

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE INGENIERIA – CAMPUS ILHA SOLTEIRA



Departamento de Física e Química
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Construção e caracterização de células solares de filmes finos de CdS e CdTe

Oswaldo Morales Morales

Ilha Solteira – SP

2011

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA – CAMPUS ILHA SOLTEIRA



Departamento de Física e Química
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Construção e caracterização de células solares de filmes finos de CdS e CdTe

Oswaldo Morales Morales.

Orientador : Prof. Dr. Hermes A. Aquino

Co Orientador : Prof. Dr. Victor C. Solano Reynoso

Dissertação apresentada a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Engenharia - Campus de Ilha Solteira como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da matéria condensada.

Ilha Solteira – SP
Novembro/2011

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

M828c	<p>Morales, Oswaldo Morales. Construção e caracterização de células solares de filmes finos de CdS e CdTe / Oswaldo Morales Morales. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2011 80 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de Conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2012.</p> <p>Orientador: Hermes A. Aquino Co-orientador: Victor C. Solano Reynoso Inclui bibliografia</p> <p>1. Célula solar CdS/CdTe. 2. Filmes finos de CdS e CdTe. 3. Sistema CSS.</p>
-------	--



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Construção e caracterização de células solares de filmes finos de CdS e CdTe

AUTOR: OSWALDO MORALES MORALES

ORIENTADOR: Prof. Dr. HERMES ADOLFO DE AQUINO

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,
Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. HERMES ADOLFO DE AQUINO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA

Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru

Prof. Dr. NORBERTO LUIZ AMSEI JUNIOR

Coordenação do Curso de Bacharelado Em Química Tecnológica / Centro Universitário Da
Fundação Educacional de Barretos

Data da realização: 19 de janeiro de 2012.

*A mi Padre que está en el cielo;
mas, trabajamos juntos en esta tarea.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a toda a minha família por me dar todas as facilidades e depositar esperança em mim.

Agradeço a todos os professores do Departamento de Física e Química, em especial ao meu orientador professor Hermes A. de Aquino pela amizade, orientação do trabalho, pelas palavras de sabedoria que contribuíram para meu desenvolvimento tanto profissional quanto pessoal e por sempre estar presente; ao meu coorientador professor Victor Ciro Solano Reynoso pela orientação e apoio constante até final deste trabalho; ao professor Cláudio Luiz Carvalho, pelo apoio com ideais certas e críticas construtivas; ao professor João Carlos S. Moraes pela confiança e orientações; ao professor Keizo Yukimitu pela acolhida e orientação. A meus professores Walter K. Sakamoto, José A. Malmonge, Luiz F. Malmonge, Darcy H. Kanda, pelos ensinamentos que foram fundamentais para minha formação.

Não poderia deixar de agradecer aos meus amigos: Alex, Andrea, Niléia, Pirica, Cícero. A todos os amigos da pós-graduação, em especial aos do Grupo de Desenvolvimento e Aplicações de Materiais (GDAM): Guilherme, João, Gustavo, Gisele, Regiane, Vivian pela compreensão e apoio sincero ao longo do meu estudo de Mestrado.

Aos funcionários da Biblioteca, secretaria do DFQ, Laboratório e Oficina da Física da UNESP de Ilha Solteira.

Agradeço ao Senhor Gilberto pelo apoio valioso na parte experimental, que sem seu apoio não teria concluído o meu trabalho.

Agradeço a CAPES pela concessão da bolsa de estudo de mestrado.

Por fim, agradeço a UNESP -Ilha Solteira com todo o coração por me acolher e a este maravilhoso país Brasil por me dar a oportunidade de estudar e aprender.

Contente e satisfeito, registro aqui os meus sinceros agradecimentos para sempre.

RESUMO

Neste trabalho, o objeto de estudo foi células Solares CdS/CdTe. Estas células usam o filme de sulfeto de cádmio (CdS) como semicondutor do tipo *n* e o filme de telureto de cádmio (CdTe) como semicondutor do tipo *p*. O recorde mundial, alcançado no laboratório, para estas células é 16,5% de eficiência.

