamentais dos materiais por trás do desempenho da célula, especialmente aqueles da camada de absorção (CdTe).

O grupo do Laboratório de Epitaxia da Universidade Federal de Viçosa tem se dedicado ao crescimento epitaxial e à caracterização de filmes finos e pontos quânticos baseados em compostos II-VI [17–21]. Utilizando as técnicas de epitaxia de paredes

## 1. Introdução

---

quentes (HWE -Hot Wall Epitaxy) e epitaxia por feixe molecular (MBE - Molecular Beam Epitaxy) para o crescimento de filmes finos e nanoestruturas de CdTe, tem-se investigado as propriedades básicas e o processo de produção visando sua utilização na fabricação de dispositivos como detectores de radiação e células solares.

Nessa perspectiva, este trabalho tem como objetivo produzir filmes finos de CdTe em diferentes substratos (rígidos e flexíveis) através da técnica de crescimento epitaxial de paredes quentes (HWE) e caracterizá-los, estrutural e morfológicamente. A caracterização estrutural foi feita por técnicas de difração de raios-x (XRD - X-Ray Diffraction), especular e com incidência rasante (GID – Grazing Incidence Diffraction). A caracterização morfológica foi feita por microscopia de força atômica (AFM – Atomic Force Microscopic), utilizando conceitos de leis de escala e dimensão fractal.

Especificamente, pretende-se:

- i) crescer filmes de CdTe em substratos de SnO<sub>2</sub>/vidro, lâminas de aço inoxidável e folhas de poliamida (Kapton<sup>®</sup>);
- ii) comparar os parâmetros estruturais para aferir a qualidade dos filmes para aplicações fotovoltaicas;
- iii) estudar a dinâmica de crescimento dos filmes.

O texto desse trabalho está organizado da seguinte forma: no **capítulo 2** é abordada a tecnologia de filmes finos, principalmente a tecnologia baseada no uso de CdTe em células solares e a utilização de substratos flexíveis. O **capítulo 3** é dedicado a uma breve revisão do estudo da rugosidade cinética, onde faz-se uma abordagem sucinta sobre rugosidade e classe de universalidade. No **capítulo 4**, descrevemos a técnica de crescimento por epitaxial de paredes quentes (HWE), as técnicas de caracterização baseadas em difração de raios-x (DRX) e microscopia de força atômica (AFM), além de apresentar a metodologia de preparação das amostras. O **capítulo 5** apresentamos e discutimos os resultados relativos ao efeito do substrato no crescimento de filmes finos de CdTe, dando ênfase na avaliação da tensão e da textura. No **capítulo 6** apresentamos e discutimos os resultados relativos à morfologia e ao estudo da rugosidade. Em seguida, são apresentadas as **conclusões** e **perspectivas** do trabalho.

# Capítulo 2

## Filmes Finos

### 2.1 Tecnologia de Filmes Finos

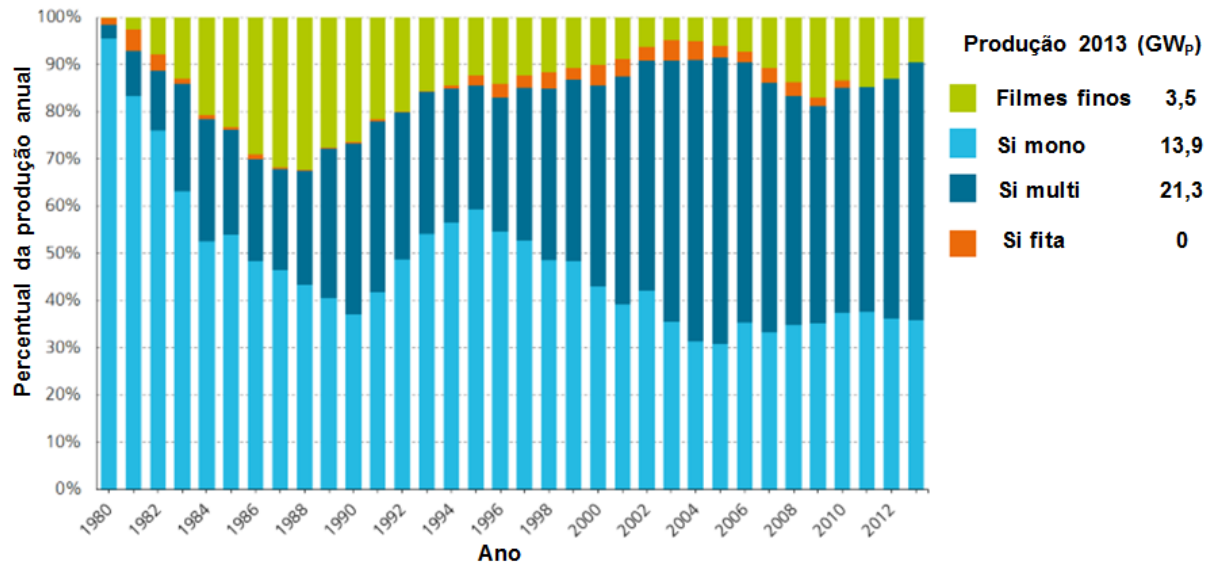
Os requisitos de materiais adequados para filmes finos são: baixo custo, não-toxicidade, robustez e estabilidade. Eles devem ter alto coeficiente de absorção, pois absorção mais elevada reduz a espessura das células e assim diminui a necessidade de grandes comprimentos de difusão de portadores minoritários, permitindo a utilização de materiais policristalino menos puros ou materiais amorfos. Esses materiais são geralmente produzidos por técnicas de deposição física ou química que podem ser aplicadas em grandes áreas, de produção rápida e barata.

A tecnologia de células solares se beneficiou do alto padrão de tecnologia do silício, desenvolvido, inicialmente, para transistores e posteriormente para circuitos integrados. A figura 2.1, mostra como o mercado fotovoltaico tem sido dominado pelo silício ao longo dos anos [6]. No entanto, a tecnologia de filmes finos vem ganhando espaço. Módulos de células solares de filmes finos estão chegando ao mercado, dando a oportunidade para estas abordagens, potencialmente de menor custo estabelecer suas credenciais. Várias tecnologias de filme fino distintas estão agora disponíveis, ou quase disponíveis, tanto baseadas em silício amorfo, policristalino ou fases mistas ou em calcogenetos (elementos do Grupo 6, especificamente S, Se e Te) [22].

As justificativas para os investimentos nesta tecnologia estão baseadas na pequena quantidade de matéria prima utilizada, no potencial para produção em larga

## 2. Filmes Finos

escala e no baixo custo de produção. As eficiências de conversão alcançadas pelas células de filmes finos, em escala de laboratório (figura 2.2), são os maiores indicadores de que elas se tornem uma alternativa viável para aplicações terrestres e espaciais.



**Figura 2.1:** Percentual da produção das tecnologias de filmes finos, Si monocristalino, Si policristalino e fita de Si em relação à produção fotovoltaica mundial. Ao lado do gráfico tem-se a produção, em giga-watt pico (GW<sub>p</sub>), das referidas tecnologias no ano de 2013. Retirada da referência [6].

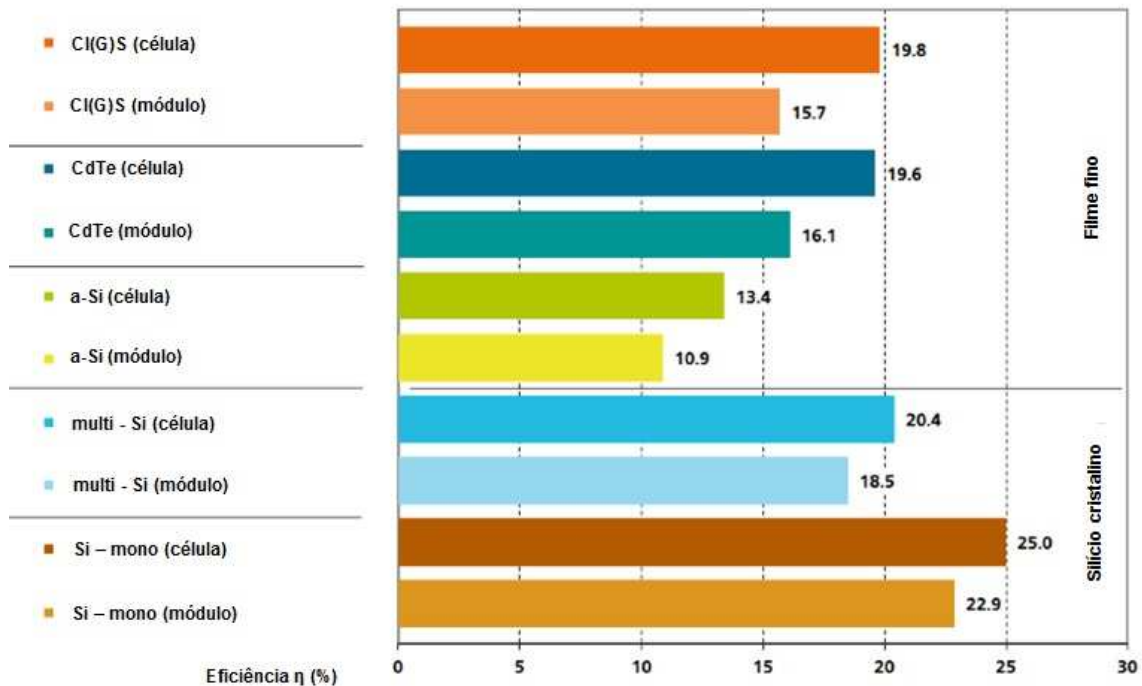
As tecnologias de filmes finos inorgânicos, denominadas como células solares de segunda geração, mais promissoras e já comercializadas compreendem silício amorfo (a-Si), silício policristalino (p-Si), CdTe e CuIn(Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) [23,24]. A figura 2.3 mostra a produção percentual da tecnologia de filme fino em relação à produção fotovoltaica mundial e o percentual das principais tecnologias de filmes finos produzidas no período de 2000 a 2013.

As células solares de filmes finos são diodos de grande área adaptados para permitir e maximizar a absorção de luz a uma curta distância a partir da região de carga espacial (região de depleção) de um diodo.

## 2.2 Filmes Finos de CdTe

Compostos binários do grupo II<sup>B</sup> com elementos do grupo VI<sup>A</sup> têm importantes aplicações tecnológicas. Com exceção do HgSe e HgTe, eles são semicondutores

## 2. Filmes Finos

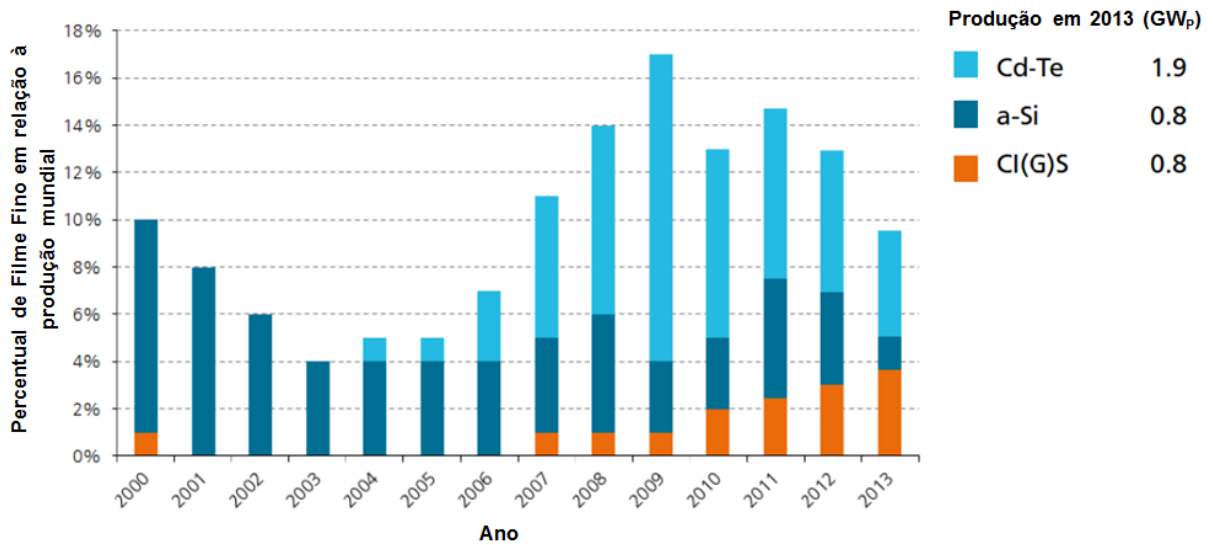


**Figura 2.2:** Eficiências das células solares e módulos, em escala de laboratório, das tecnologias de filme fino e Silício cristalino. O módulo corresponde a um conjunto de células conectadas. Retirada da referência [6].

de gap direto com altas probabilidades de transição ótica para absorção e emissão. Devido à maior ionicidade, esses compostos apresentam maior gap de energia que os correspondentes compostos III-V. Os compostos II-VI também têm a vantagem de poderem ser preparados sob a forma de filmes policristalinos de alta qualidade a partir de matérias-primas baratas por vários métodos de baixo custo [25]. Portanto, o uso de filmes finos de compostos II-VI é uma abordagem economicamente viável para a utilização da energia solar.

O CdTe é um semicondutor que possui várias aplicações nas áreas de energia fotovoltaica e de detecção de radiação. Este material é ideal para células solares fotovoltaicas, pois tem um gap que está bem sintonizado com o espectro solar na superfície terrestre. Também está bem adaptado como detector de raio-X de alta energia e de raios gama por causa de sua massa atômica grande, e da alta resistividade intrínseca.

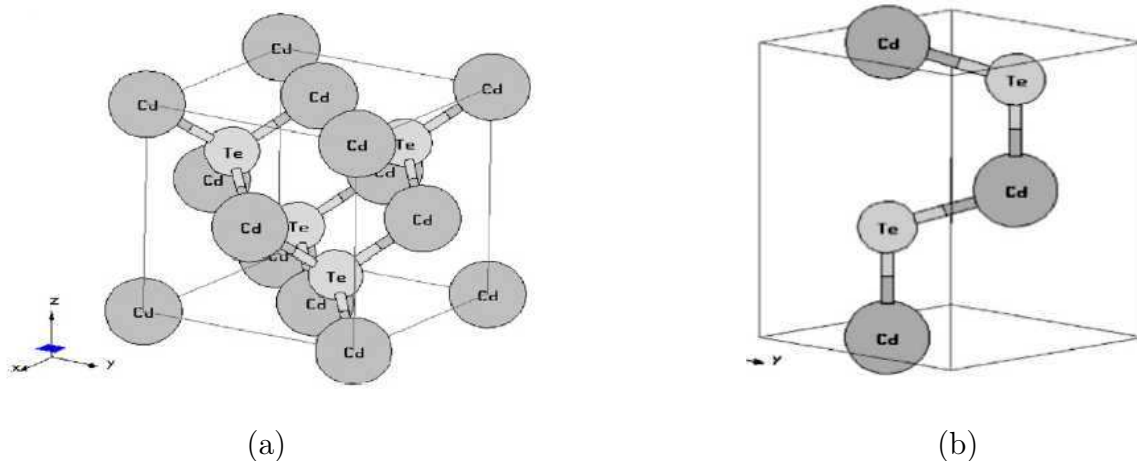
## 2. Filmes Finos



**Figura 2.3:** Percentual da produção das tecnologias em filmes finos comercializadas. Tecnologias baseadas em CdTe, Silício amorfo e em selenetos de Cobre, Índio e Gálio (CIGS). Retirada da referência [6].

### 2.2.1 Propriedades do CdTe

O CdTe é um composto  $II^B-VI^A$  e pode se cristalizar em uma estrutura cúbica denominada esfarelita (blenda de zinco) ou uma estrutura hexagonal denominada wurtzita (figura 2.4), sendo a estrutura cúbica mais estável termodinamicamente.



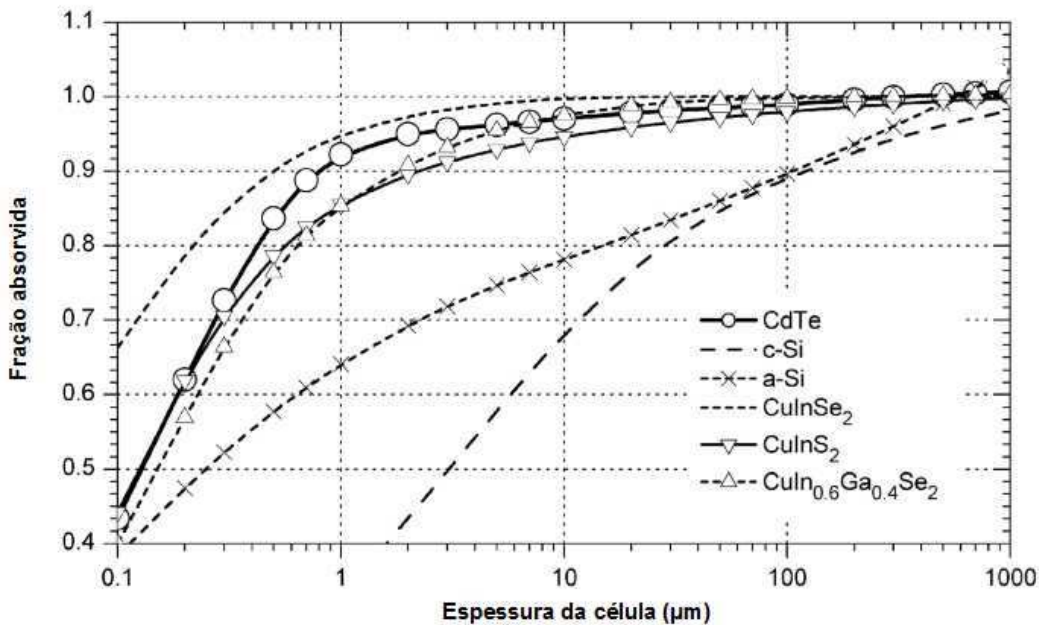
**Figura 2.4:** Estruturas de cristalização do CdTe: (a) cúbica - blenda de zinco. (b) hexagonal - wurtzita. Retirada da referência [28].

A blenda de zinco é formada por um par de subredes cúbicas de faces centradas deslocadas uma da outra de um quarto do parâmetro de rede ao longo da diagonal

## 2. Filmes Finos

principal do cubo. Uma subrede contem apenas átomos de Cd e a outra apenas átomos de Te. O parâmetro de rede do CdTe estequiométrico é  $6,4825 \text{ \AA}$  [26–28].

O CdTe apresenta uma energia de banda quase perfeita para fotoconversão (1,45 eV a 300 K), alto coeficiente de absorção óptico (maior que  $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) e um comprimento de penetração pequeno. Essa última propriedade reduz a recombinação nos contornos dos grãos, um problema em outros materiais policristalinos. Como resultado, uma grande fração dos portadores foto gerados é gerada dentro da camada de depleção, permitindo coleta mais eficiente. A figura 2.5 mostra a fração de fótons absorvidos da radiação incidente em função da espessura do filme, onde observamos que um filme de CdTe de apenas  $1 \mu\text{m}$  de espessura absorve 92% da luz solar útil.

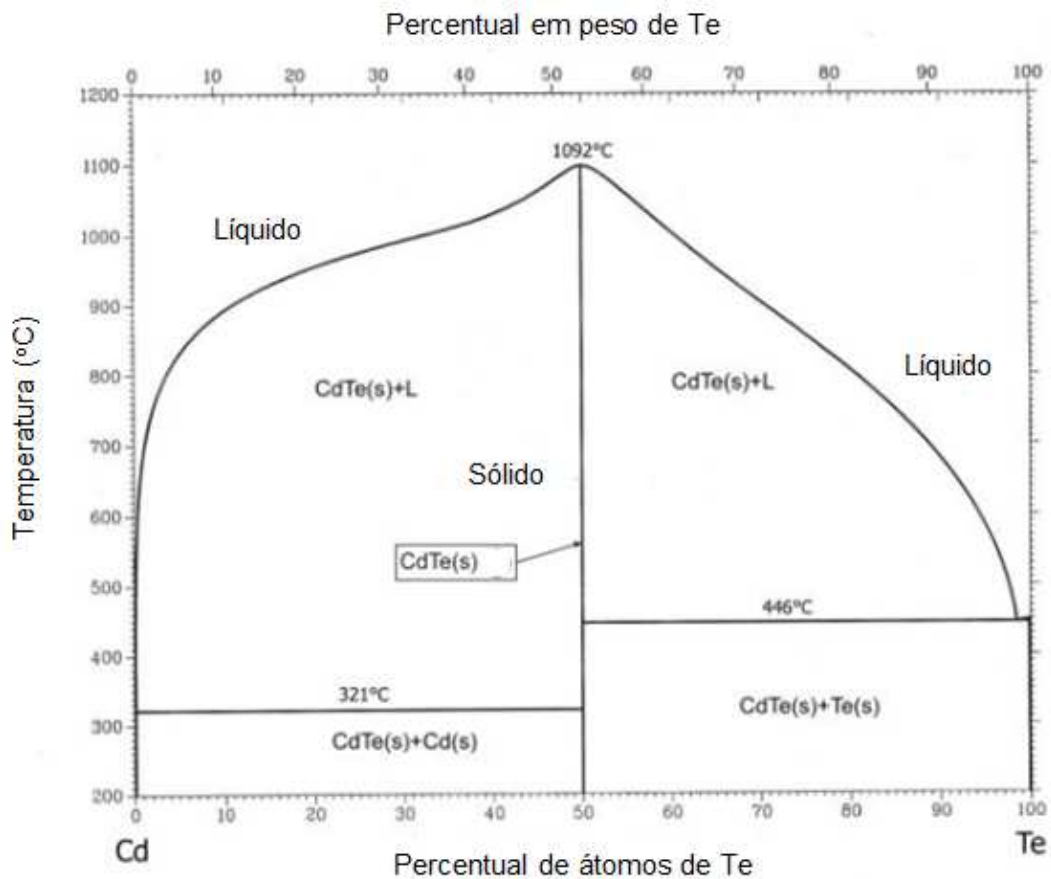


**Figura 2.5:** Fração útil de fótons que são convertidos em corrente elétrica. Retirada da referência [29].

O CdTe apresenta gap direto, alta mobilidade de portadores e, dentre os semicondutores da família  $\text{II}^B\text{-VI}^A$ , é o que tem o maior parâmetro de rede e apresenta a menor temperatura de fusão ( $1092^\circ\text{C}$ , sob pressão de 1 atm). Considerando os compostos  $\text{II}^B\text{-VI}^A$ , somente o CdTe e o ZnTe podem receber dopagem tipo p ou tipo n, através da inclusão de átomos de outras colunas da tabela periódica ou por desvio de estequiometria.

## 2. Filmes Finos

O diagrama de fases do CdTe, figura 2.6, apresenta a linha sólido para líquido em função da concentração de Te. O Te puro se funde a  $446^{\circ}\text{C}$  e o Cd puro a  $321^{\circ}\text{C}$ , no entanto o CdTe estequiométrico (50% Cd, 50% Te) irá se fundir a  $1092^{\circ}\text{C}$ . Isto significa que a fase mais estável para o CdTe é a estequiométrica. Sinalizando que a deposição do filme deve favorecer a manutenção da estequiometria e, assim, as propriedades semicondutoras típicas associadas ao CdTe.



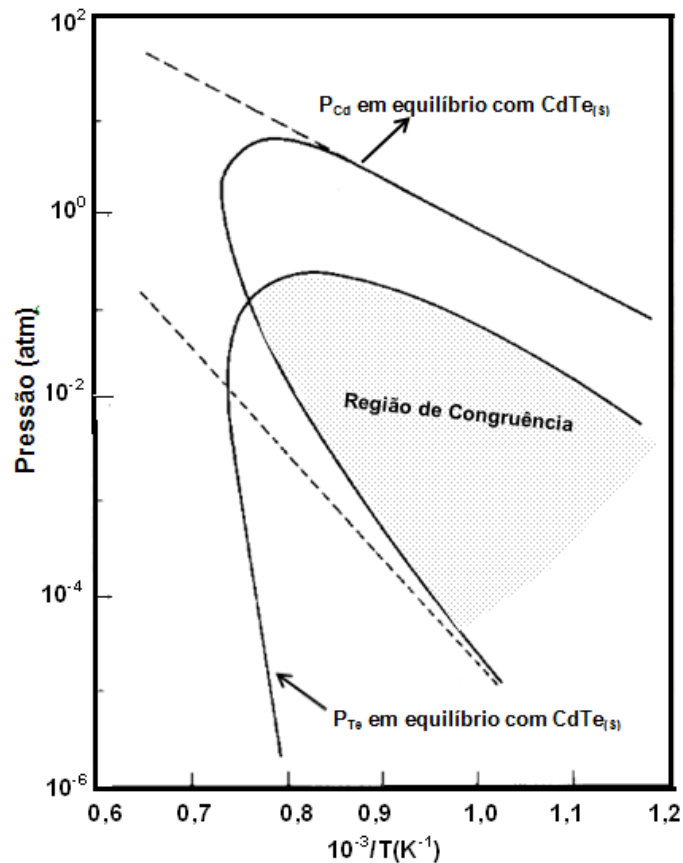
**Figura 2.6:** Diagrama de fase T - x do CdTe (1 atm).

A região de estabilidade do composto é extremamente estreita e é simétrica em torno de perfeita estequiometria a  $400^{\circ}\text{C}$ . Próximo ao ponto de fusão ( $1092^{\circ}\text{C}$ ), a região de estabilidade rica em Te aumenta. Esta ligeira deficiência de Cd, que implica na vacância de Cd, leva a dopagem tipo p dos filmes. Isso é muito bom, pois quando o absorvedor, no nosso caso CdTe, é do tipo p, os portadores minoritário fotogerados são elétrons com alta mobilidade.

No vácuo, o CdTe sublima de tal maneira que a fase de vapor consiste em

## 2. Filmes Finos

átomos de Cd e moléculas  $\text{Te}_2$  em proporção exata ao sólido. Conseqüentemente, a deposição de filmes de CdTe por evaporação térmica não apresenta quaisquer problemas de composição. A figura 2.7 mostra as pressões de vapor (pressões parciais) do Cd e  $\text{Te}_2$  em função da temperatura. A curva superior corresponde à pressão parcial de Cd em equilíbrio com  $\text{CdTe}_{(s)}$  e a curva inferior é a pressão parcial do  $\text{Te}_2$  em equilíbrio com  $\text{CdTe}_{(s)}$ . Essas curvas se sobrepõem abrangendo uma faixa de temperatura relativamente grande, formando uma região de congruência. Esta é uma característica de compostos que sublimam congruentemente.



**Figura 2.7:** Diagrama P -T do sistema Cd - Te. Retirada da referência [30].

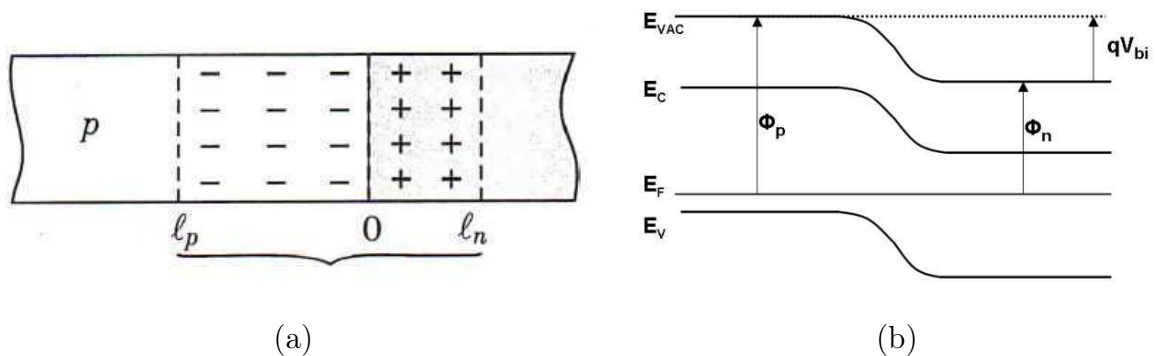
Essa propriedade, juntamente com o fato de que ambos os elementos possuem pressões de vapor relativamente altas, facilita técnicas de deposição de vapor e garante uma composição de fase única em depósitos feitos em vácuo a temperaturas acima de  $300^\circ\text{C}$  [30–33].

## 2. Filmes Finos

### 2.2.2 Células Solares - junção pn

A célula solar de semicondutores trata-se de uma junção pn, ou seja, é uma interface de semicondutores tipo n e p, semicondutores onde o excesso de elétrons e buracos, respectivamente, foi introduzido pela adição de impurezas (dopagem).

O processo fotovoltaico é baseado na teoria da junção pn, onde a região tipo-p apresenta buracos como portadores majoritários e na região tipo-n tem-se elétrons como portadores majoritários. Colocando essas regiões em contato, tem-se um gradiente de concentração de portadores de carga na junção até que um estado de equilíbrio seja estabelecido. A difusão de elétrons e buracos é causada pelos respectivos gradientes de concentração; os buracos difundem para a região n e os elétrons difundem-se para a região p. O resultado dessa migração é a aniquilação de elétrons livres na região n pelos buracos, deixando apenas as cargas positivas do dopante e dos buracos na região p pelos elétrons, deixando apenas as cargas negativas. Forma-se, assim, uma região desprovida de cargas livres, chamada de região de depleção. Nesta região (figura 2.8) só existem cargas fixas, que são os dopantes ionizados: íons negativos do lado p e íons positivos do lado n. Estas cargas fixas dão origem a um campo elétrico permanente que dificulta a passagem de mais elétrons do lado n para o lado p; este processo alcança o equilíbrio quando o campo elétrico forma uma barreira capaz de impedir o movimento das cargas livres [4,31,34,35].