Nos Laboratórios do Departamento de Física e Química de Unesp - Ilha Solteira, este trabalho é pioneiro na fabricação de Células Solares de CdS/CdTe. Para realizar este trabalho foi necessário melhorar o sistema de deposição por spray de SnO₂:F já existente, acondicionar o sistema de banho químico para deposição do filme de CdS e implementar o sistema de sublimação para depositar a camada de CdTe. Todos estes sistemas de deposição de filmes finos foram implementados no laboratório do Grupo de Desenvolvimento e Aplicação de Materiais (**GDAM**).

A fabricação da Célula Solar CdS/CdTe consistiu na deposição sequencial sobre vidro de **a**) Eletrodo condutor transparente utilizando óxido de estanho dopado com Flúor (SnO₂:F) pelo método de spray, com controle automático de jato; **b**) deposição de sulfeto de Cádmio (CdS) pelo método de banho Químico (CBD); **c**) deposição de Telureto de Cádmio (CdTe) pela técnica de sublimação no espaço fechado (CSS) e **d**) deposição do contato metálico traseiro de prata por colocação de camada líquida e posteriormente a melhora deste contato com grafite-prata. A estrutura final destas células foi: Vidro/SnO₂:F/CdS/CdTe/contato. A caracterização estrutural e óptica das camadas destas células foi realizada pelas técnicas de DRX e UV-vis; os parâmetros elétricos das células foram determinados pela construção da curva I-V.

A camada CdTe da célula solar foi tratada termicamente com dicloreto de cádmio (CdCl₂) para comparar a sua eficiência com outra célula que não foi tratada. Depois foi investigado o desempenho do contato metálico da célula, colocando só camada de prata e camada grafite-prata; este último foi que deu melhor resultado, obtendo uma eficiência em torno de 5%.

Palavras-chave: Célula solar CdS/CdTe. Filmes finos de CdS e CdTe. Sistema CSS.

ABSTRACT

The object of this work was the study solar Cells CdS/CdTe. These cells use a cadmium sulfide film as an **n**-type semiconductor and a cadmium telluride film as a **p**-type semiconductor. The world record for maximum efficiency achieved in laboratory for these cells is 16.5%.

In laboratories of Department of Physics and Chemistry of Unesp-Ilha Solteira, this work is a pioneer in the manufacture of CdS/CdTe Solar Cell. To carry out this work it was necessary to improve the existing system of Spray deposition of SnO₂:F, conditioning of the system for chemical bath deposition of CdS film and manufacture the sublimation system to deposit the CdTe layer. All of these systems for the deposition of thin films were developed in the laboratory.

The manufacture of CdS/CdTe solar cell consisted of sequential deposition on glass of **a**) transparent conductive tin oxide doped with fluorine (SnO₂:F) using automatic control system of the spray; **b**) deposition of cadmium sulfide (CdS) for method (CBD); **c**) deposition of cadmium telluride for technique in closed space sublimation (CSS) and **d**) the rear metallic contact of silver was deposited by placing the liquid layer and subsequent improvement of contact with graphite-silver. The final structure of cell used in this work was: glass/SnO₂:F/CdS/CdTe/contact.

The CdTe solar cell layer was heat treated with cadmium dichloride (CdCl₂) to compare its efficiency with another cell that was not treated with cadmium dichloride. Then we investigated the performance of only putting back metal contact layer of silver of silver and silver-graphite layer, the latter was giving better results, achieving an efficiency is a well more than 5%.

Keywords: Cell solar CdS/CdTe. Thin films of CdS and CdTe. CSS system.

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1- Representação de elétrons e buracos excitados a por efeito da temperatura. O ponto azul representa ao elétron e os pontos brancos aos buracos.	19
Fig. 2- a) Representação esquemática de um semiconductor do tipo n . b) representação do nível de doadores do semiconductor tipo n	20
Fig. 3- a) Representação esquemática de um semiconductor do tipo p . b) representação do nível de aceptores do semiconductor tipo p	21
Fig. 4- Representação comum do efeito de contato dos semicondutores tipo p e tipo n	22
Fig. 5- Representação da energia potencial da Junção p-n . O estado de equilíbrio está caracterizado pela posição idêntica do nível de Fermi no sistema. Os níveis de energia ficam encurvados na região de contato de semicondutores do tipo p e n	23
Fig. 6- Curva I-V de uma célula solar no escuro (I_1) e iluminado (I_2).	31
Fig. 7- Representação de Curva I-V de Célula Solar no primeiro quadrante, associado a seus outros parâmetros da célula solar.....	32
Fig. 8. Representação do circuito elétrico interno de uma célula Solar, figura redesenhada.	33
Fig. 9- Esquema de um circuito experimental para obtenção de Curva I-V.	34
Fig. 10- Circuito de controle automático de Spray ajustável, elaborado usando datasheet do circuito CD 4047.	36
Fig. 11- Controlador automático de Spray ajustável, montado pelo autor no laboratório GDAM/UNESP- Ilha Solteira -2011.	36
Fig. 12- Sistema completo de Spray Automático utilizado para deposição de óxido condutor transparente sobre vidro. Sistema montado no laboratório GDAM/ UNESP- Ilha Solteira.	37
Fig. 13- Nesta figura estão sendo mostrados três filmes de óxido condutor transparente ($\text{SnO}_2\text{:F}$), depositados sobre vidro soda lime de microscopia pelo método de Spray a 450°C	38
Fig. 14- Ilustra o reator para deposição de CdS por Banho Químico e coloração típica da solução quando é formado moléculas de CdS e reação terminada.....	39

Fig. 15- a) Filme fino CdS puro depositado sobre vidro, b) Filmes finos de CdS depositado sobre substrato ($\text{SnO}_2\text{:F/vidro}$).	40
Fig. 16- Fotografia dos componentes do Sistema CSS. a) subsistema aquecedor de cerâmica com resistência de 10Ω , b) subsistema aquecedor em processo de teste, c) Porta fonte e porta substrato feito de cerâmica para o sistema CSS e d) Disco de alumínio antes de ser montado no sistema CSS, e) O forno do sistema de deposição CSS para CdTe de cerâmica.....	42
Fig. 17- Sistema CSS de cerâmica para deposição do filme fino semiconductor de CdTe, montado no laboratório GDAM/UNESP - Ilha Solteira.....	43
Fig. 18- Filme fino de CdTe puro depositado sobre vidro, com o sistema CSS fabricado no laboratório GDAM.	43
Fig. 19- a) Célula solar CdS/CdTe sem contato traseiro. b) Célula solar CdS/CdTe com contato traseiro de prata.....	44
Fig. 20- Teste ligeiro de ddp da célula solar CdS/CdTe fabricado em GDAM/UNESP- Ilha Solteira	45
Fig. 21- Resistência por unidade de comprimento, utilizado para de determinação da resistência de folha do filme $\text{SnO}_2\text{:F}$	47
Fig. 22- Variação de resistência de $\text{SnO}_2\text{:F}$ como função de corrente DC, determinado por o método de quatro pontas.....	48
Fig. 23- Espectro de transmissão do filme $\text{SnO}_2\text{:F}$ utilizado para calcular o seu índice de refração n	50
Fig. 24- Curva de Resistividade de $\text{SnO}_2\text{:F}$ depositado pelo método do Spray e determinado pelo método de quatro pontas.	51
Fig. 25- DRX de $\text{SnO}_2\text{:F}$ depositado sobre o vidro soda lime (lâmina de microscopia).	52
Fig. 26- a) Padrão de DRX de CdS e b) Padrão de DRX de CdS/ $\text{SnO}_2\text{:F/vidro}$	54
Fig. 27- Difração de Raios X do filme de CdTe depositado por sistema CSS fabricado em laboratório de grupo GDAM.....	56
Fig. 28- DRX da camada de CdTe da célula Solar CdS/CdTe, sem tratamento com CdCl_2 (Cél ST).....	57
Fig. 29- DRX da camada de CdTe da célula CdS/CdTe com tratamento com CdCl_2 (Cél CT).....	58
Fig. 30- Comparação de DRX de (1) célula sim tratamento e (2) célula com tratamento térmico com CdCl_2	59