**Figura 2.8:** Formação da pn: (a) Esquema da região de depleção na junção pn. (b) Perfil das bandas de condução e de valência na região da junção em equilíbrio. Retirada das referências [4,36].

A barreira de potencial estabelecida separa elétrons e buracos gerados pela ab-

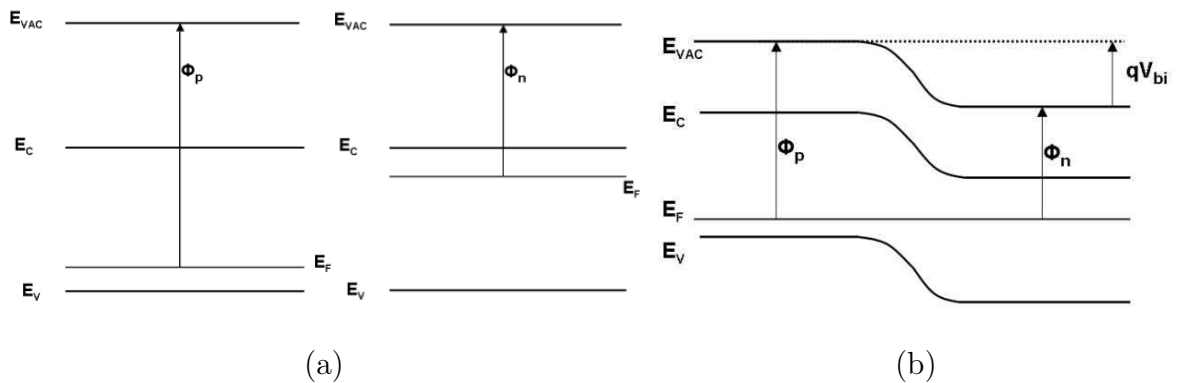
## 2. Filmes Finos

sorção da luz. Assim os fótons que chegam à camada absorvedora da célula proporcionam a geração de pares elétron-buraco. Estes pares são separados pelo campo elétrico estabelecido na junção, sendo elétrons arrastados para o lado n e buracos para o lado p. É estabelecida, então, uma diferença de potencial nos terminais da célula. [37] A característica fundamental da junção é a presença de um campo elétrico forte, indicado pelo declive das bordas das bandas de condução e de valência na região de junção.

A junção pn é a estrutura mais clássica para células solares. Quando se trabalha com semicondutores, há dois tipos de junções possíveis: uma em que o semiconductor é dopado em diferentes regiões com diferentes elementos, de modo que temos dopagem tipo p e n (homojunção), e outra formada por semicondutores de diferentes gap de energia (heterojunção).

### 2.2.2.1 Homojunção

Este tipo de junção é criada pela união de regiões de um mesmo material semiconductor diferentemente dopadas. O diagrama de banda de energia das regiões tipo p e tipo n isoladas é mostrada na figura 2.9(a).



**Figura 2.9:** Formação da homojunção pn: (a) perfil das bandas de semicondutores tipo p e tipo n, respectivamente, antes da junção. (b) Junção pn em equilíbrio. Retirada da referência [4].

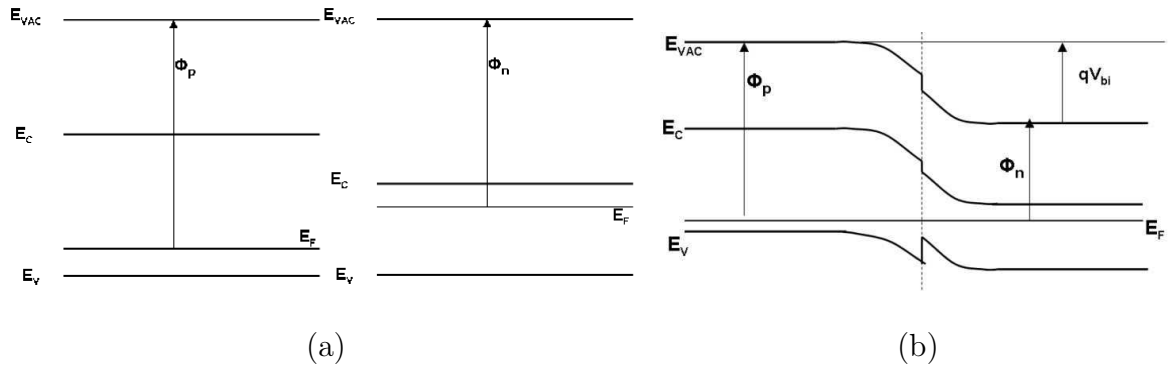
Uma vez que a função trabalho do material do tipo p é maior do que a do tipo n, o potencial eletrostático deve ser menor do lado do n do que do lado p, e um campo elétrico é estabelecido na junção (figura 2.9(b)). Para um sistema em equilíbrio a energia média deve ser constante, e isso também significa que o nível de Fermi deve

## 2. Filmes Finos

ser constante. Longe da junção as condições originais do bulk dominam e o diagrama de bandas não é afetado. Próximo da junção as bandas se curvam devido o nível de Fermi ser constante, com a curvatura indicando a intensidade do campo elétrico.

### 2.2.2.2 Heterojunção

A junção pn pode ser preparada usando dois materiais de diferentes gap de energia, sendo denominada como uma heterojunção (figura2.10). Isso pode ser uma característica de projeto visando a melhoria no recolhimento de transportadores ou uma necessidade por causa das propriedades de dopagem dos materiais disponíveis. Devido à diferença no gap de energia e na eletroafinidade, existe uma descontinuidade nas bandas de condução e de valência na junção, que podem ser vista na figura2.10(b). Essa descontinuidade age como uma barreira para o fluxo de elétrons e pode limitar a performance da célula solar.



**Figura 2.10:** Formação da heterojunção pn: (a) perfil das bandas de semicondutores tipo p e tipo n, respectivamente, antes da junção. (b) Junção pn em equilíbrio. Retirada da referência [4].

### 2.2.3 Células Solares de CdTe

Uma vez que o processo de geração do par elétron-buraco e a separação dos portadores de carga pelo campo elétrico presente na região da junção, ocorre principalmente dentro da camada absorvedora, essa camada normalmente identifica a tecnologia relacionada: CdTe para Telureto de Cádmio e CIGS para o conjunto de compostos calcogenetos  $Cu(In, Ga)(S,Se)_2$ .

## 2. Filmes Finos

---

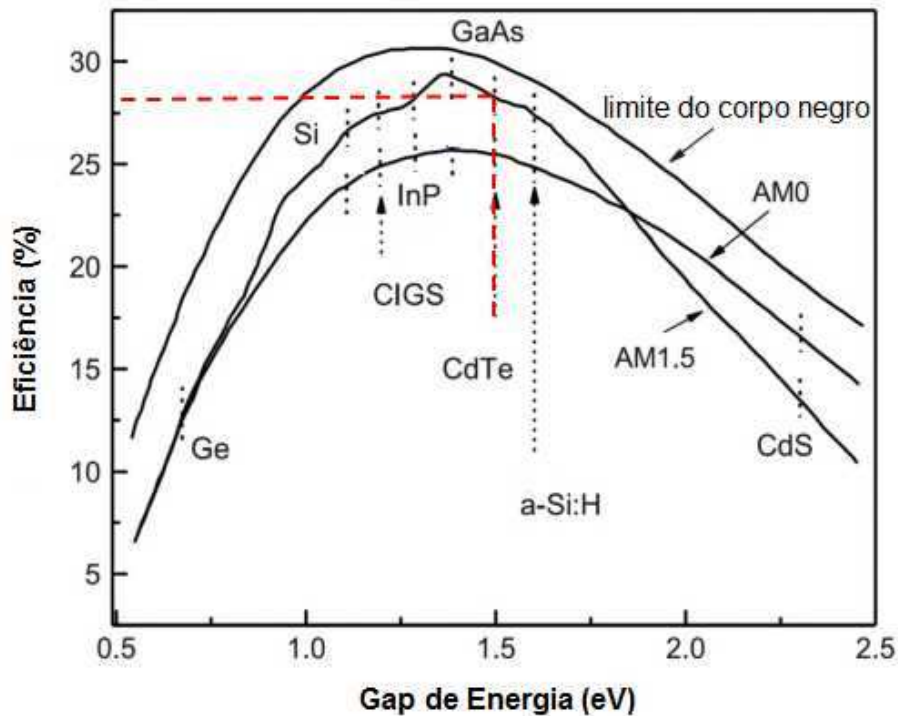
A células solares de filme fino policristalino de CdTe são feitas de camadas muito finas empilhadas de maneira a formar uma heterojunção eficiente. A construção da junção “janela/absorvedor” deve possibilitar que a maior parte da geração de carga ocorra dentro da camada absorvedora, evitando excessiva recombinação dos portadores na interface ou na camada “janela”. Nessa implementação, o material da camada janela deve ter um gap de energia que seja suficientemente grande para permitir a transmissão da luz para a camada absorvedora e um elevado nível de dopagem para minimizar sua resistência, considerando que ela também atua como um contato elétrico [38].

Considerando a tecnologia do CdTe, a primeira heterojunção foi a junção n-CdTe/p-Cu<sub>2</sub>Te. Apesar de eficiências em torno de 7% terem sido alcançadas, problemas relacionados à estabilidade devido à difusão do Cu encerrou o desenvolvimento dessa estrutura de célula. Como mencionado anteriormente, o CdTe tende a ser tipo p sendo necessário, portanto, um material do tipo n na formação da heterojunção. Além disso, é interessante que o mesmo apresente gap de banda mais largo que o do CdTe, para permitir o efeito de janela. Por volta de 1970 uma nova heterojunção foi identificada para o CdTe, usando o CdS como parceiro tipo n. O CdS tem uma forte tendência para formar filmes estequiométricos e, diferentemente do CdTe, apresenta dopagem tipo n por um ligeiro desvio na estequiometria. Apesar da diferença de 10% no parâmetro de rede entre CdTe e CdS, a heterojunção formada tem um excelente comportamento elétrico. E ainda, pode ser depositado, essencialmente, pelas mesmas técnicas utilizadas na deposição do CdTe permitindo a compatibilidade de fabricação.

Três décadas de trabalho de pesquisa e desenvolvimento foram necessárias para traduzir o potencial dos filmes finos de CdTe, sinalizado nos anos 50, em resultados significativos, quando dispositivos com eficiência de  $\sim 10\%$  foram obtidos no período de 1980 a 1985, por grupos usando uma variedade de técnicas de crescimento, tais como sublimação em espaço reduzido (CSS) e eletrodeposição (ED) [39]. Resultados ainda bem distantes da eficiência teórica prevista para o CdTe,  $\approx 28\%$  (figura 2.11).

No entanto, recentemente, o progresso na eficiência das células de CdTe tem sido muito rápido. Em 2011, a First Solar anunciou uma célula com 17,3% de eficiência. Em 2012, o centro de pesquisa da GE revelou um dispositivo de eficiência de 18,3%, o qual

## 2. Filmes Finos

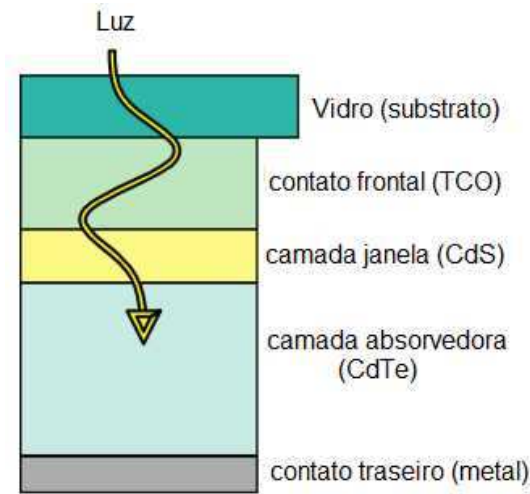


**Figura 2.11:** Eficiência teórica de alguns materiais fotovoltaicos em função do gap de energia, para espectro solar no espaço (AM0) e na superfície da Terra (AM1,5).

foi seguido por um de eficiência 18,7% produzido pela First Solar. No início de 2013, a GE anunciou um dispositivo com 19,3% de eficiência. Em meados de 2013, a First Solar e a GE anunciaram uma parceria na qual a First Solar adquiriu a propriedade intelectual da tecnologia solar do CdTe, garantindo uma parceria de pesquisa colaborativa com equipe de pesquisa e desenvolvimento da GE e, em 2014, anunciou que a eficiência da célula solar de CdTe, em laboratório, alcançou o nível de 20,4% [39,40].

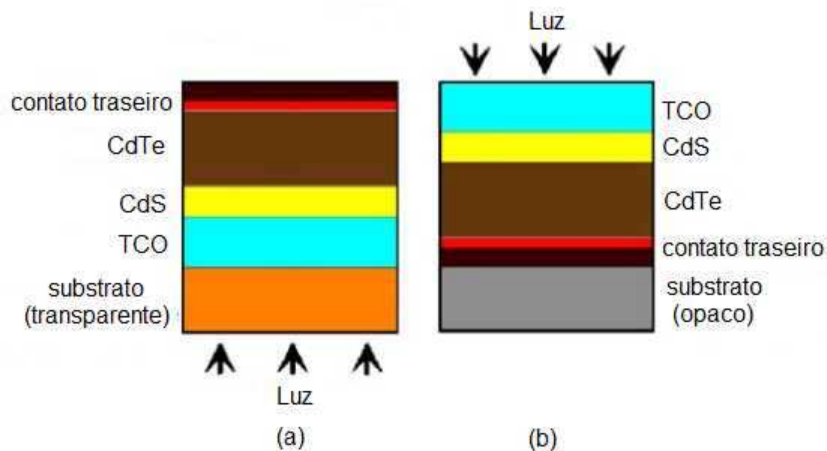
As células solares convencionais são baseadas na heterojunção n-CdS e p-CdTe depositadas em substrato de vidro, conforme mostrado na figura 2.12, de modo que a primeira camada é um óxido condutor transparente (TCO), que atua como contato elétrico frontal. Esta camada é seguida pela camada janela de CdS e, posteriormente, pela camada absorvedora de CdTe e um contato elétrico traseiro, que completa o dispositivo. Os pontos fundamentais no processo de fabricação desses dispositivos de filmes finos de CdTe são: a deposição do filme de CdTe, o tratamento numa atmosfera de cloro em que se busca melhorar a cristalinidade do filme e o contato elétrico sobre a superfície do filme de CdTe do tipo p.

## 2. Filmes Finos



**Figura 2.12:** Esquema da estrutura de um célula solar convencional de filme fino de CdTe. Retirada da referência [41].

A escolha de um substrato apropriado é muito importante. Ele deve resistir às temperaturas do processo de fabricação e não contaminar as camadas crescidas subsequentemente. As células solares de filmes finos podem ser desenvolvidas nas configurações denominadas como *superstrato* e *substrato*, apresentadas na figura 2.13. Na configuração *superstrato*, a luz entra na célula através da base do substrato, no qual as camadas da célula foram depositadas. Nas estruturas tipo *substrato*, entretanto, a luz não passa através da base, mas pelo lado oposto. Esta configuração permite o uso de substratos opacos tais como folhas metálicas flexíveis.



**Figura 2.13:** Esquema das configurações das células solares: (a) superstrato e (b) substrato. Retirada da referência [16].

## 2. Filmes Finos

---

As células solares de CdTe de maior eficiência são crescidas na configuração superstrato. Nessa configuração, o substrato deve ser transparente porque a luz incidente passa através do substrato antes de chegar às camadas de CdS/CdTe e qualquer absorção no substrato será prejudicial à geração de corrente da célula. Para crescimento de células na configuração substrato a escolha de um metal apropriado ou superfície semicondutora é crítica, pois essa camada tem que formar um contato ôhmico de baixa resistência com o CdTe.

Geralmente, o vidro tem sido utilizado por causa da sua transparência, por resistir relativamente bem a altas temperaturas e pelo custo. No entanto, o vidro é conhecido por ser pesado (corresponde a 98% da espessura e peso do dispositivo), frágil e rígido, exigindo maior cuidado e suporte substancial para fabricação e instalação. A sua expansividade e condutividade térmica pobres causam gradientes térmicos e propriedades não uniformes do dispositivo nos painéis em processos de fabricação contínuos que envolvem altas temperaturas ( $> 500^{\circ}\text{C}$ ) [14]. Estas características tornam o processamento de alta temperatura difícil e caro. Módulos solares em substratos de vidro, em função do seu peso, apresentam limitações para aplicações espaciais devido às dificuldades de implantação, resultando em custos adicionais e baixa potência específica (kW/kg).

Estes problemas podem ser eliminados ou pelo menos minimizados, se substratos finos e flexíveis, tais como folhas metálicas ou de polímeros forem utilizados em lugar do vidro. Isto dá flexibilidade ao painel que pode ser adaptado a qualquer tipo de forma e maximiza a potência específica [13,14,42].

### 2.2.4 Substratos Flexíveis

Dispositivos fotovoltaicos flexíveis podem ser facilmente integrados com infraestruturas de várias formas e tamanhos e, conseqüentemente, estimular a criação de produtos inovadores de geração de energia. Estes módulos flexíveis inquebráveis são leves e adequados para aplicações onde o peso é importante, ao mesmo tempo que oferecem um retorno mais rápido do que os produtos baseados em tecnologia fotovoltaica convencional [43].

## 2. Filmes Finos

---

Células solares de filmes finos de CdTe podem ser fabricadas em folhas finas de metais ou de polímeros, o que resulta em uma estrutura flexível, que pode ser fabricada num processo de rolo-a-rolo, que apresenta vantagens, tais como menor tamanho do equipamento, portanto, menores custos, maior aproveitamento de material, maior escalabilidade de fabricação e alta velocidade de deposição. Além disso, a elevada estabilidade da célula solar de CdTe sob irradiação de elétrons e prótons o torna adequado para aplicações espaciais. Portanto, as células solares flexíveis de CdTe são extremamente interessantes tanto para aplicações terrestres quanto espaciais. No entanto, o desenvolvimento de células solares flexíveis de CdTe tem sido limitado [16].

Até o momento, a investigação nesta área tem se concentrado em folhas metálicas ou de polímero. Folhas metálicas opacas apenas podem ser usadas para células na configuração substrato, em que a eficiência máxima está limitada a 11,5%. Ao contrário de folhas metálicas, polímeros transparentes podem ser processados na configuração superstrato, que se aproveitam de técnicas de processamento bem estabelecidas para produzir eficiência de conversão mais elevada. A maior eficiência relatada para uma célula flexível de CdTe, na configuração superstrato, é de 13,8% e foi obtida utilizando uma folha de poliamida DuPont<sup>©</sup> clara. Os que receberam mais atenção entre os metais são molibdênio (Mo), titânio (Ti) e aço inoxidável, enquanto entre os polímeros, são poliamida (PI), tereftalato de polietileno (PET) e o naftalato de polietileno (PEN).

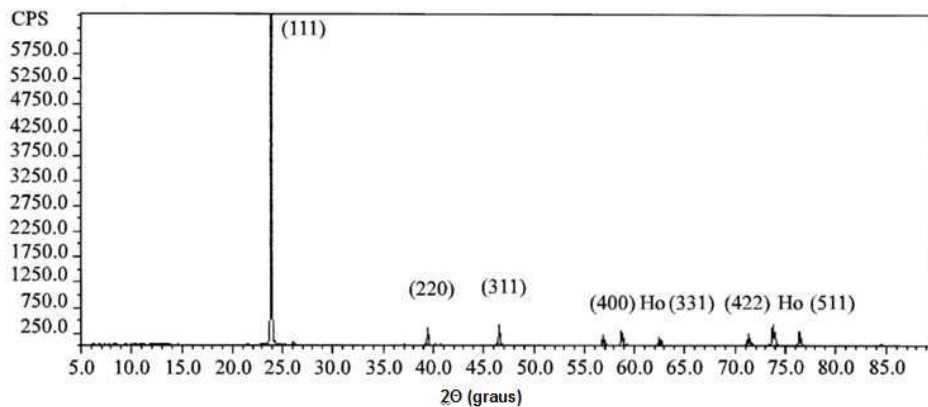
Há um bom número de trabalhos sobre a caracterização de filmes finos de CdTe em substratos metálicos flexíveis [13,16,43–48]. No entanto, segundo Chandramohan *et al* [13], ainda há a necessidade de melhor conhecimento e compreensão das propriedades estruturais fundamentais, especialmente aqueles da camada absorvedora (camada de CdTe).

Utilizando a técnica de sublimação em espaço reduzido (CSS), Seth e colaboradores [45] depositaram filmes de CdTe em folhas de molibidênio (Mo). A escolha do metal Mo se deve à sua alta função trabalho, o que é essencial para o contato ôhmico com o CdTe. Como a maioria das técnicas envolvem tratamento pós deposição, o substrato deve apresentar um comportamento térmico semelhante ao da camada absorvedora. Nesse caso, o Mo tem coeficiente de expansão térmica ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ )

## 2. Filmes Finos

---

próximo ao coeficiente do CdTe ( $4,8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ). Com a fonte e o substrato distanciados de 0,5 mm e mantidos às temperaturas, respectivamente, de  $650^\circ\text{C}$  e  $575^\circ\text{C}$ , produziram-se filmes de espessura 4 - 5  $\mu\text{m}$ . Os filmes apresentaram tamanho de grão uniforme, praticamente da ordem da espessura do filme. Os grãos são bem facetados e os filmes apresentaram baixa porosidade. A análise de raios-x (figura 2.14), mostrava fase cúbica e orientação preferencial na direção (111) [45].



**Figura 2.14:** Padrão de difração DRX do filme de CdTe depositado em Mo com fonte a  $650^\circ\text{C}$  e substrato a  $575^\circ\text{C}$ . Retirada da referência [45].

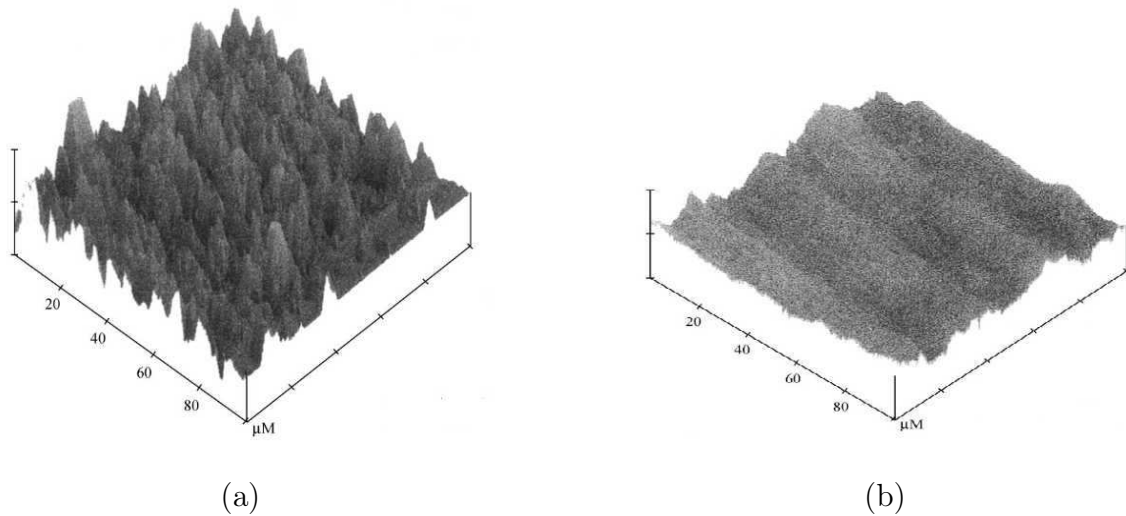
Para determinar a variação da espessura, bem como a cobertura das amostras, foi realizada análise de AFM tanto no filme de CdTe quanto na superfície de molibdênio para ver se havia alguma correlação entre a aspereza da folha de molibdênio e o filme de CdTe. A análise da topografia da superfície do filme de CdTe mostrou uma cobertura bastante uniforme.

O estudo da rugosidade apresentou um valor de rugosidade média de 418 nm (figura 2.15(a)). A análise da superfície de molibdênio é mostrada na figura 2.15(b) e a rugosidade média é de 85 nm, sugerindo não haver relação com a rugosidade do filme de CdTe. Temperaturas de substrato mais baixas produziram filmes de tamanho de grão menor.

Singh *et al* [46], depositaram CdTe, por evaporação térmica, em uma folha de Mo de 0,1 mm de espessura mantida à temperatura de  $220^\circ\text{C}$  durante a deposição. Obtiveram filmes de espessura de 5  $\mu\text{m}$  que apresentavam orientação preferencial na direção (111) antes do recozimento (figura 2.16(a)). Após a deposição, fez-se um tra-

## 2. Filmes Finos

---



**Figura 2.15:** Imagens de AFM (a) topografia do filme de CdTe, (b) topografia do substrato de Mo. Retirada da referência [45].

tamento com solução de  $\text{CdCl}_2$  e recozimento a temperaturas entre 300 e 500°C, que culminaram com uma orientação aleatória tanto no ambiente com nitrogênio quanto no ambiente em ar (figura 2.16(b) e (c)). A eficiência da Célula obtida foi de 5,3%.

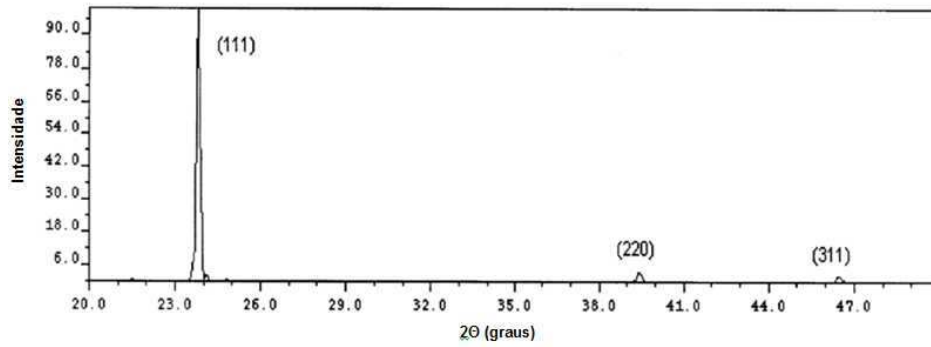
Uma razão para que a célula solar não tenha atingido alta eficiência é devida à alta densidade de defeitos associados com a rugosidade da interface de CdTe/CdS, pois o CdS é crescido sobre a superfície rugosa do CdTe [46].

Mathew *et al* [49], fizeram eletrodeposição de CdTe em substratos de aço inoxidável e molibidênio. Filmes de várias espessuras foram depositados, a 80°C, de uma solução ácida usando a técnica potencioestática. Os filmes eletrodepositados eram policristalinos com crescimento preferencial na direção (111). Apresentavam morfologia compacta para filmes com tamanho médio de grão de 0,4  $\mu\text{m}$ .

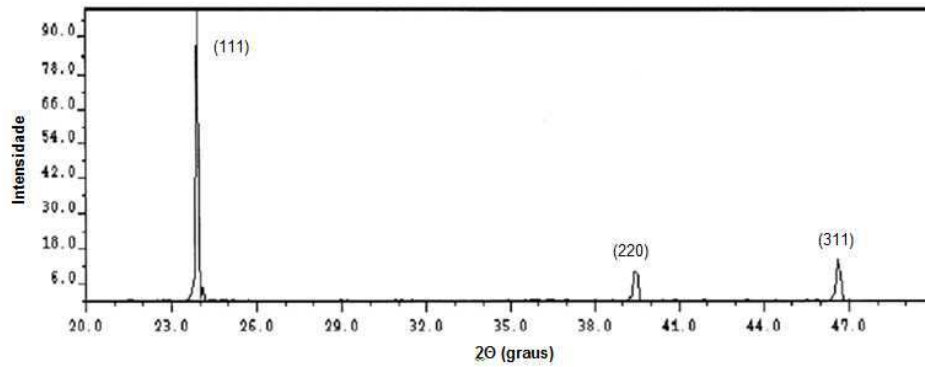
Utilizando uma técnica de eletrodeposição de dois passos, Calixto *et al* [50], prepararam filmes filmes de CdTe em molibidênio. No primeiro passo, uma fina camada de CdTe rica em Te foi depositada a -300 mV no substrato de Mo. Em cima desse filme, uma camada de CdTe rica em Cd foi depositada a -600 mV. Os filmes obtidos apresentaram boa aderência ao substrato e baixa resistência no contato entre o substrato e a primeira camada de CdTe. A composição dos filmes estava muito próxima da composição estequiométrica. Os filmes apresentavam grãos muito pequenos, mas

## 2. Filmes Finos

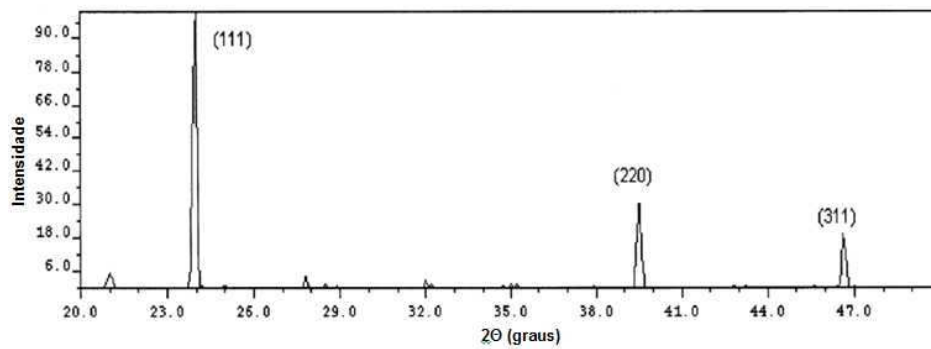
---



(a)



(b)



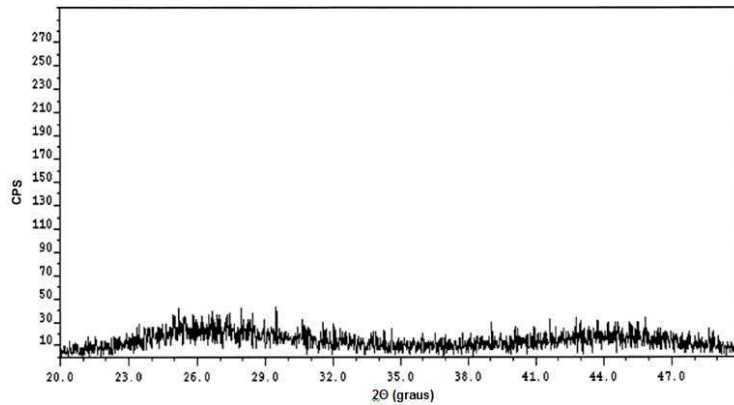
(c)

**Figura 2.16:** Padrão de difração DRX dos filmes de CdTe: (a) como depositado, (b) após recozimento em ambiente com  $N_2$  e (c) após recozimento em ambiente com ar. Retirada da referência [46].

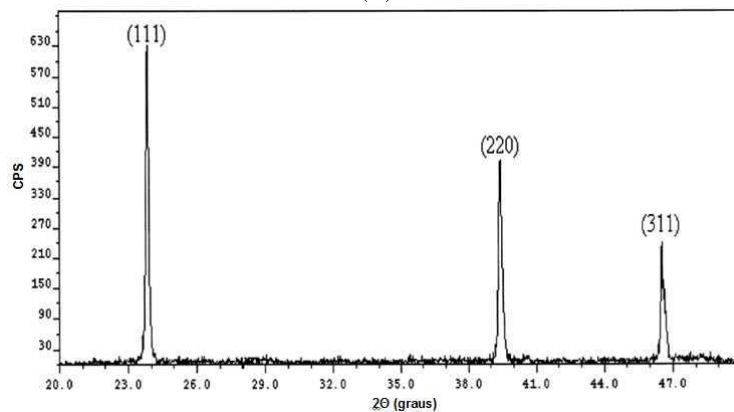
## 2. Filmes Finos

---

após recozimento eles crescem consideravelmente apresentando picos bem definidos e aleatoriamente orientados em uma estrutura de CdTe cúbica (figura 2.17).



(a)

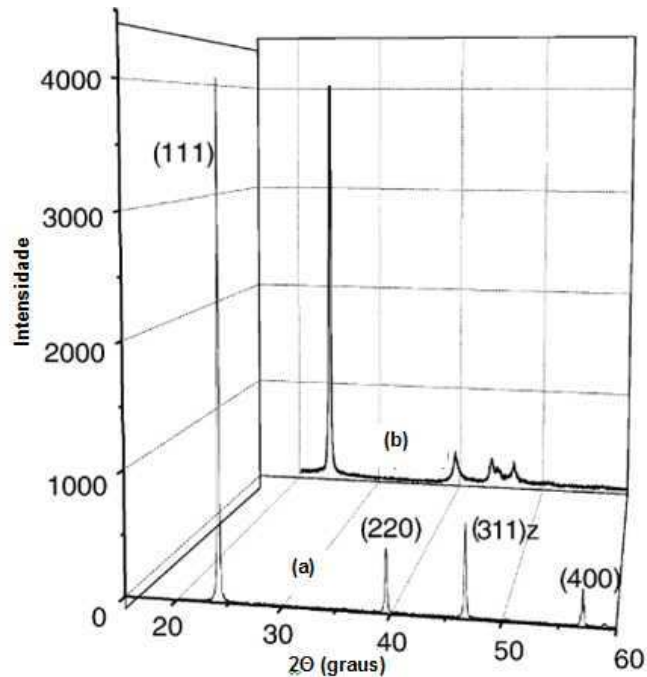


(b)

**Figura 2.17:** Padrão de difração DRX dos filmes de CdTe depositados em Mo: (a) como depositado, (b) após recozimento. Retirada da referência [50].

Usando as técnicas de sublimação em espaço reduzido (CSS) e de eletrodeposição (ED), Mathew *et al* [49] cresceram filmes de CdTe em substratos flexíveis de aço inoxidável e molibidênio. Os filmes preparados por ambas as técnicas apresentaram boa cristalinidade. A figura 2.18 mostra os perfis de difração de raios-x (DRX) do filme crescido em aço por eletrodeposição e do filme crescido por sublimação em espaço reduzido em Mo. Observa-se que os filmes apresentaram uma forte orientação preferencial na direção (111). Analisando as intensidades dos picos (220), (311) e (400), observa-se que os filmes eletrodepositados em aço são mais orientados na direção (111) do que os filmes preparados por sublimação em espaço reduzido no Mo.

## 2. Filmes Finos



**Figura 2.18:** Perfil de difração DRX do filme de CdTe: (a) depositado em Mo por sublimação em espaço reduzido e (b) eletrodepositado em aço inoxidável. Retirada da referência [51].

Analisando a dependência da composição e o crescimento dos grãos dos filmes de CdTe em substrato de aço inoxidável com o potencial de deposição, Hernandez *et al* [47] obtiveram filmes que apresentavam boa cristalinidade e orientação preferencial ao longo da direção (111), conforme pode ser observado na figura 2.19. Filmes eletrodepositados a potencial mais negativo são mais cristalinos e a orientação preferencial (111) é mais forte.

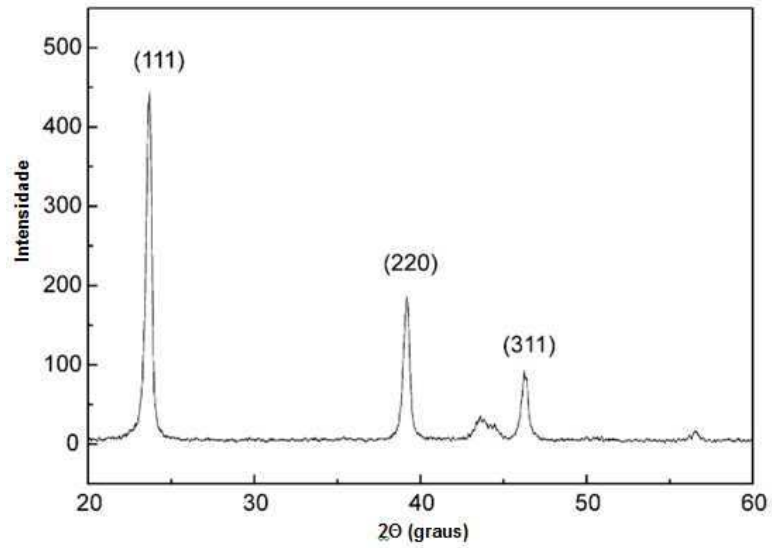
Em 2001, células solares de compostos calcogenetos CIGS já eram desenvolvidas em substratos de polímeros, alcançando eficiências de 10 a 12 %. No entanto, células leves e flexíveis baseadas em CdTe tendo polímeros como substrato ainda não haviam sido reportadas.

Tiwari *et al* [12] desenvolveram então, pela primeira vez, células flexíveis de CdTe em filme de polímero. Enquanto as células desenvolvidas em substrato metálicos foram crescidas na configuração substrato, as células desenvolvidas em polímeros podem utilizar a configuração surperstrato. O polímero deve ser oticamente transparente e resistir às altas temperaturas de crescimento e processamento.

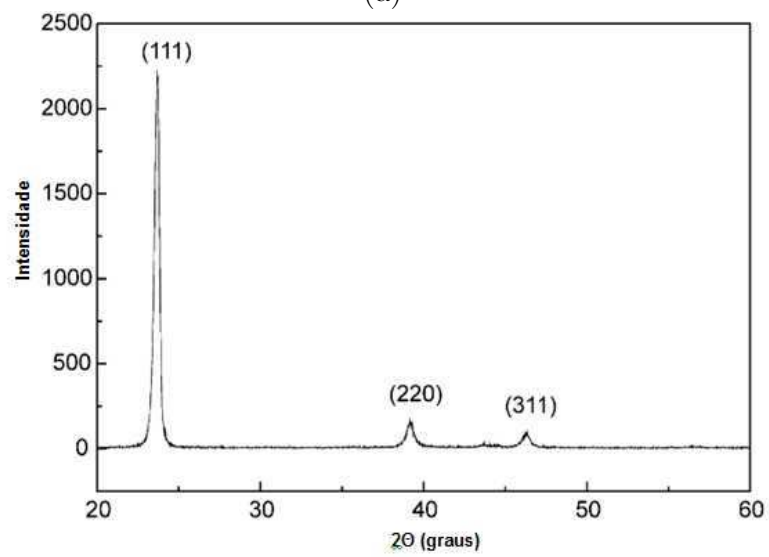
Os processos de fabricação em geral envolvem temperaturas em torno de 450°C

## 2. Filmes Finos

---



(a)

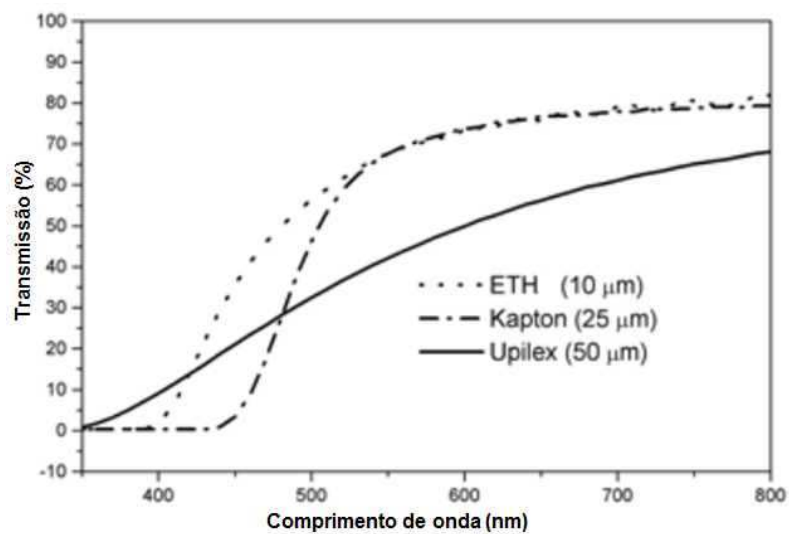


(b)

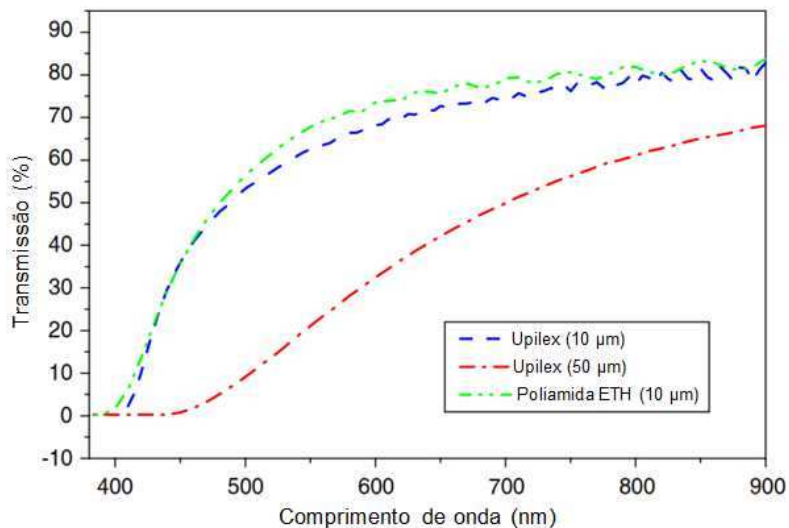
**Figura 2.19:** Padrão de difração DRX dos filmes de CdTe eletrodepositados em aço inoxidável: (a) potencial de -1055 mV, (b) potencial de -1070 mV. Retirada da referência [47].

## 2. Filmes Finos

a 550°C. No entanto, a maioria dos polímeros não são estáveis em tão altas temperaturas. Os filmes de polímero comercialmente disponíveis que podem resistir a altas temperaturas ( $\sim 450^\circ\text{C}$ ) tais como Kapton<sup>®</sup> e Upilex<sup>®</sup> apresentam coloração amarelo escuro e absorvem fortemente radiação visível. A figura 2.20 mostra que a transmissão média de filmes de poliamida é maior que  $\sim 75\%$  para comprimentos de onda acima de 600 nm, enquanto há uma forte dependência da absorção de fótons com a espessura do filme para comprimentos de onda na faixa de 400 a 600 nm.



(a)



(b)

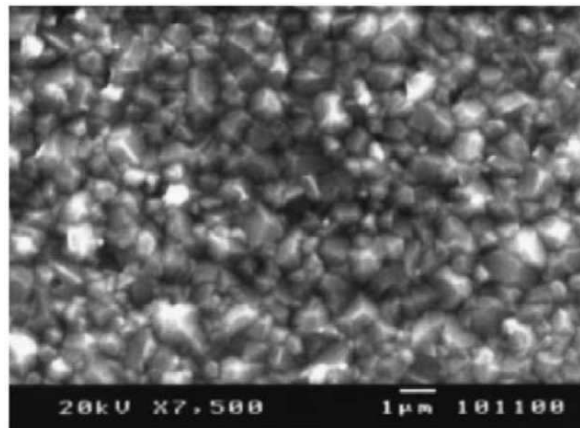
**Figura 2.20:** Espectro de transmissão de diferentes tipos de poliamida. A transparência depende fortemente da espessura da poliamida. Retirada da referência [42].

## 2. Filmes Finos

---

Tiwari *et al* [12] e Romeo *et al* [42] cresceram as células em substrato de poliamida processado pelo método “lift-off”. Uma fina camada “tampão” de NaCl foi evaporada sobre um substrato de vidro, então uma camada ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) de poliamida foi depositada por “spin-coating” e curada a  $430^\circ\text{C}$ . Após o processamento de todas as camadas, o dispositivo foi mergulhado em água para dissolver o NaCl e separar a célula solar do vidro. As células solares obtidas apresentaram eficiência de 8,6% com óxido transparente de ZnO:Al [12] e 11% com ITO [42]. A justificativa para menor eficiência com ZnO:Al é que o contato resultante é menos estável ao processo de fabricação e suas propriedades elétricas mudam após o processamento.

A morfologia e microestrutura do CdTe em poliamida é similar à morfologia apresentada em substrato de vidro. Como mostrado na figura 2.21, o filme de CdTe é homogeneamente compacto com grãos de tamanho  $\sim 1\mu\text{m}$ .

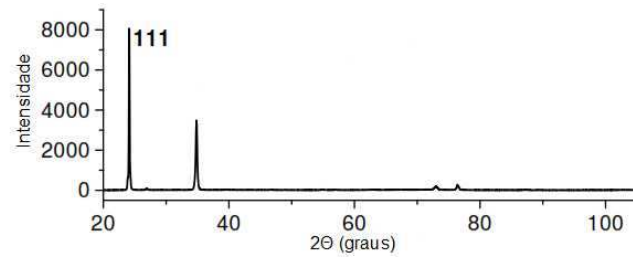


**Figura 2.21:** Morfologia das camadas de CdTe/CdS/ITO em substrato de poliamida. Retirada da referência [42].

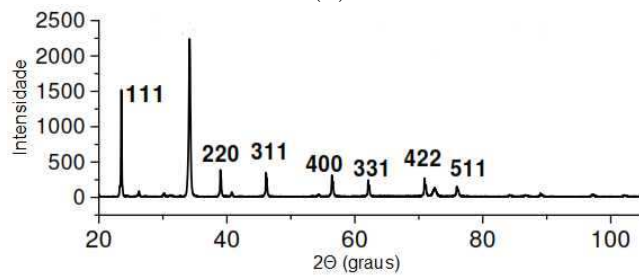
As camadas de CdTe, como depositadas, apresentam orientação preferencial (111), mas após o tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$  tal orientação é perdida (figura 2.22).

Romeo *et al* [16], apresentaram um processo para a construção de células de CdTe em substrato flexível de poliamida na configuração substrato, onde uma fina camada de NaCl é depositada em vidro, seguida pela camada de óxido (ITO ou ZnO:AL). As camadas de CdS e CdTe foram crescidas sobre o óxido condutor por evaporação de alto vácuo (HVE) e, após processamento da célula, uma fina camada de poliamida é

## 2. Filmes Finos



(a)



(b)

**Figura 2.22:** Padrão de difração DRX dos filmes de CdTe depositado em poliamida: (a) como depositado e (b) após tratamento térmico com  $\text{CdCl}_2$ . Retirada da referência [47].

laminada na parte de trás do dispositivo e o vidro à frente é removido pela dissolução do NaCl em água. A figura 2.23 mostra o esquema das etapas do processo utilizado na construção do dispositivo. Dessa maneira a poliamida não está presente durante o processo e não há camada de absorção, exceto do óxido, entre a luz incidente e as camadas fotovoltaicas.



**Figura 2.23:** Esquema das etapas do processo de construção célula solar em poliamida na configuração substrato. Retirada da referência [42].

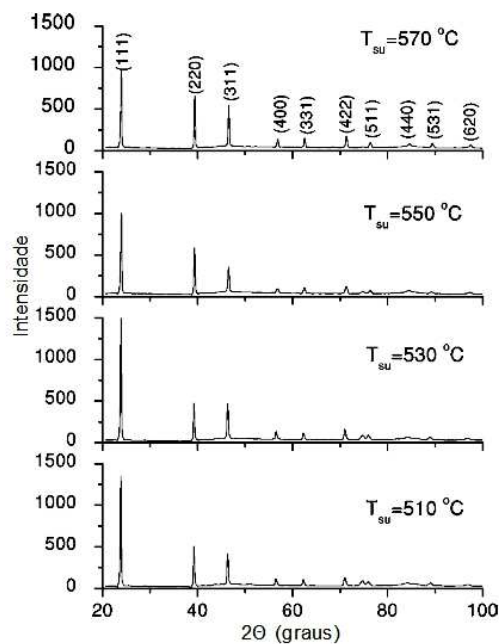
As células solares nessa configuração apresentaram eficiências de 7,3% com o contato frontal de óxido de estanho dopado com flúor e 6% com óxido de zinco dopado com alumínio [15,16].

Romeo *et al* [42], salientaram que o uso de um filme de poliamida comercial como

## 2. Filmes Finos

substrato seria mais adequado para o processo de produção “rolo a rolo” e reduziria os custos de produção. Por esta razão, foram avaliados diferentes filmes de poliamida e verificou-se que um filme disponível comercialmente (Upilex<sup>TM</sup>) com cerca de 10  $\mu\text{m}$  de espessura é suficientemente transparente e adequado para células solares de CdTe, conforme mostrado na figura 2.20(b). O dispositivo construído com filme de poliamida Upilex<sup>TM</sup> apresentou eficiência de 11,4%. O processo de fabricação mostrou-se adequado para a produção em linha de células solares e pode ser adaptado para fabricação “rolo a rolo”. Essas células flexíveis em poliamida de maior eficiência apresentaram uma potência específica de  $\sim 2 \text{ kW/kg}$  [16].

Considerando o desenvolvimento e a caracterização de filmes de CdTe em substratos metálicos, Hernandez *et al* [48] cresceram filmes de CdTe em aço inoxidável utilizando a técnica de sublimação em espaço reduzido (CSS) e estudaram a influência da temperatura do substrato e da fonte em vários parâmetros estruturais tais como parâmetro de rede, tamanho de grão e stress. A temperatura da fonte variou de 610 a 670°C e a temperatura do substrato,  $T_{su}$ , de 510 a 570°C. A figura 2.24 mostra o padrão de difração de raios x dos filmes de CdTe obtidos com a temperatura da fonte mantida a 630°C. O padrão de difração de raios-x apresenta picos característicos da

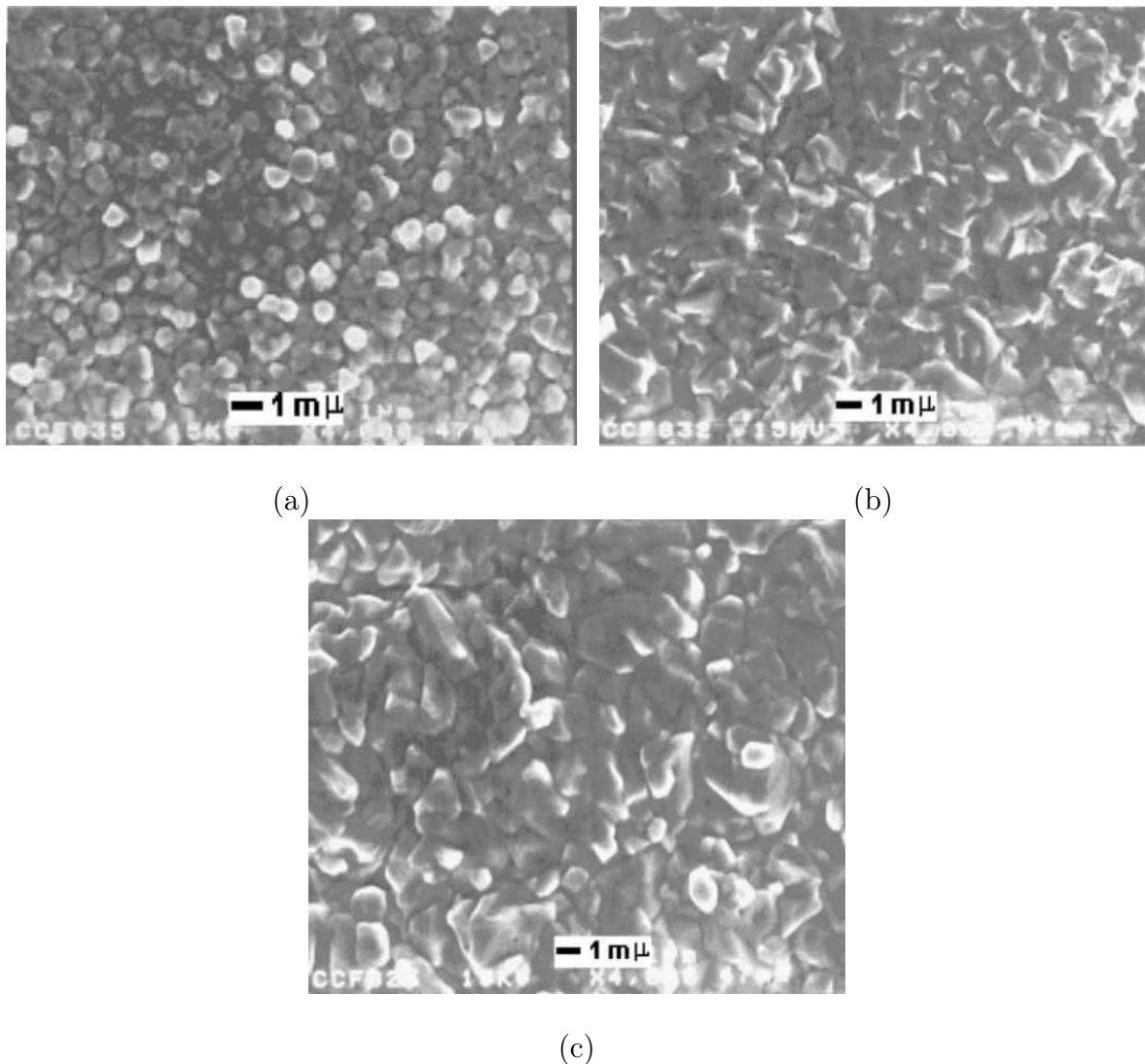


**Figura 2.24:** Padrão de difração DRX de filmes depositados em aço a diferentes temperaturas. Temperatura da fonte foi mantida em 630°C. Retirada da referência [48].

## 2. Filmes Finos

---

estrutura cúbica. Observa-se que a temperatura do substrato influencia o crescimento do grão e a orientação preferencial dos grãos na direção (111) diminui à medida que a temperatura aumenta. As imagens da figura 2.25 mostram filmes preparados com a fonte à temperatura de  $630^{\circ}\text{C}$  e o substrato a temperaturas, respectivamente, de  $530^{\circ}\text{C}$ ,  $550^{\circ}\text{C}$  e  $570^{\circ}\text{C}$ . Os filmes preparados a temperaturas maiores apresentam parâmetros morfológicos melhores, tais como tamanho de grão, livre de falhas, e estrutura de empacotamento denso que refere-se à composição mais ajustada ou eficiente em termos de espaço de estruturas cristalinas.



**Figura 2.25:** Morfologia dos filmes de CdTe preparados por CSS em substrato de aço a diferentes temperaturas de substrato: (a)  $530^{\circ}\text{C}$ , (b)  $550^{\circ}\text{C}$  e (c)  $570^{\circ}\text{C}$ . Retirada da referência [48].

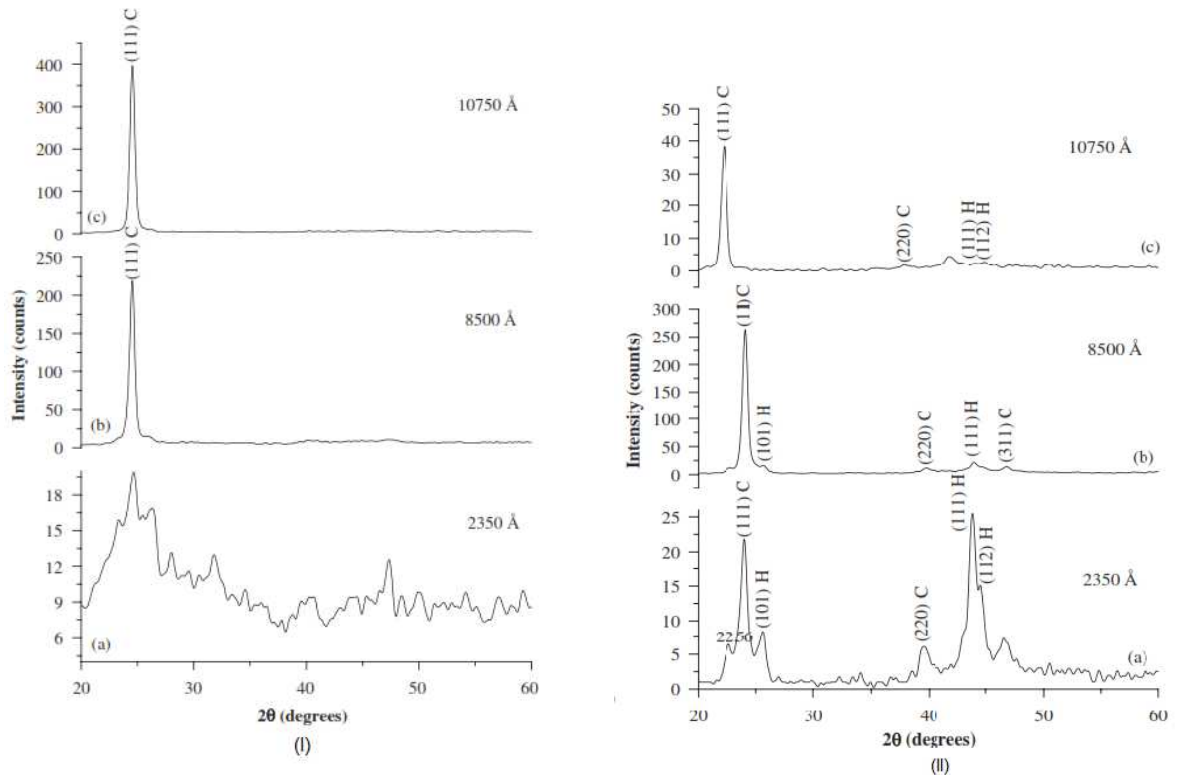
## 2. Filmes Finos

---

As mudanças estruturais em filmes de CdTe evaporado termicamente em função da espessura do filme e da natureza do substrato foram investigadas por Chandramohan *et al* [13]. Filmes finos de CdTe foram crescidos pelo método de evaporação térmica em vidro, folhas metálicas finas de aço inoxidável (SS) e molibidênio (Mo). A figura 2.26 apresenta os espectros de difração para diferentes espessura dos filmes obtidos.

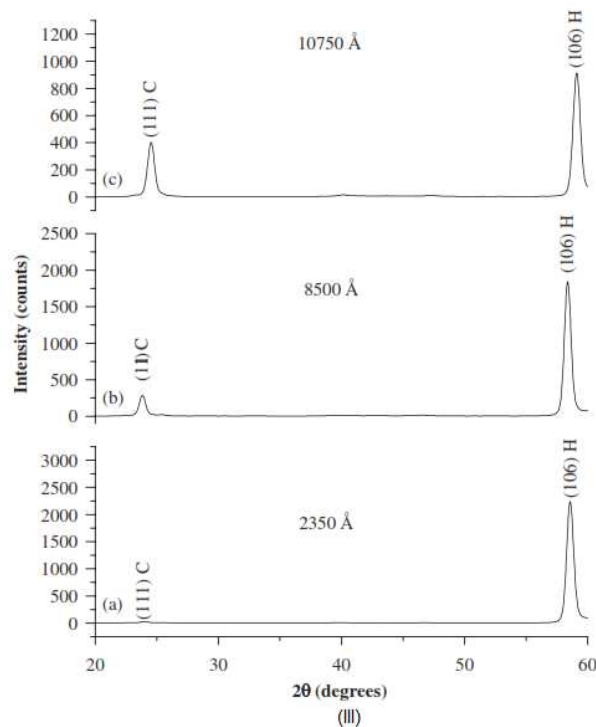
Filmes crescidos em vidro para a espessura inferior (figura 2.26-I(a)), apresentaram estrutura amorfa enquanto os filmes de maior espessura (figura 2.26- I (b) e (c)), exibiram estrutura cristalina com fase cúbica estável. Para filmes crescidos sobre substratos de aço inoxidável (figura 2.26 -II) e molibidênio (figura 2.26 - III), as estruturas apresentavam um misto das fases cúbica (C) e hexagonal (H). Essa estrutura mista observada para os filmes sobre substratos metálicos pode ser transformada em estrutura cúbica mais estável com a aplicação de um tratamento térmico.