Fig. 31- Transmitância do vidro sodalime e dos Filmes 1A, 2A, 2B, 3B de oxido condutor transparente SnO ₂ :F. depositado sobre vidro soda lime.	62
Fig. 32- Espectro de Transmitância de CdS e CdS/SnO ₂ :F/vidro	63
Fig. 33- Espectro Uv-Vis de CdS, CdS/SnO ₂ :F/Vidro e de CdTe.....	64
Fig. 34- Representação esquemática do circuito para obter curva de potencia máxima de uma Célula Solar.	65
Fig. 35- Curva de potencia máxima da Célula solar CdS/CdTe sem tratamento de ativação com CdCl ₂	66
Fig. 36- Curva de potencia da Célula CdS/CdTe com tratamento térmico de CdCl ₂ .67	
Fig. 37- Representação esquemática do circuito para obter curva I-V.	68
Fig. 38- Curva I-V da Célula solar sem tratamento com CdCl ₂	69
Fig. 39- Potencia máxima da Célula Solar CdS/CdTe sem tratamento com CdCl ₂ . .69	
Fig. 40- Curva I-V da célula CdS/CdTe tratado termicamente com CdCl ₂	70
Fig. 41- Curva característica de tensão e corrente da célula Solar CdS/CdTe com tratamento térmico com CdCl ₂ e contato traseiro de prata.....	70
Fig. 42- Curva I-V da célula CdS/CdTe tratado com CdCl ₂ e eletrodo traseiro de Carbono-prata.	71
Fig. 43- Parâmetros da célula CdS/CdTe tratado com CdCl ₂ e contato traseiro de carbono-prata.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Índice de refração de vidro soda lime, em função de comprimento de onda.	49
Tabela 2- Índice de refração (n) e espessura(t) do filme SnO ₂ :F calculado por método de franjas.....	50
Tabela 3- Tamanho médio dos cristalitos de SnO ₂ :F.....	53
Tabela 4- Tamanho médio dos cristalitos de CdS puro/vidro por CBD.....	55
Tabela 5- Tamanho médio dos cristalitos de CdS/SnO ₂ :F/vidro por CBD	55
Tabela 6- Tamanho médio dos cristalitos da célula sem tratamento com CdCl ₂	60
Tabela 7- Tamanho médio dos cristalitos da célula com tratamento de CdCl ₂	60
Tabela 8- Bandas de Energia proibida de CdS, CdS/SnO ₂ :F e de CdTe.....	65
Tabela 9- Parâmetros das Células CdS/CdTe: sem tratamento com CdCl ₂ e contato de prata(CdS/CdTe/Ag), com tratamento com CdCl ₂ e contato de prata(CdS/CdTe-T/Ag) e com tratamento de CdCl ₂ e contato de grafite-prata (CdS/CdTe-T/C-Ag).	72

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1 Posicionamento do trabalho.....	14
1.2 Objetivos.....	15
1.3 Antecedentes do Trabalho.....	16
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	17
2.1. Semicondutores.....	17
2.1.1. Semicondutor intrínseco.....	18
2.1.2. Semicondutor extrínseco.....	19
2.2. Semicondutor do tipo n.....	19
2.3. Semicondutor do tipo p.....	21
2.4. Junção p-n.....	22
2.5. Efeito Fotoelétrico.....	24
2.5.1. Fenômenos fotoelétricos em semicondutores.....	24
2.5.2. Efeito fotovoltaico em células solares.....	25
2.6. Óxido condutor transparente (TCO).....	26
2.7. Semicondutores de CdS e CdTe.....	27
2.8. Célula Solar.....	28
2.9. Célula Solar CdS/CdTe.....	28
2.10. Tratamento com Dicloreto de Cádmio.....	29
2.11. Caracterização de uma célula Solar.....	30
3. MÉTODOS E MATERIAIS.....	35
3.1 Implementação do controle automático do Sistema de Spray.....	35
3.2 Preparação do eletrodo condutor transparente (SnO ₂ :F).....	37
3.3 Fabricação do Filme Semicondutor de CdS por CBD.....	38