## 2. Filmes Finos



(I)

(II)



(III)

**Figura 2.26:** Padrão de difração DRX dos filmes de CdTe preparados por HVE em diferentes substratos: (I) vidro, (II) aço inoxidável e (III) molibdênio. Retirada da referência [13].

## Capítulo 3

# Crescimento de Interfaces: Estudo da Rugosidade

A Morfologia e a estrutura cristalina das camadas de filmes finos desempenham um papel crucial na performance de dispositivos optico-eletrônicos construídos a partir dos mesmos. Características como rugosidade, tamanho, forma e distribuição espacial dos cristalitos afetam, por exemplo, propriedades ópticas, condução eletrônica, adesão, adsorção e vida útil dos filmes [52–54].

Fenômenos de crescimento interfaciais, tais como a interface crescente de uma colônias de bactérias, a erosão de superfícies em processos geológicos, a evolução da superfície de filmes finos e etc [55], envolvem estocasticidade. Isto quer dizer que o sistema apresenta algum tipo de ruído, o qual dá origem às flutuações na interface e leva a mesma ao enrugamento. A origem da estocasticidade depende do sistema físico estudado, na realidade. Por exemplo, em processos de deposição de filme finos, a estocasticidade origina-se da natureza não-uniforme do fluxo de entrada e também da forma como ocorre a difusão atômica na superfície [55]. Em casos como propagação de fluidos em meios porosos - petróleo sendo absorvido por rocha fonte, tinta progagando-se através de uma folha de jornal - o ruído é do tipo *quenched*, isto é, definido pela desordem espacial do substrato [56].

A chamada teoria da escala dinâmica<sup>1</sup> fornece uma maneira de estudar a dinâmica de superfícies que crescem em condições de não-equilíbrio. Interessantemente, o

---

<sup>1</sup>Alguns autores também usam o termo “rugosidade cinética” [55]

### 3. Estudo da Rugosidade

---

tratamento teórico tem bases similares ao estudo de transições de fase contínuas em sistemas de equilíbrio [56]. Nas seções a seguir definimos os conceitos básicos para descrever uma superfície, bem como essas quantidades podem ser estudadas dinamicamente.

#### 3.1 Fundamentos Teóricos

Em modelos de crescimento, a superfície é definida como o conjunto de partículas no agregado que ocupam a posição mais alta em cada coluna em que foi dividido o substrato, ou seja, é o conjunto discreto  $\{h(x, t)\}$  das alturas de cada sítio  $x$  da rede no tempo  $t$  [55,57]. A altura média da superfície,  $\bar{h}$ , é dada por:

$$\bar{h}(t) \equiv \frac{1}{L} \sum_{i,j=1}^L h(x_{ij}, t), \quad (3.1)$$

em que a barra superior significa média espacial e  $L$  é o tamanho do sistema.

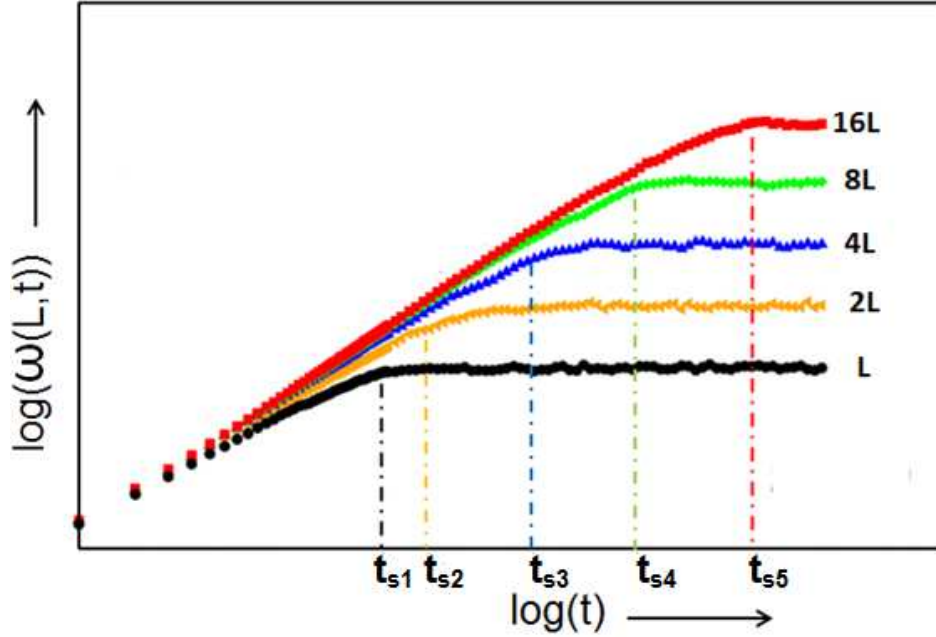
A *largura de interface*, mais conhecida como *rugosidade*, é definida como a raiz quadrática média das flutuações de altura:

$$w(L, t) = \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i,j=1}^L [h(x_{ij}, t) - \bar{h}(t)]^2}. \quad (3.2)$$

Perceba que  $w$  depende da escala ( $L$ ) a partir da qual se observa o sistema e por quanto tempo ( $t$ ) ela é medida. A teoria da escala dinâmica propõe que uma interface crescente se comporte tal qual um sistema crítico (em equilíbrio) [56], porém com um adicional do eixo temporal. Vamos, por exemplo, monitorar a dinâmica da rugosidade de uma superfície crescente, inicialmente lisa. Tipicamente, observa-se que  $w$  apresenta duas regiões (figura 3.1). A primeira, chamada de regime de crescimento, é seguida pelo regime de saturação, onde a rugosidade flutua em torno de um valor médio,  $w_{sat}$ . As regiões são separadas por um tempo característico  $t_s$ , chamado tempo de *crossover* ou de saturação  $t_{sat}$ . Na figura 3.1 pode-se observar, também, a dependência destas quantidades ( $w_{sat}$  e  $t_s$ ) com o tamanho do sistema.

O comportamento de  $w(L, t)$  mostrado na figura 3.1 é observado para a vasta

### 3. Estudo da Rugosidade



**Figura 3.1:** Comportamento típico da rugosidade com o tempo. Inicialmente, tem-se um aumento segundo uma lei de potência e, após o tempo de saturação ( $t_s$ ), aproxima-se de um valor constante. Nota-se a relação do tempo de saturação  $t_s$  com o tamanho  $L$  do sistema. Adaptada da referência [56].

maioria de interfaces crescentes, *independentemente* do tipo microscópico do sistema [55]. No primeiro regime,  $w(L, t)$  cresce segundo uma lei de potência, do tipo:

$$w(L, t) \sim t^\beta \quad [t \ll t_s], \quad (3.3)$$

onde o expoente  $\beta$ , apropriadamente, é chamado *expoente de crescimento*.

Se existem correlações se propagando pelo sistema, a rugosidade não aumenta indefinidamente, como ocorre na figura acima. Ao contrário, a rugosidade satura, flutuando em torno de  $\omega_{sat}$ . Diz-se, nesse caso, que a interface atingiu o estado estacionário. À medida que o tamanho ( $L$ ) do sistema aumenta, a rugosidade de saturação,  $\omega_{sat}$ , também aumenta. Tal aumento de  $\omega_{sat}$  com  $L$ , também, segue uma lei potência:

$$w_{sat}(L) \sim L^\alpha \quad [t \gg t_s], \quad (3.4)$$

em que o expoente  $\alpha$ , denominado *expoente de rugosidade*, caracteriza a rugosidade da superfície saturada.

### 3. Estudo da Rugosidade

---

O tempo de saturação  $t_s$  é estimado considerando o instante onde a interface muda o comportamento de (3.3) para (3.4). Como afirmado anteriormente, e ilustrado na figura 3.1, esse tempo depende do tamanho do sistema, e cresce seguindo a lei de potência:

$$t_s \sim L^z, \quad (3.5)$$

onde  $z$  é denominado *expoente dinâmico*.

O aumento do tempo de saturação  $t_s$  e da rugosidade de saturação  $\omega_{sat}$  com o tamanho do sistema sinaliza que o fenômeno de saturação constitui um efeito de tamanho finito, isto é, efeito determinado pela limitação do tamanho do sistema [57]. De fato, o comportamento da rugosidade durante a evolução de uma interface está relacionado com a disseminação de informação do sistema sobre si próprio. As interações entre as partículas depositadas geram correlações laterais no sistema, a largura da região que contém os sítios correlacionados é denominada de *comprimento de correlação*  $\xi_{\parallel}$ . No início da deposição o sistema é descorrelacionado,  $\xi_{\parallel} = 0$ . Mas a medida que ocorre a deposição das partículas as informações locais (correlações) se propagam de forma que  $\xi_{\parallel}$  cresce com tempo:

$$\xi_{\parallel} \sim t^{1/z} \quad [t \ll t_s] \quad (3.6)$$

Em sistemas finitos  $\xi_{\parallel}$  não pode crescer indefinidamente, por que é limitado pelo tamanho do sistema,  $L$ . Quando  $\xi_{\parallel}$  atinge o tamanho  $L$ , a interface encontra-se correlacionada resultando na saturação da rugosidade:

$$\xi_{\parallel} \sim L \quad [t \gg t_s] \quad (3.7)$$

Family e Vicsek [58] propuseram uma relação de escala que combina os dois regimes da rugosidade dados pelas relações (3.3) e (3.4):

$$\omega(L, t) \sim L^\alpha f\left(\frac{t}{L^z}\right), \quad (3.8)$$

### 3. Estudo da Rugosidade

---

denominada relação de escala de Family-Vicsek [58]. Onde a função de escala  $f(u)$ , se comporta como:

$$f(u) \sim \begin{cases} u^\beta, & u \ll 1, \\ \text{constante}, & u \gg 1. \end{cases} \quad (3.9)$$

Analisando o comportamento típico da rugosidade com tempo, ilustrado na figura 3.1, observamos que quando nos aproximamos do tempo de saturação  $t_s$  pela esquerda tem-se, segundo a relação (3.3),  $w(t_s) \sim t_s^\beta$ . Entretanto, se nos aproximarmos do mesmo ponto pela direita, pela relação (3.4) temos que  $w(t_s) \sim L^\alpha$ . Temos, então, que  $t_s^\beta \sim L^\alpha$ , que conduz a  $t_s \sim L^{\alpha/\beta}$ , e segundo a relação (3.5) nos permite estabelecer a relação entre os expoentes de crescimento ( $\beta$ ), de rugosidade ( $\alpha$ ) e dinâmico ( $z$ ):

$$z = \frac{\alpha}{\beta}. \quad (3.10)$$

A equação (3.8) explicita a dependência existente entre os expoentes  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $z$ , e é válida para processos de crescimento que obedecem a relação de escala (3.6).

Além da rugosidade, existem (muitas) outras funções de correlação que podemos medir [56]. Por exemplo, as flutuações podem ser avaliadas no espaço recíproco. Em geral, as correlações no espaço de Fourier são caracterizadas pelo espectro de potência  $S(\mathbf{k}, t)$ , definido como:

$$S(\mathbf{k}, t) = \langle |\hat{h}(|\mathbf{k}|, t)|^2 \rangle, \quad (3.11)$$

onde,

$$\hat{h}(|\mathbf{k}|, t) = L^{-d/2} \sum_{\mathbf{x}} [h(\mathbf{x}, t) - \langle h \rangle] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}), \quad (3.12)$$

em que  $d$  é a dimensão do substrato e  $\mathbf{k}$  pertence ao intervalo de todos os possíveis números de ondas sobrevivendo na interface de lado  $L$  [59]. E segue diretamente da relação de escala de Family-Vicsek (3.6) que [55]:

$$S(|\mathbf{k}|, t) = k^{-(2\alpha+d)} \Psi(kt^{1/z}). \quad (3.13)$$

### 3. Estudo da Rugosidade

---

em que a função de escala  $\Psi(u)$  apresenta o comportamento:

$$\Psi(u) \sim \begin{cases} u^{2\alpha+d}, & u \ll 1, \\ u^{2(\alpha-\alpha_s)}, & u \gg 1. \end{cases} \quad (3.14)$$

O espectro de potência é relacionado com a rugosidade, da seguinte maneira:

$$\omega^2(l, t) = \frac{1}{L} \sum_k S(\mathbf{k}, t). \quad (3.15)$$

Portanto, o cálculo do espectro de potência é uma maneira alternativa de se estimar os expoentes de escala. Para uma revisão detalhada de várias funções de correlação veja [55,56].

## 3.2 A Classe de Universalidade de Edwards-Wilkinson

O conjunto de valores dos expoentes  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $z$ , classicamente, é associado a uma Classe de Universalidade. Esse termo tem sua origem no estudo de sistemas críticos em equilíbrio termodinâmico. Sistemas microscopicamente diferentes, podem apresentar as mesmas relações de escala e os mesmos expoentes. Dessa maneira, o comportamento coletivo de tais sistemas é equivalentemente dito pertencer a uma determinada Classe de Universalidade.

Em estudos de crescimentos interfaciais a equação mais simples, linear e estocástica, é a chamada de equação de Edwards-Wilkinson (EW) [60], escrita como:

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h(\mathbf{x}, t) + \eta(\mathbf{x}, t), \quad (3.16)$$

onde  $\nu$  representa a tensão superficial da superfície (dependente da origem microscópica do sistema) e  $\eta(\mathbf{x}, t)$  representa o ruído térmico e/ou o ruído shot (proveniente do fluxo de deposição). O ruído  $\eta(\mathbf{x}, t)$  é definido de modo a ter média nula:

$$\langle \eta(\mathbf{x}, t) \rangle = 0, \quad (3.17)$$

### 3. Estudo da Rugosidade

---

e ser descorrelacionado espaço-temporalmente:

$$\langle \eta(\mathbf{x}, t) \eta(\mathbf{x}', t') \rangle = 2D \delta^d(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t'). \quad (3.18)$$

A equação EW foi proposta por Edwards e Wilkinson [60] com o objetivo de modelar processos de sedimentação de materiais granulares, com processo de relaxação dirigido por gravidade. Enquanto gravidade não possui relevância alguma em nível atômico, pode-se mostrar que em crescimentos onde i) flutuações são geradas por fenômenos, locais, de deposição-evaporação ou ii) existe uma corrente de partículas *downhill* governada pela curvatura local; então tais crescimentos ainda são descritos por EW. De fato, o termo  $\nu \nabla^2 h(\mathbf{x}, t)$  age como mecanismo de relaxação conservativo, pois redistribui as irregularidades (mantendo a altura média inalterada) e *suavizando* o perfil da interface durante o crescimento - isto é, os vales (locais) são locais propícios ao crescimento.

Por se tratar de uma equação linear a equação EW pode ser resolvida exatamente [55]. Por exemplo, os expoentes de escala da equação podem ser obtidos via solução da equação por série de Fourier ou utilizando argumentos de escala triviais, explorando a auto-afinidade das interfaces. Sendo assim, supondo as interfaces geradas por EW como sendo invariantes de escalas, traduzindo no fato de que quantidades medidas a partir da interface são descritas por lei de potência, então devemos impor transformações do tipo:

$$x \rightarrow x' \equiv bx, \quad h \rightarrow h' \equiv b^{-\alpha} h \quad e \quad t \rightarrow t' \equiv b^z t \quad (3.19)$$

Substituindo as transformações (3.19) na equação (3.16), reescalando  $\eta(\mathbf{x}, t)$  segundo a relação (3.18) e usando a propriedade da função delta  $\delta(a\mathbf{x}) = \frac{1}{a^d} \delta^d(\mathbf{x})$ , encontra-se os expoentes de escala EW, fornecendo os seguintes valores:

$$\alpha = \frac{2-d}{2}, \quad \beta = \frac{2-d}{4}, \quad e \quad z = 2, \quad (3.20)$$

onde  $d$  é dimensão do substrato e os expoentes obtidos representam os valores dos expoentes para a classe de universalidade EW. Para  $d = 1$ , tem-se:  $\alpha = \frac{1}{2}$ ,  $\beta = \frac{1}{4}$  e  $z = 2$ . Para  $d = 2$ , a evolução da rugosidade torna-se *logarítmica*, isto é,  $\alpha = 0$ ,  $\beta = 0$

### 3. Estudo da Rugosidade

---

e  $z = 2$ .

Os mesmos valores são encontrados para modelos de rede, discretos, de crescimento interfacial, como o modelo de deposição aleatória com relaxação superficial (RDSR - *Random Deposition with Surface Diffusion*) [58], o modelo de deposição restrita com condensação e evaporação à mesma taxa e outros [55,56]. Portanto, associa-se os expoentes acima como sendo expoentes para os quais o crescimento interfacial está na Classe de Universalidade  $EW$ .

# Capítulo 4

## Material e Métodos

### 4.1 Crescimento dos Filmes de CdTe

O crescimento epitaxial é um aspecto essencial para alcançar dispositivos optoeletrônicos de alto desempenho, fornecendo a possibilidade de formação de material cristalino com baixa concentração de defeitos estruturais. A maioria dos dispositivos são baseados na formação de heteroestruturas de filmes finos, onde as relações epitaxiais são passadas de uma camada para a próxima, mesmo quando os materiais são quimicamente e estruturalmente diferentes.

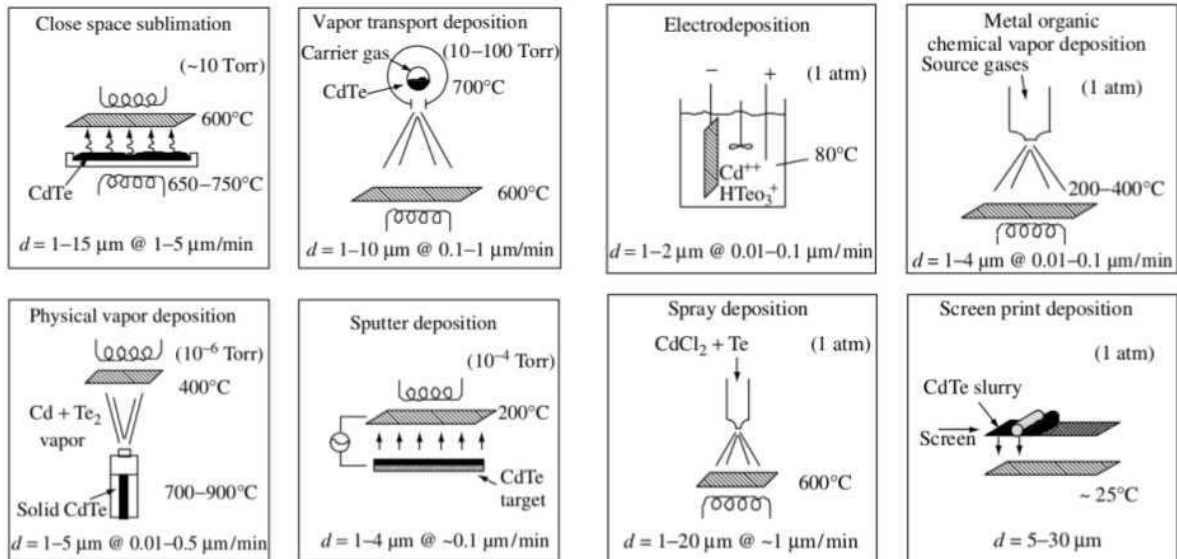
O controle do processo e das condições de deposição dos filmes de CdTe é extremamente importante, tendo em vista que determina as propriedades físicas dos filmes, das quais dependem o desempenho dos dispositivos fabricados.

Especificamente, na deposição de filmes finos de CdTe diversas técnicas têm sido usadas tais como epitaxia por camada atômica (ALE - *Atomic Layer Epitaxy*), eletrodeposição (ED - *Electrodeposition*), epitaxia por feixe molecular (MBE - *Molecular Beam Epitaxy*), epitaxia de paredes quentes (HWE - *Hot Wall Epitaxy*), sublimação em espaço reduzido (CSS - *Close Space Sublimation*), entre outras. Cada uma apresenta vantagens e desvantagens, de acordo com o tipo de substrato utilizado e o tipo de camada pretendida, pela possibilidade de variação de parâmetros que fornecem.

A figura 4.1 apresenta esquemas de algumas técnicas de crescimento que têm demonstrado viabilidade para a produção comercial de células solares e módulos de CdTe. Em cada processo há informações sobre a temperatura (fonte e substrato),

## 4. Material e Métodos

condições de pressão, espessura do filme ( $d$ ) e taxa de crescimento (em  $\mu\text{m}/\text{min}$ ).



**Figura 4.1:** Representação esquemática de técnicas de deposição de filmes finos de CdTe. Retirada da referência [31].

### 4.1.1 Epitaxia de Paredes Quentes - HWE

A técnica de HWE, utilizada nesse trabalho, é uma técnica de deposição física (PVD - *Physical Vapour Deposition*), que apresenta vantagens tais como, baixo custo, a facilidade de operação, boa qualidade das camadas crescidas, taxas de crescimento relativamente altas e um bom controle de espessura dos filmes evaporados [61,62].

Segundo Otero [30], em termos simples, pode-se dizer que HWE é uma técnica de deposição a vácuo cuja principal característica é o crescimento de camadas epitaxiais sob condições tão próximas quanto possível do equilíbrio termodinâmico e com o mínimo de perda de material.

A principal característica do HWE é o uso de um revestimento aquecido (parede quente) que serve para colimar o feixe molecular a partir da fonte para o substrato. Deste modo, entende-se que a perda de material evaporado é minimizada, as altas pressões de vapor dos compostos ou dos seus diferentes componentes podem ser mantidas constantes e a diferença de temperatura entre substrato e fonte podem ser reduzidas a um mínimo. Como apresenta apenas uma fonte de evaporação seu uso é restrito a

## 4. Material e Métodos

---

compostos que evaporam congruentemente [30].

O sistema de HWE do Laboratório de Epitaxia do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa, consiste em dois fornos independentes, um para o substrato e outro para a fonte, montados em uma evaporadora Edwards modelo Auto 306 (figura 4.2). O sistema de vácuo da evaporadora é constituído por duas bombas de vácuo, uma mecânica que faz o vácuo primário  $\approx 10^{-3}$  Torr, e uma difusora que faz o vácuo secundário. As bombas de vácuo trabalham conectadas, de forma que pode-se atingir dentro da câmara pressão da ordem de  $10^{-7}$  Torr.



**Figura 4.2:** Equipamento de HWE - Laboratório de Epitaxia UFV: ambiente protegido por uma campânula de vidro (ambiente de vácuo). Durante o crescimento atinge-se pressão da ordem de  $10^{-7}$  Torr.

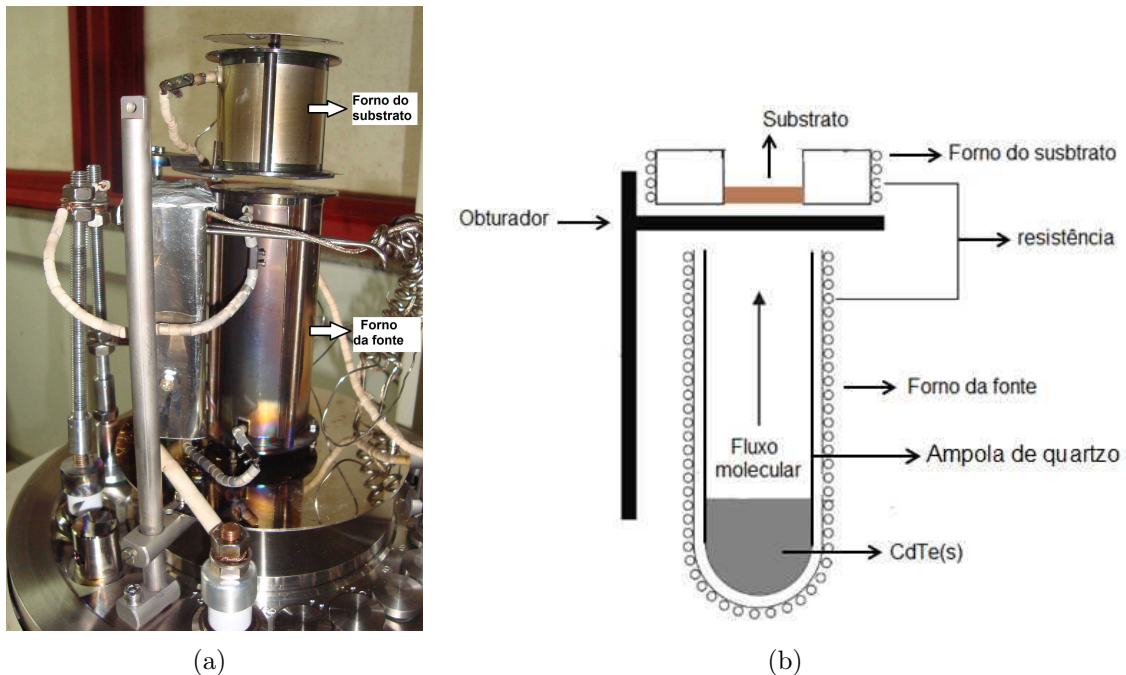
Os fornos possuem sistemas de aquecimentos independentes, possibilitando o controle da taxa de crescimento, via ajuste na temperatura do forno da fonte, e da qualidade das camadas crescidas através de ajuste na temperatura do forno do substrato. As suas temperaturas são medidas por termopares acoplados a um sistema que controla e monitora a temperatura dos fornos. Nesse sistema a temperatura da fonte pode variar de 400 a 520°C, proporcionando taxas de crescimento entre  $\approx 0,01$  e 2,3 Å/s, enquanto a temperatura do substrato pode variar de 150 a 550°C.

## 4. Material e Métodos

A figura 4.3(a) mostra em destaque os fornos da fonte e do substrato. Na figura 4.3(b) é apresentado esquematicamente os fornos, o obturador (shutter), a ampola de quartzo e o conjunto de resistências responsáveis pelo aquecimento dos fornos.

O obturador entre o forno da fonte e o do substrato, cuja função é o controle do início e fim da deposição, permite definir mais precisamente o tempo de crescimento, além de evitar que impurezas que evaporam a temperaturas mais baixas cheguem ao substrato.

A ampola de quartzo funciona, simultaneamente, como fonte e parede quente. Como parede quente atua direcionando o fluxo molecular proveniente da fonte. O aquecimento da ampola evita a condensação do vapor molecular em sua superfície.



**Figura 4.3:** Equipamento de HWE: (a) Visualização do fornos da fonte e do substrato e (b) esquema dos sistema de fornos.

O material a ser evaporado é colocado na ampola de quartzo dentro do forno da fonte e, depois do processo de limpeza, o substrato é colocado no porta amostra e introduzido no respectivo forno. Num primeiro momento faz-se o processo de vácuo, com o acionamento da bomba mecânica. Quando a pressão encontra-se em torno de  $10^{-3}$  Torr e, após o seu devido aquecimento, a bomba difusora é acionada. Assim que a condição de vácuo ( $\sim 10^{-6}$  Torr) é atingida, os controladores de temperatura dos fornos

## 4. Material e Métodos

---

são ajustados com os parâmetros desejados. O sistema de aquecimento dos fornos é ligado. Aguarda-se a estabilização das temperaturas dos fornos da fonte e do substrato e inicia-se o crescimento. Transcorrido o tempo especificado o processo de deposição é finalizado posicionando-se o obturador sobre a saída do tubo de quartzo (figura 4.3(b)). O sistema de aquecimento dos fornos é desligado e quando a temperatura do forno da fonte encontra-se abaixo de 200°C desfaz-se o ambiente de vácuo e retira-se a amostra do sistema de HWE.

As vantagens atribuídas, anteriormente, à técnica HWE têm sido confirmadas pela qualidade dos filmes produzidos, no equipamento de HWE do Laboratório de Epitaxia do Departamento de Física da UFV, em estudos de rugosidade de filmes finos de CdTe [63,64] e estudos de caracterização de filmes finos e pontos quânticos de CdTe [61,62,65], crescidos em substratos de Si(111) e vidro.

### 4.1.1.1 Parâmetros de crescimento dos filmes

O processo de crescimento dos filmes de CdTe, em todos os substratos utilizados, foi conduzido com os seguintes parâmetros:

- i) Temperatura da fonte ( $T_F$ ): mantida constante a 510°C.
- ii) Temperaturas do substrato ( $T_S$ ): 150, 200 e 250°C.
- iii) Tempos de deposição ( $t_{dp}$ ): 25, 60, 120 e 180 minutos.
- iv) Taxa de deposição  $\approx 1,38 \text{ \AA/s}$ .
- v) Pressão  $\approx 10^{-6}$  Torr.

A taxa de deposição foi determinada, após crescimento, a partir de medidas de espessuras das amostras com o perfilômetro AMBIOS XP-1. No procedimento de medida da espessura a ponta do perfilômetro foi posicionada próxima à borda da amostra e fez-se uma varredura de todo o degrau, gerando o perfil de altura medido. A partir da espessura medida e do tempo de deposição correspondente encontra-se a taxa de deposição.

### 4.2 Técnicas de Caracterização

#### 4.2.1 Difração de Raios-X

A investigação experimental em estado sólido quase sempre começa por um estudo da estrutura do material sob análise. De maneira geral, pode-se afirmar que as propriedades de um sólido cristalino se relacionam de um modo ou de outro à sua estrutura cristalina. A técnica mais comum usada nos estudo dessas estruturas é a difração de raios-X [66]. A difração de raios-X é uma técnica poderosa para a caracterização não destrutiva de materiais cristalinos e policristalinos. Ela fornece informações sobre estrutura, fases, textura e outros parâmetros estruturais, tais como tamanho médio de grão, cristalinidade, tensão, etc.

##### 4.2.1.1 Formulação de Bragg

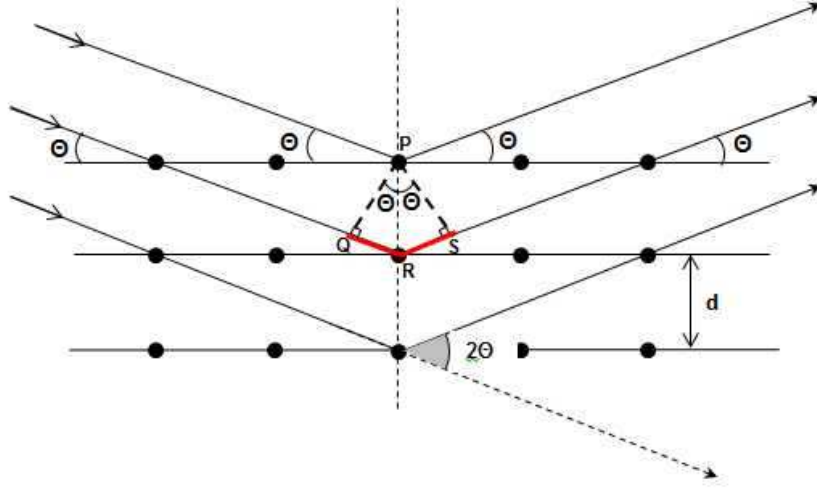
Quando um feixe de raios-X monocromáticos interage com algum material, ele pode ser espalhado elasticamente, sem perder energia para os elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios-X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Os elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente. Cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios-X. Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados em uma rede cristalina e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem desse espaçamento, poderá ocorrer interferência construtiva entre as ondas espalhadas por cada átomo, em determinadas direções.

Segundo Bragg, considerando um cristal formado por planos paralelos de íons separados por uma distância  $d$ , as condições para um pico pronunciado de intensidade de radiação espalhada, são que os raios-X devem ser refletidos de forma especular pelos íons em qualquer um dos planos, e que os raios refletidos a partir de sucessivos planos devem interferir construtivamente.

Quando radiação de comprimento de onda bem definido incide num cristal, somente as famílias de planos que apresentam uma distância interplanar e uma orientação

## 4. Material e Métodos

relativamente à radiação incidente que satisfazem a lei de Bragg participam na reflexão de radiação. A figura 4.4 mostra uma reflexão de Bragg de uma família de planos de rede separados de uma distância  $d$ .



**Figura 4.4:** Esquema de difração de Bragg em uma família de planos cristalinos separados por uma distância  $d$ .

Se fazemos incidir um feixe de ondas planas sobre uma estrutura formada por uma série de planos paralelos, as ondas irão refletir nos sucessivos planos e um padrão de interferência será produzido pelas ondas refletidas. Dada a expressão de campo elétrico para uma onda plana uniforme:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad (4.1)$$

o acúmulo de fase por causa do caminho de propagação é  $\vec{K} \cdot \vec{r}$ . Quando a diferença de caminho for  $\Delta r$  a diferença de fase será dada por  $K\Delta r$ .

A diferença de caminho das ondas difratadas por dois planos atômicos vizinhos representados na figura 4.4 é igual a  $\Delta r = \overline{QR} + \overline{RS}$ .

$$\overline{QR} = \overline{RS} = d_{hkl} \sin \theta \Rightarrow \Delta r = 2d_{hkl} \sin \theta. \quad (4.2)$$

A interferência entre essas ondas será construtiva somente se  $K\Delta r = 2n\pi$ , com  $n$  inteiro.

$$K\Delta r = K2d_{hkl} \sin \theta \Rightarrow 2n\pi = 2Kd_{hkl} \sin \theta. \quad (4.3)$$

## 4. Material e Métodos

---

Usando  $K = \frac{2\pi}{\lambda}$  tem-se:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (4.4)$$

que corresponde à condição de Bragg da difração de raios-X por um cristal. Ela nos dá as posições angulares dos feixes difratados reforçados, em termos do comprimento de onda  $\lambda$  do feixe de raios-X incidente e da distância interplanar  $d_{hkl}$  dos planos cristalográficos. O ângulo de incidência  $\theta$  é exatamente a metade do ângulo de deflexão do feixe incidente (figura 4.4).

Da lei de Bragg podemos inferir que o comprimento de onda da radiação incidente deve ser menor que o dobro da distância entre planos vizinhos no material. Para uma estrutura cristalina cúbica a distância interplanar se relaciona com o parâmetro de rede  $a$  do cristal segundo a equação:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.5)$$

Dada a lei de Bragg e fixando-se o comprimento de onda  $\lambda$  do raio-X pode-se variar o ângulo  $\theta$  de incidência para descobrir as distâncias entre os planos atômicos nas diversas famílias de planos do cristal. Quando a condição de Bragg é satisfeita, para um dado ângulo  $\theta$  um pico de interferência construtiva é observado. Descobre-se assim a estrutura do cristal, uma vez que a relação de Bragg é uma característica específica de cada estrutura cristalina.

### 4.2.1.2 Técnicas de Difração de Raios-X

A partir da formulação de Bragg, observa-se que na difração de raios-X só ocorre interferência construtiva numa dada região do plano de observação, correspondentes às direções de espalhamento específicas, havendo interferência destrutiva para outras direções de espalhamento. A distribuição de intensidade resultante é, usualmente, conhecida como padrão de difração.

Os métodos para se obter os padrões de difração em cristais diferem no tipo de aparato utilizado, no tipo de amostra e nas informações que se deseja obter sobre a estrutura do material. Pode-se destacar, basicamente, três métodos: o de Laue, o do

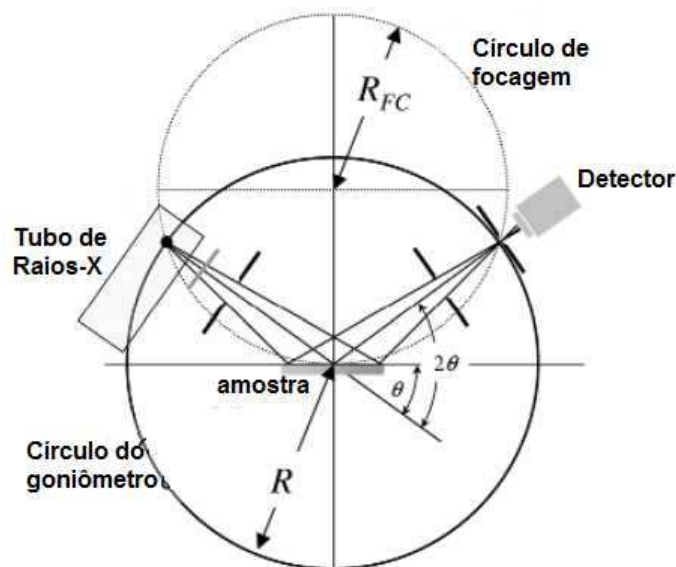
## 4. Material e Métodos

---

crystal rotativo, e o do pó ou de Debye-Scherrer.

Neste trabalho utilizamos o método de Debye-Scherrer, no qual se utiliza amostra policristalina ou pó, ou seja, ao invés de um único cristal, temos um grande número de cristais orientados aleatoriamente em relação ao feixe de raio-X monocromático incidente. Então, mesmo com a amostra fixa, qualquer uma das famílias de planos pode apresentar, em algum dos cristais, a orientação que satisfaça a lei de Bragg.

As configurações experimentais, em difração de raios-X, correspondem às geometrias. Numa dada geometria, dependendo de quais informações se busca, pode-se realizar medidas de diferentes maneiras, ou em diferentes varreduras. A geometria Bragg-Brentano é uma das mais utilizadas nos sistemas comerciais de difração de raios-X, pois ela resulta em alta resolução e alta intensidade do feixe difratado. Essa geometria consiste de dois círculos, o círculo de medida e o círculo de focagem. Nesta geometria o detector e a fonte estão localizados nos pontos de intersecção do círculo goniômetro (raio fixo) e do círculo de foco, cujo raio varia de acordo com o ângulo do goniômetro. A amostra é colocada tangencialmente ao círculo de focagem e no centro do círculo de medida, ou círculo do goniômetro, conforme mostra a figura 4.5.



**Figura 4.5:** Esquema da geometria Bragg-Brentano. Retirada da referência [67]

Utilizando a geometria Bragg-Brentano, nas medidas de difração de raios-X,

## 4. Material e Métodos

---

foram realizadas varreduras simétricas ( $\theta$ - $2\theta$ ) e varreduras com incidência rasante ( $2\theta$ ).

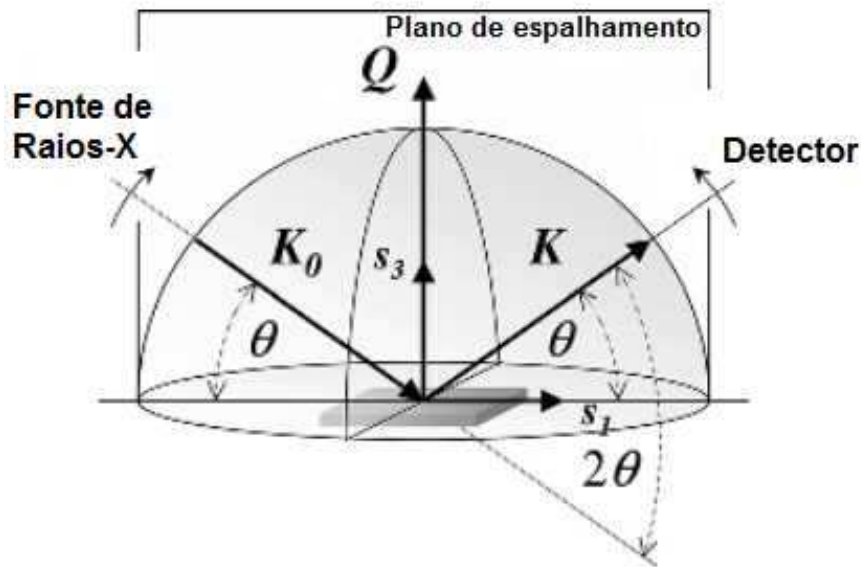
### i) Varredura Simétrica ( $\theta - 2\theta$ )

Nesse tipo de varredura a amostra é posicionada no centro do círculo de medida (figura 4.5) e o feixe de raios-X é direcionado para a superfície da amostra sob um ângulo  $\theta$  com o plano da amostra. Sob esse mesmo ângulo o detector monitora a radiação espalhada. Durante a varredura o ângulo de incidência e o ângulo de espalhamento do feixe de raios-X é variado continuamente, mas permanecendo iguais, entre si,  $\theta_{inc} = \theta_{esp}$  ao longo de toda varredura. A varredura  $\theta$ - $2\theta$  pode ser entendida como a variação do ângulo de espalhamento, ângulo determinado pelo feixe espalhado e a direção do feixe incidente, que é igual a  $2\theta$  para todos os pontos em tal varredura. Ou seja, incidimos o feixe sob um ângulo  $\theta$  e posicionamos o detector num ângulo de espalhamento igual a  $2\theta$  e faz-se a varredura incrementando o ângulo de espalhamento  $\theta_{esp}$  pelo dobro do incremento em  $\theta$ . Essas varreduras são chamadas de varreduras  $\theta - 2\theta$  simétricas.

A figura 4.6 apresenta esquematicamente esse tipo de varredura. Pode-se observar que o vetor de espalhamento  $\vec{Q}$  é sempre normal à superfície da amostra, devido a esta restrição geométrica apenas os planos da rede que estão orientados paralelamente ao plano da superfície contribuem para a reflexão de Bragg. Também temos informações de planos mais profundos da amostra, pois esse tipo de varredura permite que o feixe penetre profundamente no material. A quantidade medida em toda a varredura é a intensidade espalhada no detector. Os resultados são apresentados como uma função do tipo  $I(2\theta)$ , a intensidade  $I$  em função do ângulo de espalhamento ( $2\theta$ ). Com essas medidas, pode-se obter informações a respeito da qualidade e da orientação cristalina dos filmes e de tensões acumuladas nos mesmos.

### ii) Difração de Raios-X com Incidência Rasante (GIXRD)

A profundidade de penetração dos raios-X encontra-se na faixa de 10 a 100  $\mu\text{m}$  e, na maioria das investigações com filmes finos, a espessura é consideravelmente inferior fazendo com que a medida na varredura  $\theta$ - $2\theta$  tenha uma grande influência do substrato. Especialmente para análise de filmes finos, têm sido desenvolvidas técnicas de difração



**Figura 4.6:** Representação da varredura  $\theta$ - $2\theta$ . Retirada da referência [67]

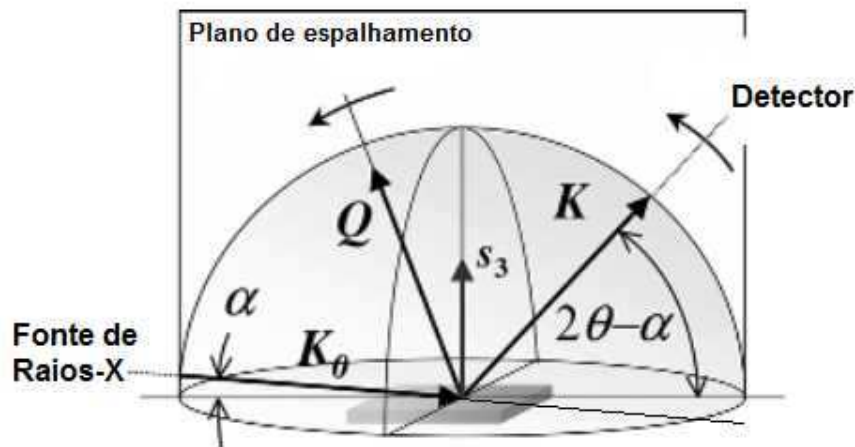
de raios-X nas quais o feixe incidente atinge a amostra em ângulos muito pequenos. Tais técnicas correspondem às configurações de incidência rasante e a configuração mais simples é a varredura designada por difração de raios-X por incidência rasante (GIXRD - Grazing Incidence X-Ray Diffraction).

A varredura é realizada de modo que o ângulo de incidência  $\alpha$  é mantido constante, enquanto o detector é movido ao longo do círculo  $2\theta$ . Esta é a diferença, em relação à configuração simétrica em que o ângulo de incidência também varia durante a realização da medida. No entanto, o ângulo de espalhamento  $2\theta$  novamente indica o ângulo entre o feixe espalhado e a direção do feixe incidente. Como a intensidade medida é explicitada em função de  $2\theta$ , as reflexões de Bragg são encontrados em posições comparáveis às medidas realizadas em um padrão simétrico. Essa varredura é caracterizada por apresentar um ângulo entre o feixe incidente e a superfície da amostra muito pequeno e mantido constante ao longo da varredura. Este ângulo é diferente da metade do ângulo de espalhamento  $2\theta$ , por isso será denominado de  $\alpha$ . Como na varredura simétrica  $\theta$  -  $2\theta$  os vetores de onda  $\vec{K}_0$  e  $\vec{K}$  e a normal à amostra estão no mesmo plano na GIXRD que pertence, portanto, às configurações coplanares. Na varredura GIXRD, o vetor de espalhamento  $\vec{Q}$  não é nem normal à superfície da amostra e nem

## 4. Material e Métodos

---

a sua orientação permanece constante. Assim as reflexões na varredura GIXRD com distintos ângulos de Bragg ( $\theta_{hkl}$ ) são causadas por planos de rede que não são nem paralelos à superfície do substrato, nem uns com os outros. A figura 4.7 apresenta o esquema da varredura com incidência rasante explicitando as variações nos vetores de onda e no vetor de espalhamento.



**Figura 4.7:** Esquema da varredura com incidência rasante. Retirada da referência [67].

### 4.2.1.3 Medidas de Difração de Raios-X

Utilizando-se varreduras simétricas ( $\theta - 2\theta$ ) e varreduras com incidência rasante ( $2\theta$ ), os dados de DRX foram coletados usando um difratômetro de raios-X Bruker D8 ADVANCE com radiação  $\text{CuK}\alpha$  de comprimento de onda  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , mostrado na figura 4.8.

#### ✓ Varredura simétrica ( $\theta - 2\theta$ )

Utilizando a geometria Bragg-Bretano com varredura  $\theta - 2\theta$  simétrica, a orientação preferencial pode ser observada pelo aumento acentuado de certas reflexões de Bragg e pela redução de outras, quando comparadas com um padrão de pó onde os grãos estão orientados aleatoriamente. Inicialmente fez-se um varredura com o ângulo de espalhamento  $2\theta$  variando de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ , onde observamos que para os picos localizados em ângulos acima de  $50^\circ$  as intensidades eram muito pequenas se confundindo com o ruído da medida. Dessa forma, os espectros de DRX, nesta avaliação, foram obtidos com o ângulo de espalhamento  $2\theta$  variando de  $20^\circ$  a  $50^\circ$ .

## 4. Material e Métodos

---

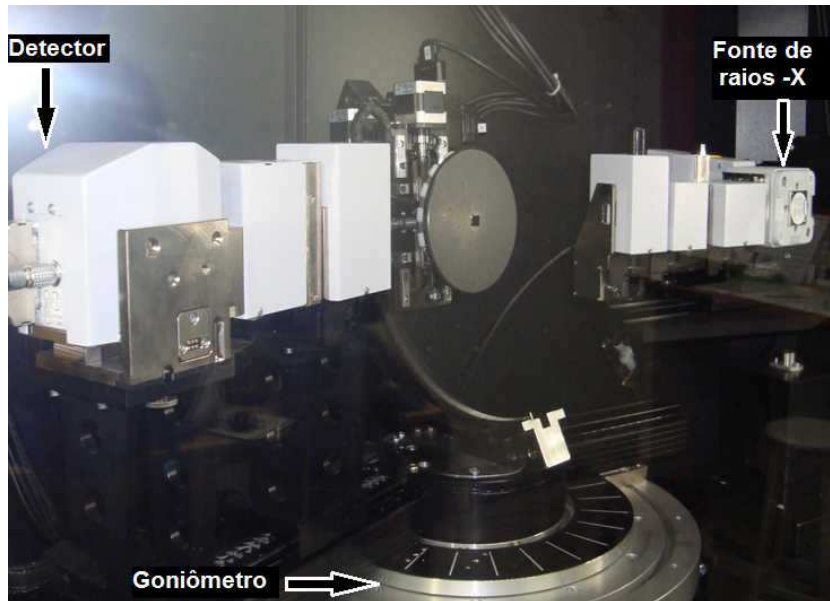


Figura 4.8: Difratômetro do Laboratório do DPF - UFV.

### ✓ Varredura rasante ( $2\theta$ )

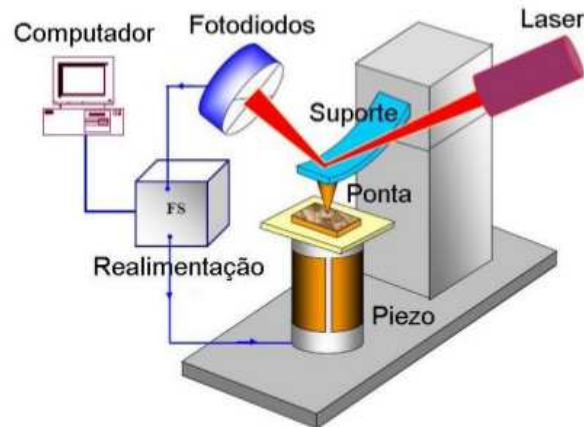
Os padrões de difração de raios-X em varreduras de incidência rasante foram obtidos para ângulos de incidência  $\alpha$  iguais a  $0,5^\circ$ ,  $1,0^\circ$ ,  $2,0^\circ$ ,  $3,0^\circ$  e  $5,0^\circ$ ; o ângulo de espalhamento  $2\theta$  variando de  $20^\circ$  a  $50^\circ$ . A varredura foi realizada de modo que o ângulo de incidência  $\alpha$  foi mantido constante, enquanto o detector era movido ao longo do círculo  $2\theta$ . A variação no valor do ângulo de incidência possibilita atingir diferentes profundidades ao longo do filme permitindo assim a avaliação da tensão tanto em regiões próximas à superfície quanto em regiões próximas à interface filme/substrato.

### 4.2.2 Microscopia de Força Atômica - AFM

O microscópio de força atômica foi desenvolvido, por Binnig *et al* [68], combinando os princípios do microscópio de tunelamento (STM) e do perfilômetro Stylus. O microscópio opera a partir da detecção de forças intermoleculares que surgem no sistema microscópico formado por uma ponta e a amostra varrida por ela. O princípio fundamental da técnica de AFM é a medida das deflexões de um suporte (cantilever) em cuja extremidade se encontra uma sonda (ponta). O esquema de um AFM, apresentando os principais componentes, é mostrado na figura 4.9. Um feixe laser é incidido sobre o cantilever e refletido para um detector fotossensível que, por sua vez, capta as

## 4. Material e Métodos

---



**Figura 4.9:** Esquema de um AFM apresentando os principais componentes. Retirada da referência [18].

deflexões do feixe originadas das interações entre a ponta e a superfície da amostra durante a varredura. Os dados obtidos são gravados e processados pelo computador gerando uma imagem. É importante destacar que o dispositivo responsável pela distância e movimentação relativa entre ponta/amostra é o piezolétrico. Este dispositivo sofre deslocamentos nanométricos quando uma tensão é aplicada entre seus terminais e são esses deslocamentos os quais possibilitam a varredura.

As deformações são resultante das forças de interação entre a sonda e amostra, e permitem fazer uma análise topográfica da mesma. Quando a ponta é aproximada da amostra, inicialmente é atraída pela superfície em função das forças de van der Waals. À medida em que se acentua essa aproximação, os orbitais eletrônicos dos átomos da amostra e da ponta começam a se repelir, diminuindo a força atrativa. Quando a distância entre os átomos é da ordem de angstroms a força se anula e pode-se dizer que, a partir daí, os átomos da ponta e da amostra estão em “contato” e as forças repulsivas passam a dominar.

Os modos de se obter as imagens, denominados varreduras, estão relacionados com a distância mantida entre a ponta e a amostra durante a varredura e com a forma como a ponta se movimenta sobre a superfície a ser estudada [69]. As imagens podem ser obtidas por diferentes modos básicos de operação de varredura: *contato*, *não contato* ou *semi-contato*, dependendo da força líquida entre a ponta e amostra. Quando trabalha-se na região de forças atrativas, o método de varredura denomina-se

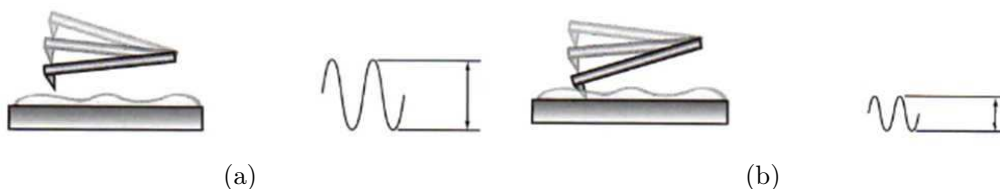
## 4. Material e Métodos

*não contato*. A operação na região de forças repulsivas é denominada *contato*. Já no modo *semi-contato*, a operação se dá em ambas as regiões de forças. Na figura 4.10 está representada a relação da força entre a ponta e a amostra com a distância entre elas. Os modos a serem empregados dependem de fatores tais como o tipo de amostra estudada e o tipo de cantilever utilizado.



**Figura 4.10:** Relação da força entre ponta e amostra e regimes de operação. Retirada da referência [70].

Neste trabalho foi escolhido o modo de operação semi-contato ou contato intermitente (*tapping mode*), desenvolvido para atingir alta resolução sem, no entanto, induzir forças de atritos destrutivas. Ou seja, tem a vantagem de minimizar os possíveis danos à superfície da amostra quando comparado com o modo contato. No modo semi-contato o cantilever oscila a uma frequência próxima à sua frequência natural com baixa amplitude. A ponta é aproximada da amostra até que se realizem pequenas colisões de baixa intensidade na superfície, o que ocasiona uma redução da amplitude de oscilação, como se mostra na figura 4.11. No modo semi-contato o valor de amplitude reduzida



**Figura 4.11:** Variação da amplitude de oscilação devido a aproximação ponta/amostra: (a) amplitude livre e (b) amplitude reduzida. Retirada da referência [69].

alimenta um sistema de realimentação, que manterá a amplitude constante através do

## 4. Material e Métodos

---

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 [69,70].

Neste modo de operação a pressão do cantilever sobre a amostra é bem pequena e praticamente não existe fricção lateral o que permite trabalhar com amostras mais frágeis tais como polímeros e materiais orgânicos.

### 4.2.2.1 Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica das amostras deste trabalho foram feitas em um Ntegra Prima SPM. As varreduras compreenderam 5 diferentes regiões de cada filme, produzindo imagens de  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  com 512 pixels x 512 pixels. A partir dessas imagens fez-se o estudo da rugosidade dos filmes via teoria de escala dinâmica, abordada no capítulo 3.

## 4.3 Preparação dos Substratos

Os substratos usados nesse trabalho foram lâmina de vidro coberta com o óxido condutor transparente, óxido de estanho dopado com flúor  $\text{SnO}_2\text{:F}$  (FTO), de espessura 1,00 mm, produzida pela Flexitec; folhas de Kapton (poliamida) de espessura 0,16 mm, produzidas pela Upon; e lâminas de aço inoxidável de espessura 0,30 mm. Em função do tamanho do porta amostra do equipamento de Hot Wall, todas as amostras foram cortadas nas dimensões 9,0 mm x 9,0 mm.

As lâminas de FTO/vidro e as folhas de Kapton foram retiradas de suas respectivas embalagens, lavadas em água deionizada e secas com jatos de  $N_2$ . Sendo imediatamente colocadas no porta amostras e introduzidas na câmara do equipamento de Hot Wall.

O processo de limpeza das lâminas de aço inoxidável consistiu, inicialmente, de uma limpeza com detergente, seguido de um banho de acetona no equipamento de ultra-som por 10 minutos, objetivando a remoção de gorduras/óleos da superfície pelo aquecimento do sistema (temperatura  $\approx 60^\circ\text{C}$ ) e pela movimentação mecânica da acetona via vibração do equipamento. Em seguida foram lavadas em água deionizada

#### 4. Material e Métodos

---

e imersas em uma solução de  $(80\%)H_2O + (15\%)HNO_3 + (5\%)HF$  por 2 minutos. Na sequência eram lavadas em água deionizada e secas com jatos de  $N_2$  e, imediatamente, colocadas no porta amostras e introduzidas na câmara do equipamento de Hot Wall.

# Capítulo 5

## Tensão e Textura: Resultados

### 5.1 Estudo da Tensão nos Filmes de CdTe

Filmes de CdTe, em geral, são crescidos principalmente em substratos que apresentam diferentes parâmetros de rede. Em função disso, estes filmes são normalmente tensionados devido à diferença na constante de rede e/ou à diferença entre os coeficientes de expansão térmica do filme e do substrato. Isso resulta em filmes que apresentam fracas propriedades eletrônicas, em comparação com o “bulk” correspondente [71,72].

Em particular, o estudo da tensão na rede de heteroestruturas desemparelhadas é fundamental devido à influência dos defeitos induzidos durante o processo de relaxamento nas propriedades dos materiais. O desenvolvimento de tensões intrínsecas, geralmente ocorre durante o processo de crescimento do filme devido ao acúmulo de defeitos cristalográficos, diferenças no coeficientes de expansão térmica dos filme e do substrato e da interação entre filme e substrato. Castro-Rodríguez *et al* [73], salienta que é importante o estudo da evolução da tensão intrínseca, sobretudo a compreensão da dependência da tensão em filmes finos com a profundidade porque a microestrutura e, portanto, o estado tensão, pode variar através da profundidade do filme.

O espaçamento interplanar de um material livre de tensão produz um padrão de difração característico para o material. Quando o material encontra-se sob tensão, alongamentos e contrações são produzidos dentro da rede cristalina, alterando o espaçamento dos planos  $hkl$  da rede. A equação de Bragg (Eq. 4.4) nos permite determinar a distância inter-planar  $d_{hkl}$  dos planos cristalográficos a partir das posições angulares

## 5. Tensão e Textura

---

$2\theta_{hkl}$  dos feixes difratados e do comprimento de onda  $\lambda$  do feixe de raios-X incidente.

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta_{hkl}}. \quad (5.1)$$

É possível, então, calcular a tensão elástica  $\varepsilon_{hkl}$  dos planos, como [74]:

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{d_{hkl} - d_{0(hkl)}}{d_{0(hkl)}}, \quad (5.2)$$

em que  $d_{0(hkl)}$  refere-se à distância entre os planos hkl na rede cristalina livre de tensão.