3.4	Implementação de um sistema de Sublimação em espaço fechado (CSS) utilizando cerâmica.....	40
3.5	Deposição do filme semicondutor CdTe por CSS.....	44
3.6	Tratamento com dicloreto de cádmio (CdCl_2).....	44
3.7	Preparação do contato metálico traseiro.....	45
3.8	Montagem da Célula Solar CdS/CdTe.....	46
3.9	Medidas experimentais realizadas.....	46
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
4.1.	Medida com Método de quatro pontas e dois eletrodos paralelos.....	47
4.1.1.	O método de dois eletrodos paralelos.....	47
4.1.2.	Método de quatro pontas.....	48
4.2.	Estimativa da espessura e índice de Refração do filme fino $\text{SnO}_2\text{:F}$	49
4.3.	Medidas de difração de raios X.....	52
4.3.1.	Difração de raios -X de $\text{SnO}_2\text{:F}$	52
4.3.2.	Difração de raios-X de CdS.....	53
4.3.3.	Padrão de difração de raios-X de CdTe.....	55
4.3.4.	Raios-X da Célula Solar sem Tratamento com CdCl_2.....	57
4.3.5.	Raios-X da Célula Solar CdS/CdTe tratado com CdCl_2.....	58
4.4.	Medidas de espectroscopia Uv-Vis.....	62
4.4.1.	Uv-Vis de Vidro e $\text{SnO}_2\text{:F}$.....	62
4.4.2.	Uv-Vis de CdS e CdS/ $\text{SnO}_2\text{:F}$.....	63
4.4.3.	Uv-Vis de CdTe.....	64
4.5.	Caracterização elétrica da Célula Solar CdS/CdTe.....	65
4.5.1.	Curva de Potencia Máxima de uma Célula Solar CdS/CdTe sem tratamento e com tratamento térmico com CdCl_2.....	66
4.5.2.	Curva característica Tensão Corrente (I-V) da Célula CdS/CdTe.....	68
4.5.2.1.	Curva característica Tensão Corrente (I-V) da Célula CdS/CdTe sem tratamento térmico com CdCl_2 e contato traseiro de prata.....	68

4.5.2.2. Curva I-V da célula CdS/CdTe com tratamento com CdCl ₂ e contato traseiro de prata.	70
4.5.2.3. Curva I-V da Célula Solar CdS/CdTe tratado com CdCl ₂ , contato traseiro de Grafite-Prata.....	71
5. CONCLUSÕES.....	74
REFERÊNCIAS.....	75

1. INTRODUÇÃO

Nesta seção destaca-se: o posicionamento do trabalho indicando a razão de sua realização, o objetivo a ser alcançado e a revisão dos antecedentes do trabalho; que em conjunto assinalam a sua importância.

1.1 Posicionamento do trabalho.

A economia mundial está estabelecida pela geração e consumo de energia. O consumo de energia aumenta cada dia à medida que cresce a população mundial e aumenta produção industrial. Na mesma medida aumenta a contaminação do meio ambiente e esgotamento de energias convencionais. O aquecimento global pelo efeito estufa já não é apenas uma hipótese, a perda de espécies animais ocorre frequentemente. A crise energética mundial pela diminuição das reservas de petróleo e outros combustíveis convencionais é eminente; a contaminação do meio ambiente e a destruição da natureza são maiores. Este grande problema começou a preocupar a nossa civilização desde algum tempo atrás. Por esta razão, desde 1900, tem sido crescente o interesse da sociedade humana por questões relacionadas à proteção da natureza, aquecimento global, proteção de espécies animais e florestas; desenvolvendo tecnologias para obtenção e uso de recursos energéticos novos alternativos não poluentes, como por exemplo, a energia solar, hidráulica, eólica e biomassa (GALINDO; LIMA et al., 2009).

A energia solar é inesgotável e limpa, está garantida até o desaparecimento da raça humana sobre a Terra, por tanto esta é uma solução durável, mas uma solução parcial ao problema da humanidade. Existem varias formas de transformar a energia solar em energia para consumo humano. Um deles é transformar energia solar em energia elétrica utilizando células solares; por tanto, a razão para realização deste trabalho é o interesse em contribuir na solução do problema acima mencionado, possibilitando a fabricação células solares CdS/CdTe de custo baixo e fácil fabricação para uso da grande maioria da população, que isto, finalmente, define o objetivo deste trabalho.

Mas a fabricação de células solares precisa de um conjunto de conhecimentos básicos de Física e Química sobre materiais semicondutores, de métodos e técnicas para sua fabricação e ferramentas necessárias para fazer medições e controle de

seus parâmetros visando melhorar seu desempenho. Então, tem-se a necessidade de fazer revisão da literatura que será os fundamentos teóricos deste trabalho, desenvolvido no item 2.