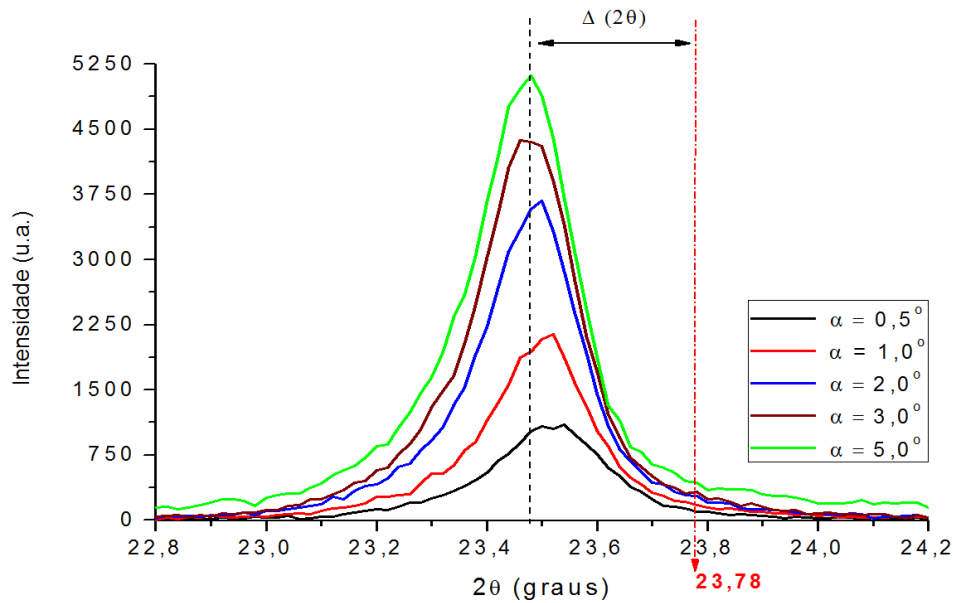
A avaliação da tensão nos filmes foi feita a partir dos perfis de difração de raios-X em varreduras de incidência rasante e, após obter o padrão de difração de cada varredura, a distância  $d_{hkl}$  foi determinada via equação (5.1). Considerando  $d_{0(hkl)}$  igual à distância inter-planar do respectivo pico no padrão de difração do pó de CdTe e usando a equação (5.2), determinou-se a tensão  $\varepsilon_{hkl}$ . Todos os resultados apresentados nessa seção correspondem ao pico (111), onde  $d_{0(111)} = 3,7417 \text{ \AA}$  de acordo com o banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

### 5.1.1 Influência do Substrato

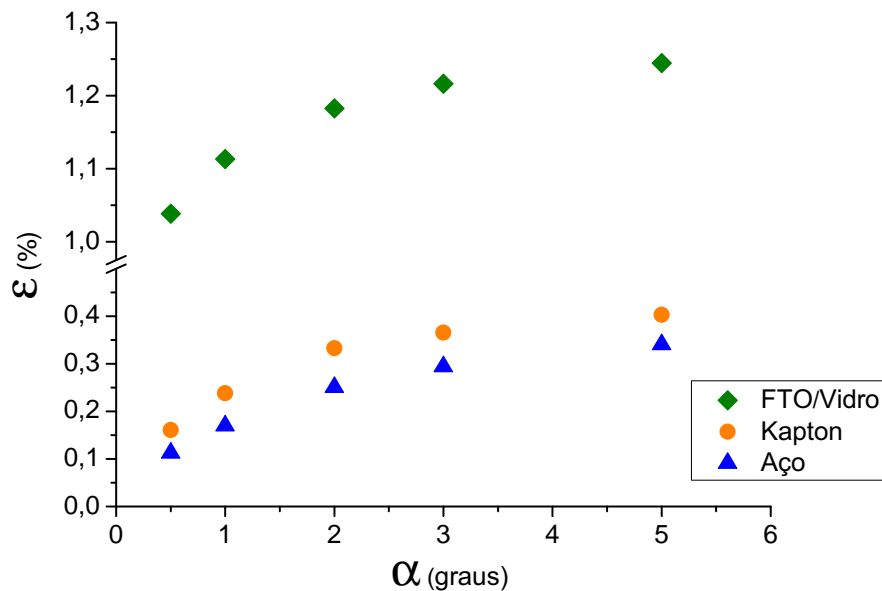
O padrão de difração de raios-X do filme de CdTe, de espessura  $\approx 1,5 \mu\text{m}$ , crescido em FTO/Vidro com o substrato à temperatura de  $250^\circ\text{C}$  é mostrado na figura 5.1. Observa-se que, à medida que aumentamos o ângulo de incidência ( $\alpha$ ) aumenta o deslocamento do pico (111) em relação à posição do pico no padrão de difração do CdTe pó, sinalizando a existência de tensão elástica homogênea.

A figura 5.2 mostra o comportamento da tensão no filme de CdTe, de espessura  $\approx 1,5 \mu\text{m}$ , crescido em substratos de FTO/vidro, kapton e aço inoxidável para temperatura do substrato igual a  $250^\circ\text{C}$ . Observa-se que a medida que nos aproximamos da interface filme/substrato a tensão no filme aumenta. A origem destas tensões normalmente é associada à diferença entre os coeficientes de expansão térmica. Após o crescimento, enquanto as temperaturas do filme e do substrato diminuem, a diferença nos coeficientes térmicos gera uma tensão mais acentuada na interface do filme com o substrato.

## 5. Tensão e Textura



**Figura 5.1:** Padrão de difração DRX, obtido por varredura com incidência rasante, de filme de CdTe crescido em FTO/Vidro. A linha vermelha corresponde ao ângulo de espalhamento  $2\theta$  do pico (111) da amostra padrão. A linha preta corresponde ao ângulo de espalhamento  $2\theta$  para amostra em FTO/Vidro na varredura com ângulo de incidência  $\alpha = 5,0^\circ$ .

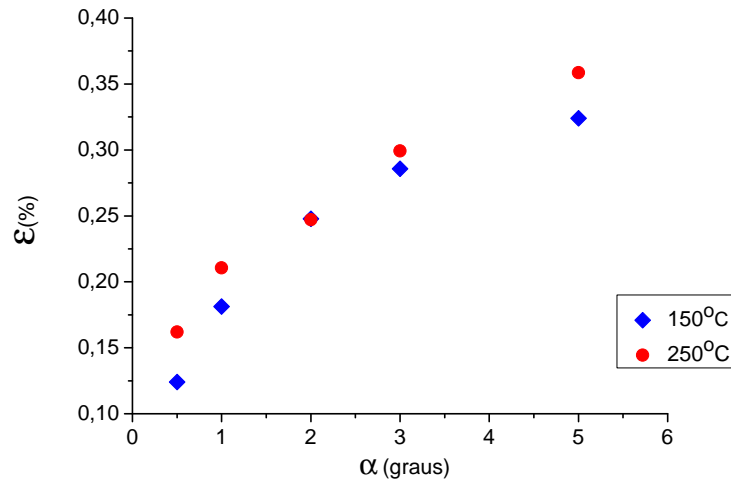


**Figura 5.2:** Tensão ( $\epsilon$ ) no filme de CdTe depositado em FTO/vidro, Kapton e aço inoxidável. Temperatura dos substratos  $250^\circ\text{C}$  e espessura do filme  $\approx 1,5 \mu\text{m}$ .

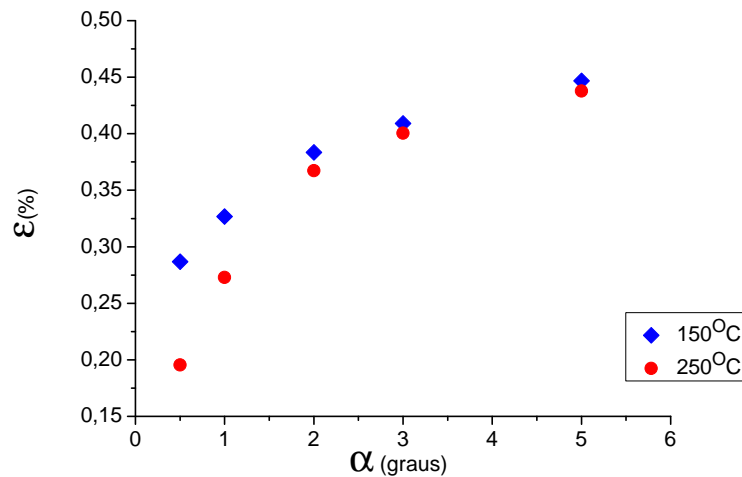
## 5. Tensão e Textura

---

Além disso, este comportamento mostra-se independente da natureza dos substratos e da espessura do filme, conforme pode ser observado na figura 5.3, que mostra a tensão em filmes de CdTe, de espessuras em torno de  $0,2 \mu\text{m}$  e  $1,5 \mu\text{m}$ , crescidos em kapton às temperaturas de  $150^\circ$  e  $250^\circ\text{C}$ .



(a)



(b)

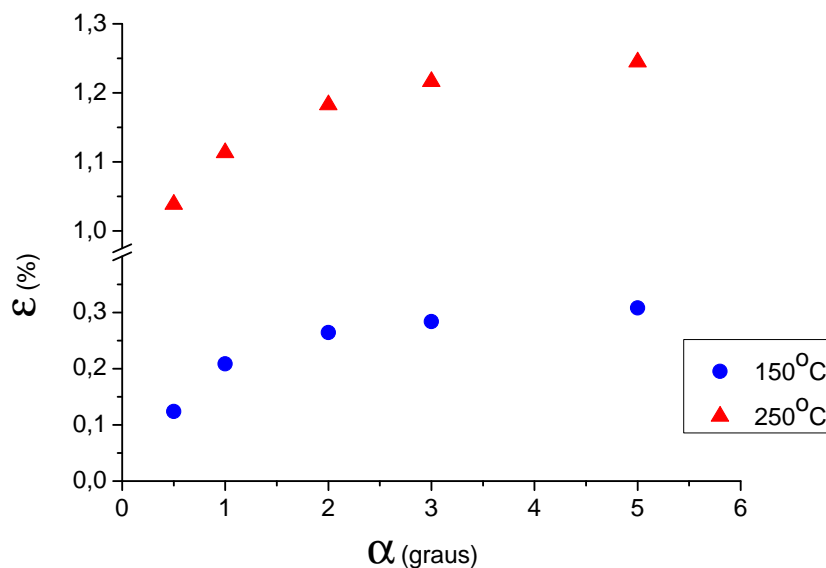
**Figura 5.3:** Tensão ( $\varepsilon$ ) em filmes de CdTe crescidos em Kapton: (a) espessura  $\approx 0,2 \mu\text{m}$  e (b) espessura  $\approx 1,5 \mu\text{m}$ .

## 5. Tensão e Textura

---

### 5.1.2 Influência da Temperatura do Substrato

Na figura 5.4 é mostrado o comportamento da tensão no substrato de FTO/vidro para temperaturas do substrato de 150°C e 250°C e espessura do filme  $\approx 1,5 \mu\text{m}$ . Diferentemente da tensão nos filmes crescidos em aço inoxidável e Kapton, que apresentou comportamento independente da temperatura dos substratos, nas amostras crescidas em vidro observa-se que, em temperaturas do substrato maiores, ocorre um aumento na tensão. Esse comportamento, ilustrado na figura 5.4, pode ser creditado ao fato do vidro ser mais rígido que os outros dois substratos utilizados. Durante a contração térmica após o crescimento, o Kapton e o aço, por apresentarem maior flexibilidade, se curvam acompanhando o comportamento do filme fazendo com que a tensão na interface filme/substrato seja menor do que no vidro. O vidro, por ser mais rígido, não acompanha o comportamento do filme acentuando a tensão na interface.



**Figura 5.4:** Tensão ( $\epsilon$ ) no filme de CdTe depositado em FTO/vidro, espessura  $\approx 1,5 \mu\text{m}$ .

## 5.2 Avaliação da Evolução da Direção Preferencial

As propriedades óticas e elétricas de filmes finos dependem fortemente de sua estrutura, orientação cristalográfica e morfologia [75,76]. O estudo da orientação prefe-

## 5. Tensão e Textura

---

rencial de filmes finos de CdTe depositados por HWE, foi realizado através da análise de padrões de difração utilizando a geometria Bragg-Bretano em uma varredura  $\theta$ - $2\theta$  simétrica.

Na avaliação dos efeitos da espessura dos filmes e da influência dos substratos na *textura e orientação preferencial* das amostras de filmes de CdTe, determinamos o coeficiente de textura  $C_{hkl}$  e o desvio padrão dos coeficientes de textura  $\sigma$ . O coeficiente de textura dos planos é determinado pela expressão [75]:

$$C_{hkl} = \frac{\frac{I_i(hkl)}{I_{0i(hkl)}}}{(1/N) \sum_{i=1}^N \frac{I_i(hkl)}{I_{0i(hkl)}}}, \quad (5.3)$$

onde  $C_{hkl}$  é o coeficiente de textura do plano hkl,  $I_i(hkl)$  é a intensidade medida,  $I_{0i(hkl)}$  é a intensidade de uma amostra padrão (pó) e N é o número de picos considerados. Então, o coeficiente de textura representa a textura de um plano particular e nos diz o quanto aumentou a reflexão do plano hkl em relação à amostra aleatoriamente orientada [77]. Considerando completa aleatoriedade, todos os picos teriam as mesmas intensidades de uma amostra padrão (pó), o que implicaria em  $C_{hkl} = 1,0$ .

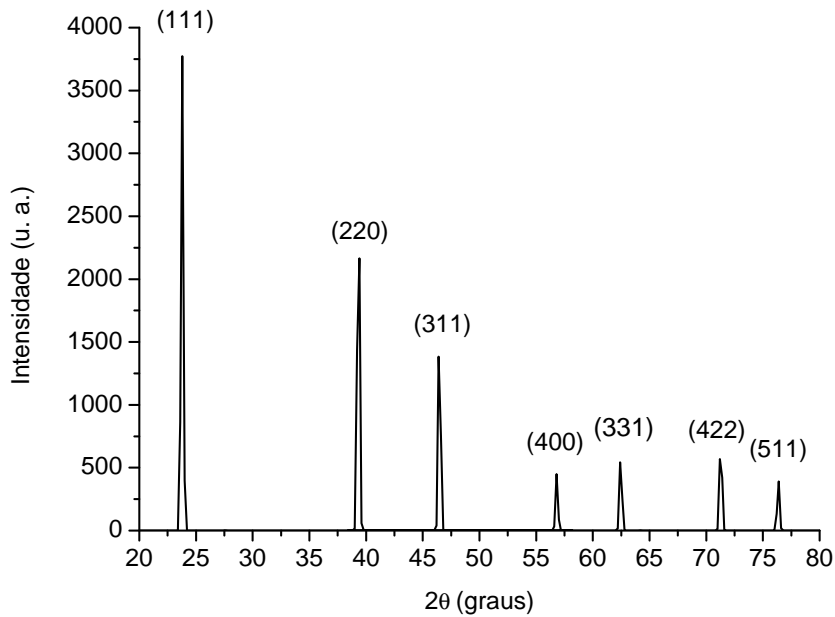
O desvio padrão dos valores do coeficiente  $C_{hkl}$  é calculado pela equação:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [C_{i(hkl)} - 1]^2}{n}}, \quad (5.4)$$

Os valores de  $\sigma$  nos permite comparar o grau de orientação entre diferentes amostras, tal que valores menores de  $\sigma$  indica amostra menos orientada, ou seja,  $\sigma = 0$  implica em amostra completamente aleatória. Para o intervalo de valores do ângulo  $2\theta$  medidos ( $20^\circ$  a  $50^\circ$ ), temos a presença dos picos (111), (220) e (311), portanto  $n = 3$ .

A figura 5.5 mostra o padrão de DRX da amostra de CdTe pó, obtida no banco de dados ICSD disponível no portal CAPES, que será a referência em nossas análises. Na tabela 5.1 são mostrados os parâmetros relativos a esse padrão de DRX.

## 5. Tensão e Textura



**Figura 5.5:** Padrão de DRX do CdTe pó (ICSD - Inorganic Crystal Structure Database).

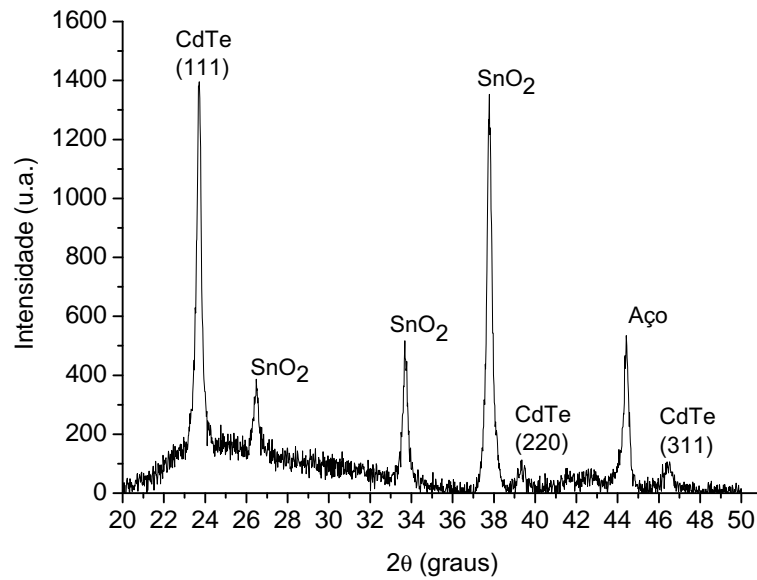
<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	$2\theta(\text{graus})$	$d_{hkl} (\text{Å})$	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	$2\theta(\text{graus})$	$d_{hkl} (\text{Å})$
1	1	1	23,78	3,7417	3	3	1	62,46	1,4868
2	0	0	27,53	3,2404	4	2	0	64,28	1,4492
2	2	0	39,32	2,2913	4	2	2	71,29	1,3229
3	1	1	46,47	1,9541	5	1	1	76,35	1,2472
2	2	2	48,67	1,8709	3	3	3	76,35	1,2472
4	0	0	56,82	1,6202					

**Tabela 5.1:** Parâmetros do padrão de difração da amostra padrão (CdTe pó): plano **hkl**, ângulo de espalhamento ( $2\theta$ ) e distância interplanar ( $d_{hkl}$ ).

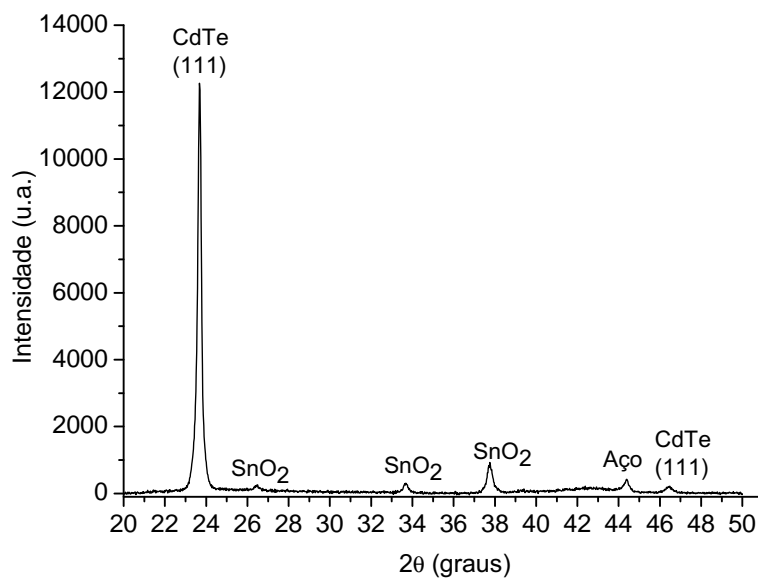
### 5.2.1 Influência da Espessura do Filme

A figura 5.6 apresenta o padrão de DRX do filme de CdTe crescido em FTO/vidro para temperatura de substrato igual a  $150^{\circ}\text{C}$  e espessuras de 0,2 e  $1,5 \mu\text{m}$ . Na varredura utilizada ( $\theta$ - $2\theta$ ) o feixe incidente de radiação penetra mais na amostra interagindo com substrato e com o porta-amostra do equipamento. Tem-se então picos em  $26,5^{\circ}$ ,  $33,8^{\circ}$  e  $38,0^{\circ}$ , relativos ao óxido transparente que recobre o vidro ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) e em  $44,5^{\circ}$  relativo ao porta amostra (aço). A presença destes picos é mais acentuada na amostra menos espessa, sendo que para o substratos de aço inoxidável e Kapton

## 5. Tensão e Textura



(a)



(b)

**Figura 5.6:** Padrão de DRX dos filmes de CdTe crescido em substrato FTO/vidro à temperatura de 150°C: (a) espessura  $\approx 0,2 \mu\text{m}$  e (b) espessura  $\approx 1,5 \mu\text{m}$ .

## 5. Tensão e Textura

---

observa-se picos extras devido apenas ao porta-amostra.

Esse padrão de difração confirma que se trata de um filme policristalino. Observa-se a presença de picos predominantes localizados em valores de  $2\theta$ , aproximadamente, iguais a  $23,8^\circ$ ,  $39,4^\circ$  e  $46,5^\circ$ , referentes, respectivamente, aos planos [111], [220] e [311], característicos da estrutura cúbica blenda de zinco do filme de CdTe [78,79].

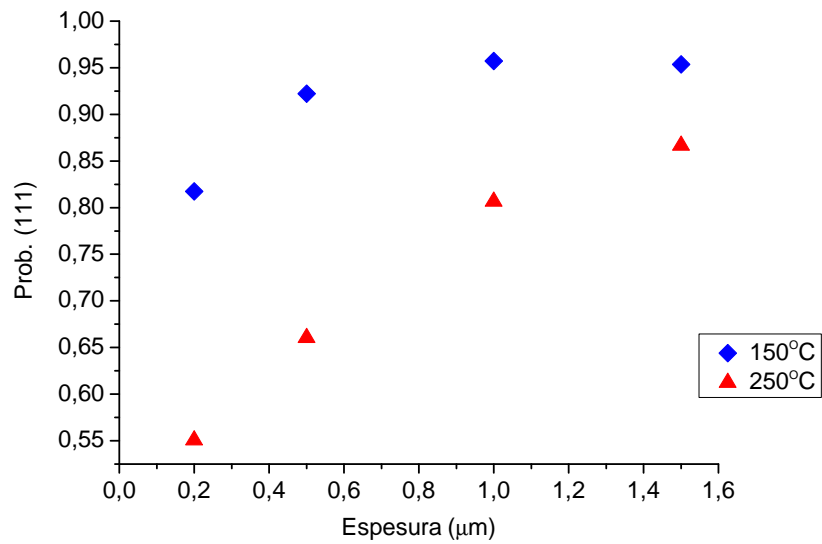
Em ambas as amostras a intensidade relacionada ao pico (111) é muito maior que as intensidades relacionadas aos picos (220) e (311) e, comparando com o padrão do CdTe pó (figura 5.5) indica uma direção preferencial de crescimento na direção (111), perpendicular ao plano do substrato. Tem-se então, uma forte textura na direção (111) que se desenvolve com o aumento da espessura do filme, que pode ser visualizada claramente na figura 5.7 que mostra a probabilidade de encontrar o pico (111) em função da espessura do filme para substratos FTO/vidro e Kapton.

Os resultados, para o substrato de FTO/vidro, apresentam concordância com trabalhos realizados utilizando outras técnicas de crescimento, como deposição química de fase vapor metal-orgânico (MOCVD) [77], evaporação térmica [78], evaporação por feixe de elétrons [79], spray pirólise [80], deposição por banho químico (CBD) [81] e epitaxia de paredes quentes (HWE) [61], em que os filmes produzidos apresentavam boa cristalinidade e orientação preferencial dos grãos na direção (111). A direção (111) é a direção de empacotamento da estrutura blenda de zinco. Esse tipo de ordenação, segundo Sathyamoorthy *et al* [76], é frequentemente observado em filmes policristalinos depositados em substratos amorfos.

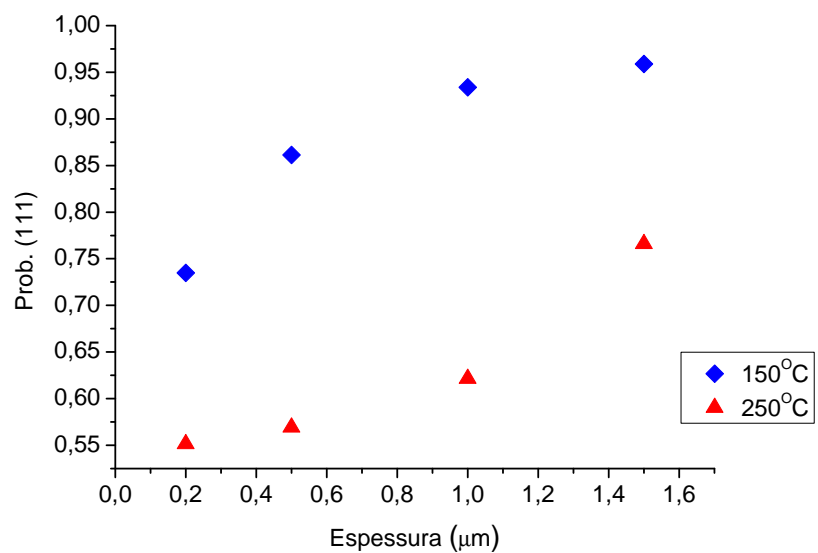
### 5.2.2 Influência da Temperatura do Substrato

As amostras crescidas em aço inoxidável apresentaram o mesmo comportamento que as amostras crescidas em FTO/vidro e Kapton. Ou seja, orientação preferencial na direção (111) e aumento da orientação com o aumento da espessura. Na figura 5.8, é mostrado o padrão de difração de raios-X para amostras crescidas em aço a  $150^\circ\text{C}$  e  $250^\circ\text{C}$ , onde verificamos que a temperatura do substrato não produz alteração na orientação preferencial dos grãos.

## 5. Tensão e Textura



(a)

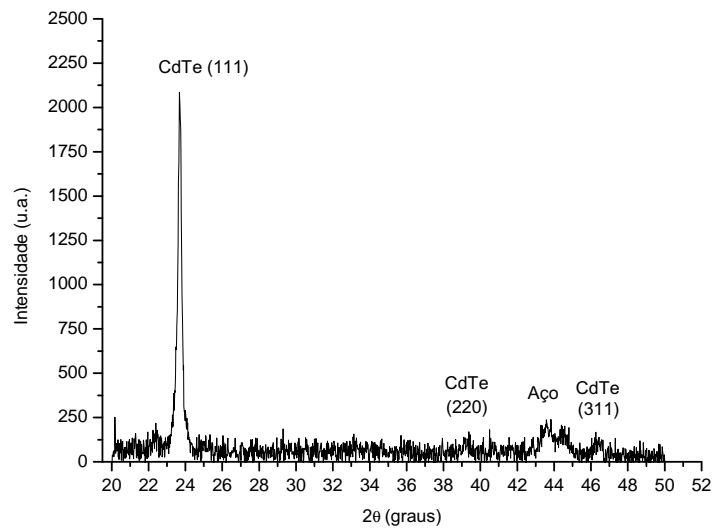


(b)

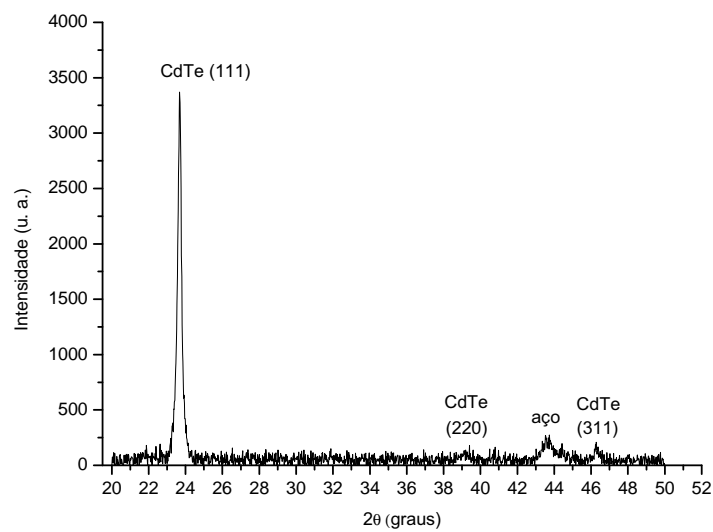
**Figura 5.7:** Probabilidade de encontrar o pico (111) em filmes de CdTe em função da espessura do filme. Substratos: (a) FTO/Vidro e (b) Kapton.

## 5. Tensão e Textura

---



(a)



(b)

**Figura 5.8:** Padrão de DRX dos filmes de CdTe crescidos em substrato de aço inoxidável. Espessura dos filmes  $\approx 0,2 \mu\text{m}$  e temperatura do substrato: (a)  $150^\circ\text{C}$  e (b)  $250^\circ\text{C}$

## 5. Tensão e Textura

Considerando os substratos de aço inoxidável, os resultados mostram-se coerentes com crescimentos realizados com outras técnicas de crescimento, tais como evaporação térmica [13,46], eletrodeposição (ED) [48–50], sublimação em espaço reduzido (CSS) [45,48,49], em que os filmes produzidos apresentavam boa cristalinidade e orientação preferencial dos grãos na direção (111). Todos os filmes crescidos se mostraram cristalinos, com forte reflexão do plano [111] da fase cúbica, independentemente do substrato utilizado e da respectiva temperatura. Estes resultados são bons para a utilização em células solares CdS/CdTe, onde são necessárias uma camada de CdS cúbico, que serve como camada janela, e uma camada de CdTe cúbico que serve como o absorvedor [83].

A tabela 5.2 mostra os coeficientes de textura e o grau de orientação preferencial para os filmes de CdTe crescidos em aço inoxidável, FTO/Vidro e Kapton. As amostras crescidas em aço são extremamente texturizadas e apresentam maior cristalinidade em relação às amostras crescidas em FTO/Vidro e Kapton.

Substrato	Esp. ( $\mu\text{m}$ )	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Coef. Textura $C_{hkl}$			$\sigma$
			111	220	311	
FTO/Vidro	0,2	150	2,09	0,29	0,61	0,79
	0,2	250	1,39	0,71	0,89	0,29
	1,5	150	2,83	0,04	0,13	1,30
	1,5	250	2,35	0,22	0,43	0,96
Aço inoxidável	0,2	150	2,29	0,27	0,44	0,91
	0,2	250	2,42	0,17	0,41	1,01
	1,5	150	2,95	0,01	0,03	1,38
	1,5	250	2,98	0,01	0,01	1,40
Kapton	0,2	150	2,19	0,11	0,48	0,91
	0,2	250	1,64	0,67	0,68	0,46
	1,5	150	2,87	0,04	0,08	1,32
	1,5	250	1,91	0,48	0,61	0,65

**Tabela 5.2:** Coeficientes de textura ( $C_{hkl}$ ) e grau de orientação preferencial ( $\sigma$ ) para filmes de CdTe crescidos em diferentes substratos, em função da temperatura do substrato e da espessura do filme.

Principalmente as amostras mais espessas ( $\approx 1,5 \mu\text{m}$ ), que apresentam valores de  $C_{hkl} = 2,95$  e  $2,98$  ( $C_{Max(hkl)} = 3,0$ ) e  $\sigma = 1,39$  e  $1,40$  ( $\sigma_{Max} = 1,41$ ). Esses valores

## 5. Tensão e Textura

---

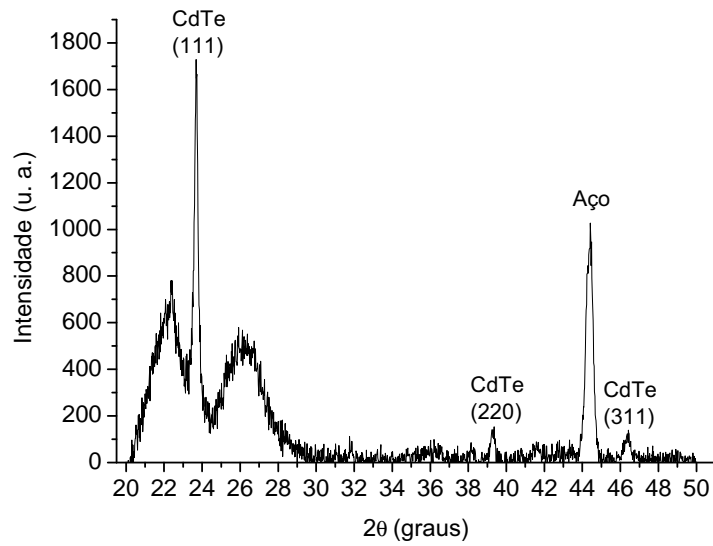
estão coerentes com o que se observa no padrão de difração de CdTe crescido em aço inoxidável mostrado na figura 5.7.

No entanto, observou-se que nos substratos de FTO/Vidro e Kapton, houve uma redução da cristalinidade com o aumento da temperatura. Os valores do coeficiente de textura ( $C_{hkl}$ ) e do grau de orientação ( $\sigma$ ) para ambos os substratos aumentam com o aumento da espessura do filme (tabela 5.2), pois o aumento da espessura implica no aumento da quantidade de material incorporada no processo de difração.

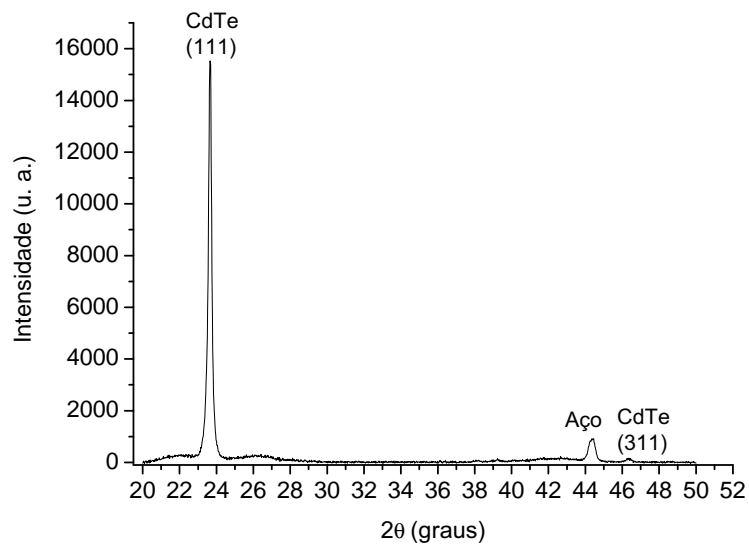
Entretanto, para uma mesma espessura, à medida que se aumenta a temperatura do substrato tem-se a diminuição tanto no coeficiente de textura quanto no grau de cristalinidade da amostra.

As figuras 5.9 e 5.10 mostram os padrões de difração de filmes de CdTe de espessuras  $\approx 0,2 \mu\text{m}$  e  $1,5 \mu\text{m}$  crescidos em Kapton às temperaturas de  $150^\circ\text{C}$  e  $250^\circ\text{C}$ . Os padrões de difração, apresentados nas figuras, mostram filmes de natureza policristalina, a intensidades do pico (111) aumentando com a espessura e a redução da cristalinidade do filme com o aumento da temperatura.

## 5. Tensão e Textura



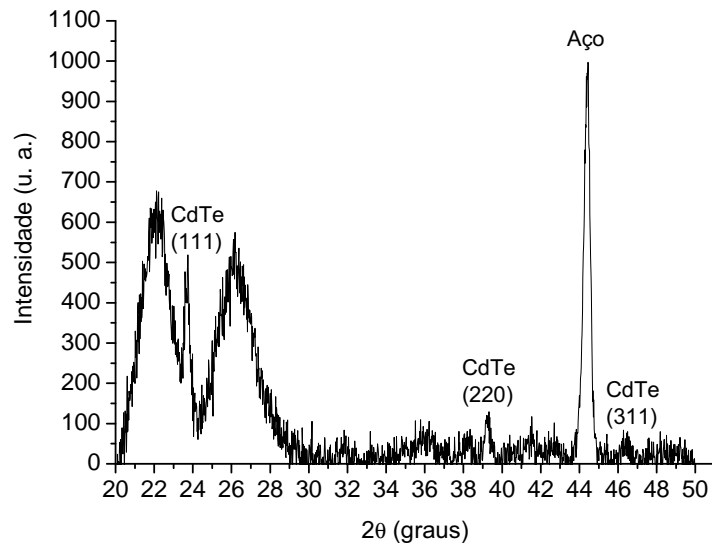
(a)



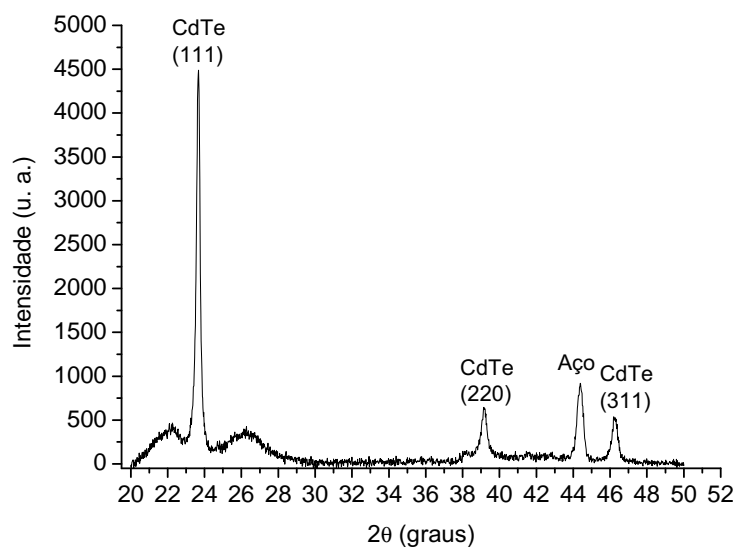
(b)

**Figura 5.9:** Padrão de DRX dos filmes de CdTe crescidos em substrato Kapton à temperatura de  $150^\circ\text{C}$ : (a) espessura  $\approx 0,2 \mu\text{m}$  e (b) espessura  $\approx 1,5 \mu\text{m}$ .

## 5. Tensão e Textura



(a)



(b)

**Figura 5.10:** Padrão de DRX dos filmes de CdTe crescidos em substrato Kapton à temperatura de  $250^{\circ}\text{C}$ : (a) espessura  $\approx 0,2 \mu\text{m}$  e (b) espessura  $\approx 1,5 \mu\text{m}$ .

# Capítulo 6

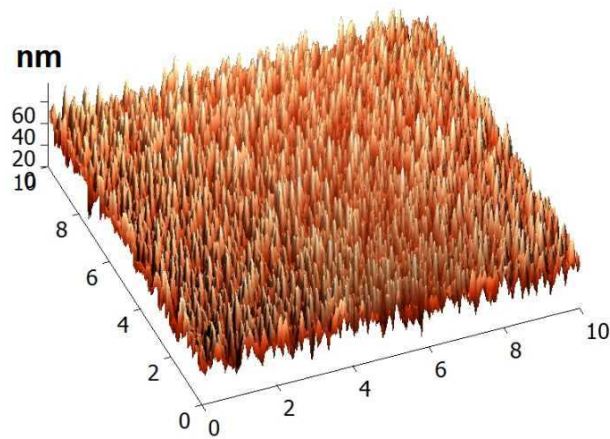
## Rugosidade e Universalidade: Resultados

### 6.1 Morfologia - Análise qualitativa

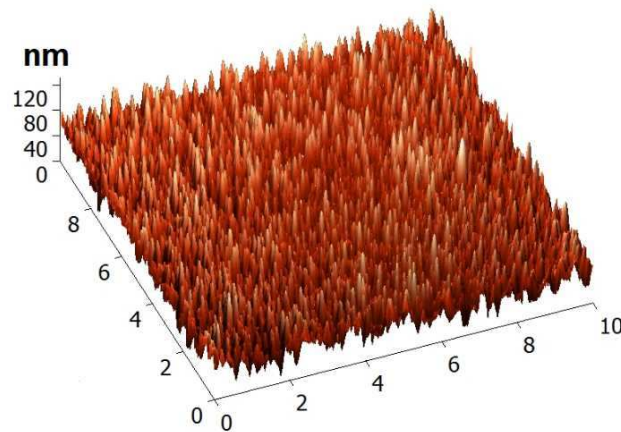
A figura 6.1 mostra superfícies *típicas* de filmes CdTe evoluindo no tempo, no intervalo de crescimento de 25 a 360 minutos, crescidos sobre substratos de Kapton à temperatura de 150°C e fluxo molecular de 1,38 Å/s, como já discutido nas seções 3.1 e 3.2. As imagens (a) e (b) da figura 6.1 revelam que as flutuações superficiais crescem (aumentam de amplitude) muito rapidamente nos instantes iniciais de crescimento, como por exemplo entre 25 a 60 minutos. Um indicativo desse crescimento pode ser observado pela barra vertical que, no intervalo de apenas 35 min de crescimento, tem sua escala duplicada. Esse comportamento é contrastante com o lento, quase-estático desenvolvimento das flutuações superficiais para tempos subsequentes a 60 min. Nota-se que, aparentemente, este regime se estende por um longo intervalo de tempo, até onde sabemos, válido para  $t \gtrsim 60$  min e  $t \approx 360$  min. Outras características importantes, facilmente extraídas a partir das imagens, dizem respeito à forma e tamanho característicos dos grãos. Para a primeira, nenhuma mudança acentuada é observada no formato tipo cones-de-alta-razão-de-aspecto, já presentes para tempos iniciais de crescimento. Visualmente, o tamanho característico dos grãos ( $\zeta$ ) também segue um crescimento lento, sendo válido que  $\zeta \ll 0,5\mu\text{m}$  para superfícies crescidas a qualquer  $t$  dentro do intervalo analisado.

## 6. Rugosidade e Universalidade

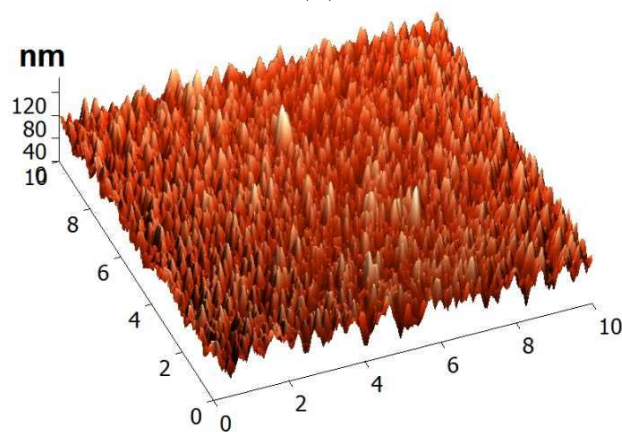
---



(a)



(b)

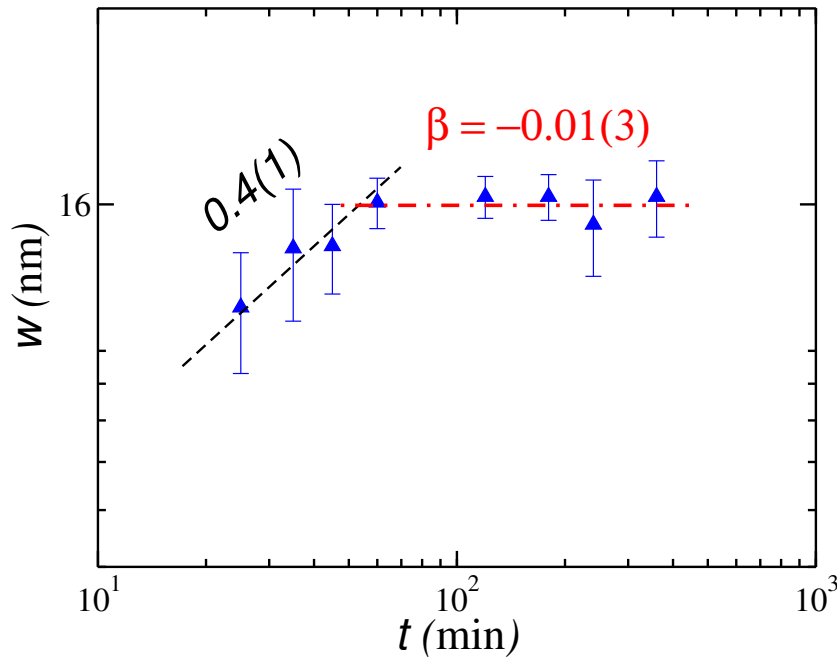


(c)

**Figura 6.1:** Imagens de AFM das superfícies de filmes de CdTe crescidos sobre substratos de Kapton à temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$ , fluxo molecular  $\approx 1,38 \text{ \AA}/s$ , pressão da câmara  $\sim 10^{-7} \text{ Torr}$  e tempos de: (a)  $t = 25 \text{ min}$ , (b)  $t = 60 \text{ min}$ , e (c)  $t = 360 \text{ min}$ .

## 6.2 Rugosidade

Agora nos voltamos para o comportamento dinâmico da rugosidade (equação 3.2), que segundo Family-Vicsek [58], segue a relação de escala (equação 3.8). A figura 6.2, mostra a evolução da rugosidade, observada para uma janela quadrada de lado  $L = 10 \mu m$ , para os filmes. Assumindo a hipótese de escala  $w \sim t^\beta$  para  $\xi \ll L$ , o comportamento exibido pode ser dividido em dois regimes.



**Figura 6.2:** Evolução da rugosidade, observada a partir de uma janela quadrada de lado  $L = 10 \mu m$ , de superfícies de filmes de CdTe depositados sobre substratos de Kapton. Uso da técnica de HWE. Parâmetros de crescimento: Temperatura do substrato  $150^\circ C$ , fluxo molecular  $\approx 1,38 \text{ \AA/s}$  e pressão da câmara  $\sim 10^{-6} Torr$ . As linhas tracejadas em preto e em vermelho são orientações para os olhos e demarcam, respectivamente, regimes descritos por  $\beta = 0.4(1)$  e  $-0.01(3)$ .

No primeiro, definido no intervalo entre  $t = 25$  min e  $60$  min,  $w$  cresce com  $\beta = 0,4(1)$ <sup>1</sup>, valor encontrado para crescimentos que ocorrem *descorrelacionados*, tais como aqueles descritos pelo modelo de deposição aleatória [55,56]. A seguir, para  $t \gtrsim 60$  min, um novo comportamento emerge, no qual a rugosidade passa a crescer com  $\beta = -0,01(3)$ . Esse regime não corresponde ao regime de saturação, discutido na seção 3.1, porque saturação demanda que  $\xi \approx L$ , uma situação basicamente impraticável em

<sup>1</sup>O número entre parênteses representa o erro da última casa decimal.

## 6. Rugosidade e Universalidade

---

sistemas experimentais [56]. Além do mais, o regime da saturação implica que funções de correlação, monitoradas como funções da escala de observação (seja no espaço real ou no recíproco), não exibam a região de platô que distingue regiões correlacionadas das descorrelacionadas no sistema. Como será mostrado abaixo, observa-se claramente essa região de platô para o espectro de potências das amostras.

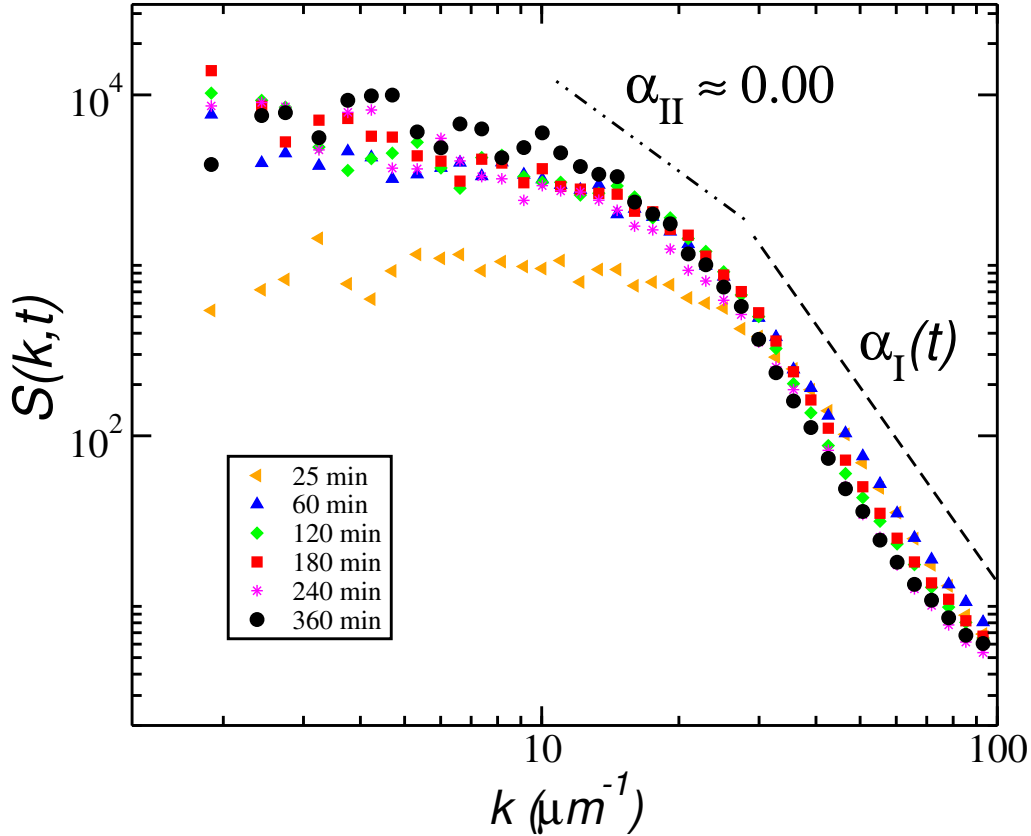
Observando o valor do expoente encontrado para o segundo regime, percebe-se que, na realidade, a rugosidade não cresce mais segundo uma lei de potência, mas sim de acordo com uma forma logarítmica. A dependência logarítmica da rugosidade e, portanto, o valor de  $\beta \approx 0.00$ , são um forte indicativo de crescimento tipo EW (equação 3.17). Desde a consolidação da classe EW, há quase 30 anos atrás [55], apenas dois experimentos [84,85] com medições indiretas e de baixa acurácia dos expoentes EW foram reportados. O comportamento mostrado na figura 6.2 sugere, fortemente, que há um *crossover* de aleatório-para-EW na dinâmica. Esse comportamento é extremamente comum e esperado para qualquer interface cujas flutuações pertençam à classe EW e até mesmo à outras classes [86].

A fim de encontrar o expoente  $\alpha$ , nós calculamos o espectro de potências médio  $S(k, t)$  (equação 3.11) para as superfícies de CdTe e assumimos a lei de escala (equação 3.14). Os resultados são exibidos na figura 6.3. Para tempos mais curtos de crescimento  $t \lesssim 240min$ , o comportamento de  $S(k, t)$  é como esperado, definindo apenas um único expoente. Na figura 6.3 esse expoente está representado por  $\alpha_1$ . Contudo, os valores encontrados para  $\alpha_1$  são *dependentes* do tempo e crescem em valor de 0,90 e 1,00, um comportamento não-usual e em sério contraste com o valor atemporal do expoente *universal*  $\alpha$  definido na equação 3.4. Valores para o expoente de rugosidade local variando no tempo também já foram observados em crescimentos de CdTe sobre vidro [63,64], CdTe sobre Si(001) [87,88] e também em uma grande variedade de crescimentos de superfícies contendo a presença de grãos [89,90].

Estudando modelos de deposição de grãos, Oliveira e Reis [89,90] mostraram que para comprimentos abaixo do tamanho médio do grão ( $\zeta$ ) um expoente não-universal é usualmente encontrado. Além do mais, o valor desse expoente pode depender do tempo, via variações no formato do grão, em adição à dependência da função de cor-

## 6. Rugosidade e Universalidade

relação usada. O verdadeiro expoente universal  $\alpha$ , segundo Oliveira e Reis [89], deve ser encontrado na escala de comprimento  $l$ , tal que  $\zeta \ll l \ll \xi$  - isto revela que a universalidade deve emergir nas flutuações entre grãos.



**Figura 6.3:** Espectro de potência médio de amostras crescidas em Kapton a  $150^\circ\text{C}$ , usando a técnica de HWE. Parâmetros de crescimento: Temperatura do substrato  $150^\circ\text{C}$ , fluxo molecular  $\approx 1,38 \text{ \AA}/s$  e pressão da câmara  $\sim 10^{-6} \text{ Torr}$ .

Nós calculamos a função de correlação de diferenças de altura [56] (não mostrada) e encontramos qualitativamente o mesmo comportamento mostrado na figura 6.3, para  $S(k, t)$ . Para filmes crescidos a  $t \lesssim 240$  min, também encontra-se um único expoente que varia no tempo e possui valores distintos dos exibidos por  $S(k, t)$ , em concordância com as previsões de Oliveira e Reis [89,90]. Outro ponto importante é que, de fato, os valores de  $k$  delimitados por  $\alpha_1$  referem-se a comprimentos de ondas menores que o tamanho médio do grão. Vale mencionar que uma interpretação análoga foi dada ao expoente  $\alpha_1$  encontrado no crescimento superficial de CdTe sobre Si(001) [87,88], permitindo a verdadeira Classe de Universalidade ser revelada.

## 6. Rugosidade e Universalidade

---

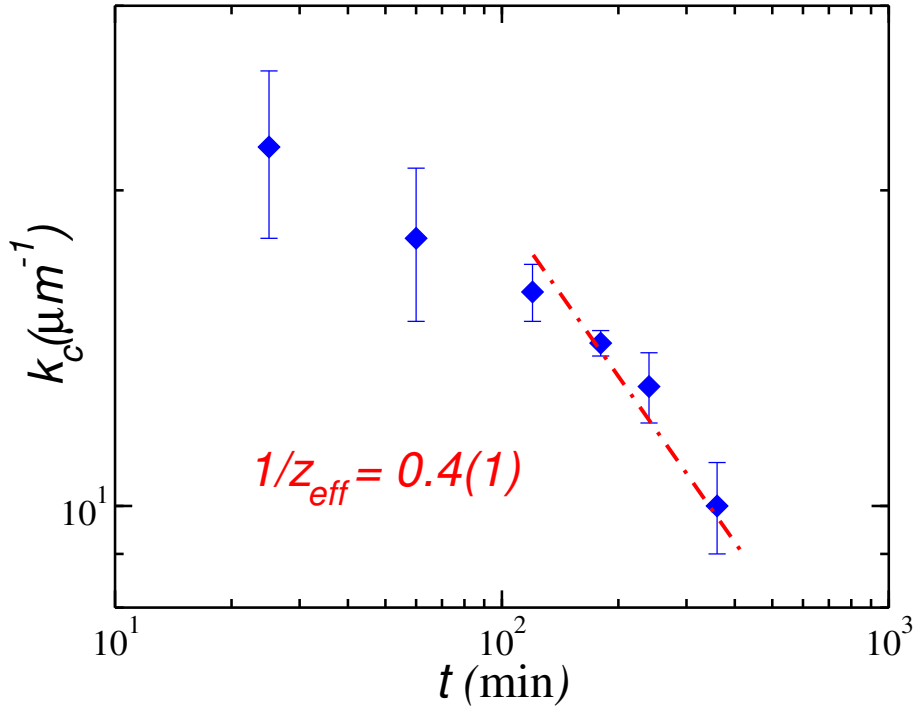
Como vimos no capítulo 3, o comprimento de correlação  $\xi$  se propaga pela interface de acordo com a equação 3.6. Dessa forma é coerente pensar que, para tempos iniciais de crescimento, nos quais  $\xi$  é pequeno, muito provavelmente menor ou da ordem do tamanho médio do grão, apenas um regime de escala (não-universal) seja observado nas curvas das funções de correlação. Por sua vez, se esperarmos um tempo suficientemente longo, de tal modo que haja uma escala razoavelmente grande na qual  $\zeta \ll l \ll \xi$ , então o verdadeiro expoente  $\alpha$  deveria emergir nessa escala, em acordo com modelos [89,90]. Precisamente, uma nova escala emerge no comportamento de  $S(k, t)$  para tempos longos ( $t \gtrsim 240min$ ), como mostrado na figura 6.3. Nessa nova escala extraímos o expoente  $\alpha_{II}$  que é independente do tempo e tem seu valor  $\approx 0,00$ . O valor próximo de zero quer dizer que a rugosidade cresce logaritmicamente com a escala de observação. Comparando os valores dos expoentes encontrados até aqui, vemos que  $\alpha \approx 0.00$  e  $\beta = -0.01(3)$  estão em ótima concordância com os expoentes da classe EW (equação 3.19).

Se a dinâmica das flutuações dos filmes de CdTe/Kapton realmente pode ser enquadrada na classe EW, espera-se encontrar  $z = 2$ . Como discutido no capítulo 3,  $\xi$  pode ser estimado através das funções de correlação. Assumindo que o ponto  $k_c$  de crossover entre a escala de platô de  $S(k, t)$  (valores pequenos de  $k$ ) e a escala determinada pelo(s) expoente(s)  $\alpha$  (escalas de  $k$  grande) é uma medida representativa, da ordem de  $\xi^{-1}$  então espera-se, de acordo com a equação 3.6, que  $k_c \sim t^{-1/z}$  [91]. A figura 6.4 mostra o comportamento de  $k_c$ , estimado através de  $S(k, t)$  como mencionado acima, em função do tempo.

Considerando os  $k_c$  para tempos  $\gtrsim 60$  min, encontra-se  $1/z = 0,4(1)$  cujo valor, dentro da barra de erro, concorda, mais uma vez, com o valor predito para a equação EW, a saber,  $z = 2$ .

Todos os valores dos expoentes encontrados até aqui, concordam, muito bem, com os valores dos expoentes para sistemas cujo o comportamento coletivo está enquadrado da Classe de Universalidade EW. Vale ressaltar que todos os expoentes foram medidos de maneira independente. Nenhum trabalho experimental conseguiu, até hoje, obter estes três expoentes EW, de tal forma como descrita [56].

## 6. Rugosidade e Universalidade



**Figura 6.4:** Gráfico log-log de  $k_c$  em função do tempo  $t$ , explicitando a obtenção do expoente dinâmico  $z$  que corresponde à inclinação da reta.

A fim de obter provas adicionais da dinâmica EW, podemos estudar a distribuição de alturas  $p(h)$ . Sabe-se que, para modelos EW, tal distribuição, no regime de crescimento, é Gaussiana [55]. Nós calculamos as distribuições para os filmes de CdTe/Kapton, como mostrado na figura 6.5, e as comparamos como a distribuição EW-Gaussiana. Para poder comparar amostras em tempos diferentes, nós normalizamos a distribuição para média nula e variância unitária [56].

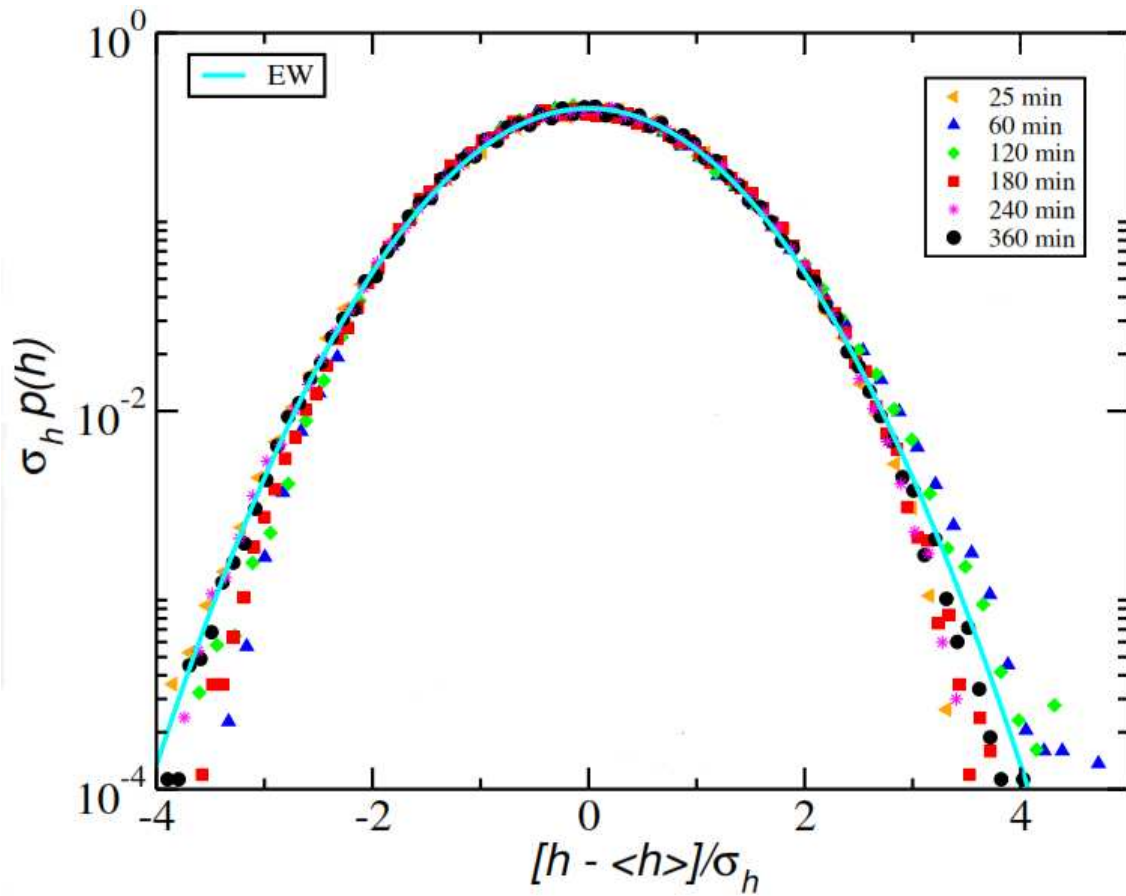
Surpreendentemente, um ótimo ajuste entre as curvas EW-Gaussiana e as curvas experimentais são notadas. Tanto no pico da distribuição (figura 6.6), quanto nas caudas, a concordância alcança a ordem de probabilidades da ordem de  $10^{-4}$ .

O ajuste, bastante animador, é confirmado pelo cálculo de cumulantes adimensionais da distribuição. A saber, medimos o coeficiente de Skewness

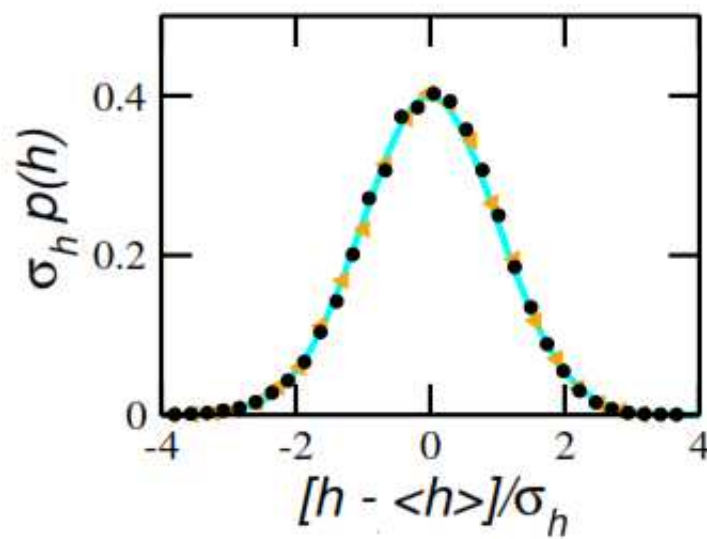
$$S \equiv \frac{\langle X^3 \rangle_c}{(\langle X^2 \rangle_c)^{3/2}}, \quad (6.1)$$

medindo a assimetria de  $p(X)$  em torno de  $X$ , onde  $\langle X^n \rangle_c$  representa o  $n$ -ésimo cumulante da variável estocástica  $X$ .

## 6. Rugosidade e Universalidade



**Figura 6.5:** Gráfico principal: Distribuição de alturas reescaladas (log  $\times$  log) a média nula e variância unitária para filmes de CdTe crescidos sobre Kapton pela técnica de HWE. Temperatura do substrato  $150^\circ\text{C}$ , fluxo molecular  $\approx 1,38 \text{ \AA/s}$  e pressão da câmara  $\sim 10^{-7} \text{ Torr}$ .



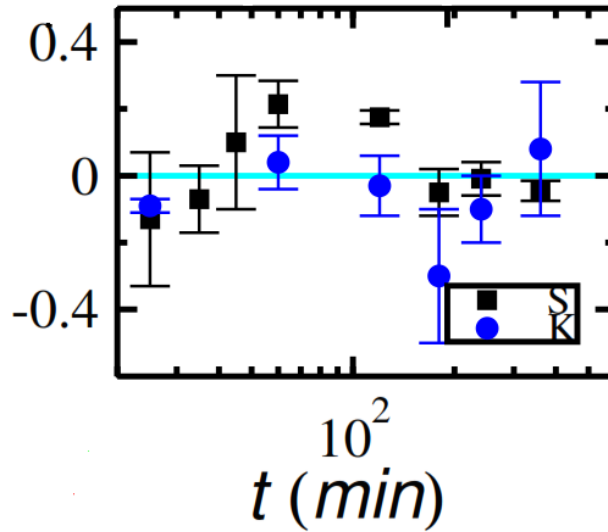
**Figura 6.6:** Distribuição de alturas reescaladas em escala log  $\times$  linear, dando ênfase no colapso do pico. A gaussiana (curva *cyan*) é comparada com as distribuições de filmes crescidos a  $t = 25 \text{ min}$  (triângulo laranja) e  $t = 360 \text{ min}$  (círculo preto).

## 6. Rugosidade e Universalidade

E também o quarto cumulante normalizado, chamado coeficiente de Kurtosis,

$$K \equiv \frac{\langle X^4 \rangle_c}{(\langle X^2 \rangle_c)^2}, \quad (6.2)$$

medindo quão achatado/esticado é o pico da distribuição  $p(X)$  em relação à Gaussiana. As distribuições Gaussianas apresentam  $S = K = 0$ .



**Figura 6.7:** Coeficientes de Skewness e Kurtosis evoluindo no tempo. A linha sólida representa os valores de  $S$  e de  $K$  esperados para classe EW no regime de crescimento.

De fato, experimentalmente verifica-se que as distribuições reescaladas  $p(h)$  para superfícies de CdTe possuem valores de  $S$  e  $K$  que flutuam em torno de zero na evolução temporal (figura 6.7), tendo valores  $S = -0,05(3)$  e  $K = 0,1(2)$  para configurações superficiais mais longas examinadas.

Em resumo, nossos resultados sugerem fortemente que a dinâmica de crescimento das flutuações superficiais de filmes finos de CdTe crescidos sobre Kapton, crescidos em condições descritas na seção 4.1, pertence a classe de Universalidade Edwards-Wilkinson em  $d = 2 + 1$ .

Considerando que o crescimento seja realmente EW, pode-se prever que a rugosidade crescerá em regime logarítmico com o tempo, habilitando um controle preciso, e *muito pouco rugoso* da superfície do filme. Esse fato é extremamente importante para a aplicação de tais filmes em dispositivos foto-voltaicos, por exemplo. Do ponto de vista

## 6. Rugosidade e Universalidade

---

microscópico, a dinâmica EW observada no crescimento de CdTe sobre Kapton contrasta com a dinâmica KPZ observada em crescimento de CdTe sobre Si(001) [87,88].

# Conclusões

Neste trabalho, estudamos os efeitos da temperatura de deposição na evolução da textura, rugosidade e tensão em filmes finos de CdTe crescidos sobre substratos de FTO/Vidro, folha de Kapton (poliamida) e lâmina de aço inoxidável.

Observou-se que a medida que nos aproximamos da interface filme/substrato a tensão no filme aumenta. Este comportamento mostra-se independente da natureza dos substratos e da espessura do filme. A origem destas tensões é, normalmente, associada à diferença entre os coeficientes de expansão térmica filme-substrato. Para o substrato de FTO/Vidro, verificou-se o aumento da tensão no filme com o aumento da temperatura do substrato.

Estruturalmente, os filmes produzidos são de natureza policristalina e apresentam picos predominantes localizados em valores de  $2\theta$ , em torno de  $23,8^\circ$ ,  $39,4^\circ$  e  $46,5^\circ$ , referentes, respectivamente, aos planos [111], [220] e [311], característicos da estrutura cúbica blenda de zinco do filme de CdTe.

As amostras crescidas em aço inoxidável são extremamente texturizadas e apresentam maior cristalinidade em relação às amostras crescidas em FTO/Vidro e Kapton. Principalmente as amostras com espessuras  $\approx 1,5 \mu\text{m}$ , que apresentam valores de coeficiente de textura  $C_{hkl} = 2,95$  e  $2,98$  ( $C_{Max(hkl)} = 3,0$ ) e do grau de orientação das amostras  $\sigma = 1,39$  e  $1,40$  ( $\sigma_{Max} = 1,41$ )

No estudo da dinâmica de crescimento do filme de CdTe em Kapton, a  $150^\circ\text{C}$ , determinamos os expoentes e a classe de universalidade do processo de crescimento a partir da rugosidade global, da distribuição de altura e do espectro de potência. Os nossos resultados, válidos para  $t \gtrsim 60$  minutos, foram:  $\alpha_{II} \approx 0,0$ ;  $\beta \approx 0,0$  e  $1/z_c \approx 0,5$ . Eles apresentam uma excelente concordância com o previsto pela equação

## Conclusões

---

de crescimento de Edwards-Wilkinson. E, ainda, a distribuição de altura é gaussiana, o que confirma o caráter linear da equação de crescimento que dita a dinâmica de flutuação na interface nesta deposição a baixa temperatura. Portanto, nossos resultados mostram que os filmes crescidos sobre Kapton a baixa temperatura seguem a classe de universalidade Edwards-Wilkinson (EW).

# Referências Bibliográficas

- [1] B. Parida, S. Iniyar, R. Goic; “A Review of Solar Photovoltaic Technologies”; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **15**, 1625-1636 (2011).
- [2] F. Filippidou, P. N. Botsaris, K. Angelakoglou, G. Gaidajis; “*A Comparative Analysis of a CdTe and a Poly-Si Photovoltaic Module Installed in North Eastern Greece*”; *Applied Solar Energy* **46**, 182-191 (2010).
- [3] A. Goetzberger, C. Hebling, H.-W. Schock; “*Photovoltaic Materials, History, Status and Outlook*”; *Materials Science and Engineering* **R40**, 1–46 (2003).
- [4] J. Nelson; “*The Physics Of Solar Cells*”; Imperial College Press, London, UK (2003).
- [5] R.W. Miles, K.M. Hynes, I. Forbes; “*Photovoltaic Solar Cells: An Overview of State-of-the-art Cell Development and Environmental Issues*”; *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **51**, 1 -42 (2005)
- [6] S. Philipps, W. Warmuth; “*Photovoltaics Report*”; Fraunhofer Institute For Solar Energy Systems ISE, Freiburg (2014).
- [7] N. Asim, K. Sopian, S. Ahmadi, K. Saeedfar, M. A. Alghoul, O. Saadatian, S. H. Zaidi; “*A Review On The Role of Materials Science in Solar Cells*”; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **16**, 5834-5847 (2012).
- [8] IEA; “*Solar Energy Perspectives*” *Renewable Energy Technologies*; International Energy Agency, OECD/IEA, 234 p. (2011).
- [9] IEA; “*A Snapshot of Global PV 1992-2013*”; Report IEA-PVPS **T1-24** (2014).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [10] A. Bosio, N. Romeo, S. Mazzamuto; “*Polycrystalline CdTe Thin Film for Photovoltaic Applications*”; Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials **52**, 247-279 (2006).
- [11] Z. Fang, X. C. Wang, H.C. Wu, C. Z. Zhao; “*Achievements and Challenges of Cd/CdTe Solar Cells*”; International Journal Of Photoenergy **volume 2011**, Article ID 297350, 8 pages (2011).
- [12] A. N. Tiwari, A. Romeo, D. Baetzner, H. Zogg; “*Flexible CdTe Solar Cells on Polymer Films*”; Progress In Photovoltaics: Research And Applications **9**, 211 - 215 (2001).
- [13] S. Chandramohan, R. Sathyamoorthy, S. Lalitha, S. Senthilarasu; “*Structural Properties of CdTe Thin Films on Different Substrates*”; Solar Energy Materials e Solar Cells **90**, 686–693 (2006).
- [14] M. M. Aliyu, M. A. Islam, N. R. Hamzah, M. R. Karim, M. A. Matin; “*Recent Developments of Flexible CdTe Solar Cells on Metallic Substrates and Prospects*”; International Journal of Photoenergy, **volume 2012**, Article ID 351381, 10 pages (2012).
- [15] X. Mathew, J. P. Enriquez, A. Romeo, A. N. Tiwari; “*CdTe/CdS Solar Cells on Flexible Substrates*”; Solar Energy **77**, 831-838 (2004).
- [16] A. Romeo, G. Khrypunova, F. Kurdesaua, M. Arnolda, D.L. Bätzner, H. Zogg, A.N. Tiwari; “*High-efficiency Flexible CdTe Solar Cells on Polymer Substrates*”; Solar Energy Materials & Solar Cells, **90**, 3407–3415 (2006).
- [17] E. C. 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, Viçosa, MG, (2003).
- [18] J. Suela; “*Caracterização de Pontos Quânticos e Filmes ultra Finos de CdTe/Si(111)*”; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 68p. (2007).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [19] I. R. B. Ribeiro; “*Estudo da Rugosidade de Filmes Finos de Telureto de Cádmio Crescidos por Epitaxia de Paredes Quentes*”; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 74p. (2008).
- [20] J. A. D. Santos; “*Crescimento e Caracterização de Filmes Espessos de CdTe Para a Fabricação de Detectores de Raios-X*”; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 60p. (2007).
- [21] D. R. de O. Pereira; “*Construção e Caracterização de Célula Solar Tipo Barreira Schottky CdTe/Al*”; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 93p. (2007).
- [22] M.A. Green; “*Thin-Film Solar Cells: Review of Materials, Technologies and Commercial Status*”; J Mater Sci: Mater Electron **18**, S15–S19 (2007).
- [23] F. Roca, A. Bosio, A. Romeo; “*Introduction To Inorganic Thin Film Solar Cells*”; In: Thin Film Solar Cells: Current Status and Future Trends, Nova Science Publishers, Inc., 2010.
- [24] C. A. C. Dias; I.G. Mattoso; H.R. Moutinho; L.R. Cruz; “*Processamento de Filmes Finos de CdTe para Aplicações em Células Solares: Microestrutura e Propriedades de absorção*”; Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo **23**, n.2, 82-87 (2004).
- [25] T. L. Chu, S. S. Chu; “*Thin Film II-VI Photovoltaics*”; Solid State Electronics **38**, n. 3, 533 - 549 (1995).
- [26] M. Bugár, “*Dynamics of Structural Defects in CdTe-Based Semiconductors*”; Doctoral Thesis, Charles University in Prague, Prague (2011).
- [27] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin; “*Física do Estado Sólido*”; Tradução Maria Lúcia G. de Oliveira, Cenage Learning, São Paulo (2011).
- [28] S. M. Hosseini, “*Optical Properties of Cadmium Telluride in Zinc-blend and Wurtzite Structure*”; Physica B **403**, 1907 - 1915 (2008).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [29] M. Burgelman; “*Cadmium Telluride Thin Film Solar Cells: Characterization, Fabrication and Modeling*”; in *Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications*, John Wiley & Sons (2006).
- [30] A. L. Otero; “*Hot Wall Epitaxy*”; *Thin Solid Films* **49**, 3-57 (1978).
- [31] B. E. McCandless, J. R. Sites, “*Cadmium Telluride Solar Cells*” in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*; Edited by A. Luque, S. Hegedus, John Wiley, USA (2003).
- [32] D. Bonnet, P. Meyers; “*Cadmium Telluride - Material for Thin Film Solar Cells*”; *Journal of Materials Research* **13**, n. 10, 2740 - 2753 (1998).
- [33] E. Colegrove; “*Fundamental Investigations of CdTe Deposited by MBE for Applications in Thin-film Solar Photovoltaics*”; Doctoral Thesis, University of Illinois, Chicago (2014).
- [34] S. J. Fonash; “*Solar Cell Device Physics*”; 2nd ed. Elsevier, Burlington, USA (2010).
- [35] A. Romeo; “*Growth and Characterization of High Efficiency CdTe/CdS Solar Cells*”; Phd. Tesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 103p. (2002).
- [36] S. M. Rezende; “*Materiais e Dispositivos Eletrônicos*”; Editora Livraria da Física, São Paulo, SP (2012).
- [37] T. Markvart; “*Photovoltaic Solar Energy Conversion*”; European Summer University: Energy for Europe, Strasbourg, 7-14 July (2002).
- [38] A. Bosio, D. Menossi, S. Mazzamuto, N. Romeo; “*Manufacturing of CdTe Thin Film Photovoltaic Modules*”; *Thin Solid Films* **519**, 7522 - 7525 (2011).
- [39] B. Basol, B. McCandless; “*Brief Review of Cadmium Telluride-Based Photovoltaic Technologies*”; *Journal of Photonics for Energy* **4**, (040996)1-10 (2014).
- [40] First Solar; “*First Solar Sets World Record for CdTe Solar Cell Efficiency*”; February, 2014, <http://investor.firstdolar.com/releases.cfm>.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [41] D. M. Bagnall, M. Boreland; “*Photovoltaic Technologies*”; Energy Policy **38**, 4390 - 4396 (2008).
- [42] A. Romeo, M. Arnold, D.L. Bätzner, H. Zogg, A. N. Tiwari; “*Development of High Efficiency Flexible CdTe Solar Cells*”, PV in Europe from PV Technology to Energy Solutions Conference and Exhibition, Rome, Italy, 377 - 381 (2002).
- [43] Q. Lin, H. Huang, Y. Jing, H. Fu, P. Chang, D. Li, Y. Yao, Z. Fan; “*Flexible Photovoltaic Technologies*”; Journal of Materials Chemistry C, **2**, 1233 - 1247 (2014).
- [44] J. C. McClure, V. P. Singh, G. B. Lush, E. Clark, G. Thompson; “*Foil Mounted Thin-film Solar Cells for Space and Terrestrial Applications*”; Solar Energy Materials and Solar Cells **55**, 141 - 148 (1998).
- [45] A. Seth, G. B. Lush, E. Clark, J. C. McClure, V. P. Singh, D. Flood; “*Growth and Characterization fo CdTe by Close Sapced Sublimation on Metal Substrates*”; Solar Energy Materials and Solar Cells **59**, 35 - 49 (1999).
- [46] V. P. Singh, J. C. McClure, G. B. Lush, W. Wang, X. Wang, G. W. Thompson, E. Clark; “*Thin Film CdTe-CdS Hereojunction Solar Cells on Lightweight Metal Substrates*”; Solar Energy Materials and Solar Cells **59**, 145 - 161 (1999).
- [47] G. P. Hernandez, X. Mathew, J. P. Enriquez, N. R. Mathews, P. J. Sebastian; “*Influence of The Deposition Potential on The Structure and Composition of The CdTe Films Electrodeposited on Stainless Steel Substrates*”; Solar Energy Materials Solar Cells **70**, 269 - 275 (2001).
- [48] G. P. Hernandez, X. Mathew, J. P. Enriquez, B. E. Morales, “*Structural Characterization of CdTe Thin Film Developed on Metallic Substrates by Close Spaced Sublimation*”; Journal of Materials Science **39**, 1515 - 1518 (2004).
- [49] X. Mathew, J. Pantoja, P. J. Sebastian, M. Pattabi, V. P. Singh; J. C. McClure, “*CdTe/CdS Photovoltaic Devices on Flexible Metallic Substrates*”; World Renewable Energy Congress VI (WERC 2000), Elsevier Science Ltd. (2000).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [50] M. E. Calixto, J. C. McClure, V. P. Singh, A. Bronson, P. J. Sebastian, X. Mathew; “*Electrodeposition and Characterization of CdTe Thin Film on Mo Foils Using a Two Voltage Technique.*”; Solar Energy Materials and Solar Cells **63**, 325 - 354 (2000).
- [51] X. Mathew, J. R. Arizmendi, J. Campos, P. J. Sebastian, N. R. Mathew, C. R. Jiménez, M. G. Jiménez, R. Silva-González, M. E. Hernández-Torres, R. Dhere; “*Shallow Levels in The Band Gap of CdTe Films Deposited on Metallic Substrates*”; Solar Energy Materials and Solar Cells **70**, 379 - 393 (2001).
- [52] H. N. Yang, Y. P. Zhao, G. C. Wang, and T. M. Lu; “*Noise-Induced Roughening Evolution of Amorphous Si films Grown by Thermal Evaporation*”, Physical Review Letters **76**, 3774 (1996).
- [53] M. Ohring; “*Materials Science of Thin Films - Deposition and Structure*”, Second Edition, Academic Press, (2001).
- [54] H. Assender, V. Bliznyuk, K. Porfyraakis; “*How Surface Topography Relates to Materials’ Properties*”, Science **297**, 973-976 (2002).
- [55] A. L. Barabási, H. E. Stanley; “*Fractal Concepts In Surface Growth*”; Cambridge, Cambridge University Press (1995).
- [56] R. A. L. Almeida; “*Kardar-Parisi-Zhang Universality, Anomalous Scaling and Crossover Effects in The Growth of CdTe Thin Films* ”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 135p. (2015).
- [57] J. A. R. Euzébio; “*Escala da Rugosidade e Estrutura Polimérica em um Modelo de Deposição, Difusão e Polimerização*”, Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 85p. (2010).
- [58] F. Family, T. Vicsek; “*Scaling of The Active Zone in The Eden Process on Percolation Networks and The Ballistic Deposition Model*”, Journal of Physics A: Mathematical and General **18** L75 (1985).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [59] J. M. López, M. A. Rodriguez, R. Cuerno; “*Power Spectrum Scaling in Anomalous Kinetic Roughening of Surfaces*”, *Physica A* **246**, 329-347 (1997).
- [60] S. F. Edwards, D. R. Wilkinson; “*The Surface Statistic of a Granular Aggregate*”, *Proceedings Royal Society Lond. A* **381**, 17-31 (1982).
- [61] S. O. Ferreira, F. F. Leal, T. E. de Faria, J. E. Oliveira, P. Motisuke, E. Abramof; “*Characterization of CdTe Films Growth by Hot Wall Epitaxy*”; *Brasilian Journal of Physics* **36**, 2A (2006).
- [62] S. O. Ferreira, E. C. Paiva, G. N. Fontes, B. R. A. Neves; “*Characterization of CdTe Quantum Dots Growth on Si(111) by Hot Wall Epitaxy*”; *Journal of Applied Physics* **93**, 2 (2003).
- [63] S. O. Ferreira, I. R. B. Ribeiro, J. Suela, I. L. Menezes-Sobrinho, S. C. Ferreira; “*Effect of Temperature on The Hurst and Growth Expoents of CdTe Polycrystalline films*”; *Applied Physics Letters* **88**, 244102 (2006).
- [64] F. F. Leal, S. O. Ferreira, I. L. Menezes-Sobrinho, T. E. Faria; “*Roghness of CdTe Thin Films Growth on Glass by Hot Wall Epitaxy*”; *Journal of Physics: Condensed Matter* **17**, 27-32 (2005).
- [65] J. Suela, S. O. Ferreira, E. Abramof, I. R. B. Ribeiro, A. Malachias; “*Strucutural Characterization of CdTe/Si(111) Quantum Dots*”; *AIP Conference Proceedings* **1199**, 7 (2010).
- [66] I. S. Oliveira, V. L. B. de Jesus; “*Introdução à Física do Estado Sólido*”; Editora Livraria da Física, São Paulo (2011).
- [67] M. Birkholz; “*Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*”; Wiley-VCH (2006).
- [68] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber; “*Atomic Force Microscope*”; *Physical Review Letters* **56**, 930 (1986).
- [69] S. I. Zanette; “*Introdução À Microscopia de Força Atômica*”; Coleção CBPF - Tópicos em Física, Editora Livraria da Física, São Paulo (2010).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [70] D. F. A. 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, Viçosa, MG, 67p. (2008).
- [71] K. Bickmann, J. Hauck; “*Strain in Thick Epitaxial Layers*”; Thin Solid Films **254**, 39-46 (1995).
- [72] Z. Ma, K. M. Yu, W. Walukiewicz, P. Y. Yu, S. S. Mao; “*Strain Relaxation of CdTe Films Growing on Lattice-mismatched Substrates*”; Applied Physics A **96**, 379-384 (2009).
- [73] R. Castro-Rodríguez, V. Sosa, A. I. Oliva, A. Iribarren, J. L. Pena, F. Caballero-Briones; “*Strain Gradients in Polycrystalline CdS Thin Films Growing*”; Thin Solid Films **373**, 6-9 (2000).
- [74] U. Welzel, J. Ligot, P. Lamparter, A. C. Vermeulenb and E. J. Mittemeijera; “*Stress Analysis of Polycrystalline Thin Films and Surface Regions by X-ray Diffraction*”, Journal of Applied Crystallography **38**, 1-29 (2005).
- [75] K. H. Kim, J. S. Shun; “*X-Ray Studies of SnO<sub>2</sub> Prepared by Chemical Vapour Deposition*”; Thin Solid Films **141**, 287 (1986).
- [76] R. Sathyamoorthy, Sa.K. Narayandass, D. Mangalaraj; “*Effect of Substrate Temperature on The Structure and Optical Properties of CdTe Thin Film*”; Solar Energy Materials & Solar Cells **76**, 339-343 (2003).
- [77] G. Zoppi, K. Durose, S. J. C. Irvine, V. Barrioz; “*Grain and Crystal Texture Properties of Absorber Layers in MOCVD-grown CdTe/CdS Solar Cells*”; Semicond. Sci. Technol. **21**, 763 (2006).
- [78] S.S.Patil, P.H.Pawar; “*Effects of Thickness on The Structural and Optical Properties of Thermally Evaporated CdTe Thin Films*”; Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences Sec. C. Vol.2, **2**, 968-978 (2012).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [79] M. R. Begam, N. M. Rao, S. Kaleemulla, M. Shobana, N. S. Krishna, M. Kuppan; “*Effect of Substrate Temperature on Structural and Optical Properties of Nanocrystalline CdTe Thin Films Deposited by Electron Beam Evaporation*”; Journal of Nano and Electronic Physics Vol.5 **3**, 03019 (2013).
- [80] V. M. Nikale, S. S. Shinde, C. H. Bhosale, K.Y. Rajpure; “*Physical Properties of Spray Deposited CdTe Thin Films: PEC Performance*”; Journal of Semiconductors, Vol. 32 **3**, 033001-1 (2011).
- [81] S. Deivanayaki, P. Jayamurugan, R. Mariappan; “*Optical and Structural Characterization of CdTe Thin Films by Chemical Bath Deposition Technique*”; Chalcogenide Letters, Vol. 7 **3**,159-163 (2010).
- [82] J. M. López; “*Scaling Approach to Calculate Critical Exponents in Anomalous Surface Roughening*”; Physical Review Letters **83**, 4594 (1999).
- [83] S. J. Ikhmayies, R. N. Ahmad-Bitar; “*Characterization of Vacuum Evaporated CdTe Thin Films Prepared at Ambient Temperature*”; Materials Science in Semiconductor Processing **16**, 118-125 (2013).
- [84] R. C. Salvarezza, L. Vásquez, H. Míguez, R. Mayoral, C. López, F. Meseguer; “*Edward-Wilkinson Behavior of Crystal Surfaces Grown by Sedimentation of SiO<sub>2</sub> Nanospheres*”, Physical Review Letters **77**, 4572 (1996).
- [85] T. Salditt, T. H. Metzger, J. Peisl; “*Kinetic Roughness of Amorphous Multilayers Studied by Diffuse X-Ray Scattering*”; Physical Review Letters **73**, 2228 (1994).
- [86] J. Krug; “*Origins of Scale Invariance in Growth Processes*”; Advances in Physics **46**, 139 (1997).
- [87] R. A. L. Almeida, S. O. Ferreira, T. J. Oliveira, F. D. A. Aarão Reis; “*Universal Fluctuations in The Growth of Semiconductor Thin Film*”, Physical Review. B **89**, 045309 (2014).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [88] R. A. L. Almeida, S. O. Ferreira, I. R. B. Ribeiro, T. J. Oliveira; “*Temperature Effect on  $(2 + 1)$  Experimental Kardar-Parisi-Zhang Growth*”, Europhysics Letters, **109**, 46003 (2015).
- [89] T. J. Oliveira, F. D. A. Aarão Reis; “*Effects of grains’ features in surface roughness scaling*”; Journal of Applied Physics **101**, 063507 (2007).
- [90] T. J. Oliveira, F. D. A. Aarão Reis; “*Roughness Exponents and Grain Shapes*”; Physical Review E **83**, 041608 (2011).
- [91] F. Ojeda, R. Cuerno, R. Salvarezza, and L. Vázquez; “*Dynamics of Rough Interfaces in Chemical Vapor Deposition: Experiments and a Model for Silica Films*”, Physical Review Letters **84**, 3125 (2000).