A parte experimental, neste trabalho, está sustentada pela utilização de métodos de deposição de camadas de filmes finos de: oxido condutor transparente, semicondutores de CdS e CdTe, e colocação do contato metálico ôhmico sobre a camada CdTe. Medições e análise dos resultados experimentais foram feitas para entender e melhorar o desempenho das células solares CdS/CdTe. Os detalhes estão desenvolvidos em item 3.

1.2 Objetivos.

Este trabalho tem por:

Objetivo General:

- Fabricar e caracterizar células solares de filmes finos de CdS e CdTe, dando ênfase à possibilidade de deposição das camadas CdS e CdTe, em condições de laboratório do Departamento de Física e Química – GDAM, desenvolvendo o seus próprios sistemas de deposição. Igualmente, as medidas de caracterização das camadas da célula solar serão feitos no mesmo laboratório.

Objetivo específico:

- Depositar o eletrodo condutor transparente de oxido de estanho dopado com Flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$) sobre vidro pelo método de Spray.
- Depositar a camada de semiconductor do tipo **n** utilizando sulfeto de cádmio (CdS) sobre o eletrodo transparente pelo método de banho Químico (CBD).
- Depositar a camada de semiconductor do tipo **p** utilizando telureto de cádmio (CdTe) sobre sulfeto de cádmio pelo método de sublimação no espaço fechado (CSS).
- Fazer tratamento térmico da camada CdTe com dicloreto de cádmio.
- Depositar o eletrodo traseiro metálico visando melhorar o efeito de Schottky.
- Fazer a caracterização da célula solar CdS/CdTe utilizando técnicas experimentais de DRX, UV-Vis e curva I-V.

1.3 Antecedentes do Trabalho.

Anteriormente a esta pesquisa, os outros trabalhos realizados no DFQ-FEIS que possibilitaram o avanço rápido deste trabalho foram: Método de deposição por spray de óxido condutor transparente para a fabricação de uma célula solar de Grätzel sensibilizado por corante, realizado pelos mestrandos Freitas (2006) e Maurity (2008), orientado pelo professor Victor C. Solano Reynoso; Preparação e caracterização de semicondutores de PbS e Bi₂S₃ obtidos pelo método do banho químico: Tese de Mestrado de Norberto Junior (2002); Síntese por deposição de banho químico de CdS por Silveira (2009), entre outros. Outro trabalho essencial foi um sistema preparado para fazer vácuo para ser utilizado com o método PVD (*Physical Vapor Deposition*) elaborado pelos professores Claudio Carvalho e Victor C. Solano Reynoso, que a partir deste, foi montado um sistema CSS para deposição de telureto de cádmio.

A nível nacional, a tecnologia de fabricação de células solares CdS/CdTe foram bastante desenvolvidos, sobre tudo em Instituto Militar de Engenharia (IME): muitos trabalhos de Teses publicados, dissertação de Vivienne D. Falcão sobre fabricação de células solares CdS/CdTe, trabalho de tese de doutorado para a fabricação do sistema CSS por Wagner A. Pinheiro; pesquisas de filmes finos pela Universidade Estadual de Campinas, entre outros, que foram o sustento real para o desenho do sistema CSS de cerâmica e fabricação de células CdS/CdTe realizado neste trabalho.

A nível mundial, as primeiras células CdS/CdTe foram fabricados em 1963, por Cusano com 1% de eficiência; em 1972, Bonnet e Rabenhort reportaram no seu trabalho uma eficiência de 6% (ROMEO; BOSIO et al., 2004), mostrando a possibilidades de fabricação de células solares mais eficientes e baratas para uso terrestre. Desde então, os mecanismos para o aumento da eficiência da célula Solar CdS/CdTe foram amplamente estudados (TAO; JIANG et al.). Uma eficiência de 10% de foi atingida por Tyan e Perez em 1982; a eficiência de 15,8% foi alcançado por Ferekides e colaboradores em 1993, e recorde mundial de eficiência, em escala de laboratório para a célula CdS/CdTe é 16,5%, conseguido em 2001 pelo grupo do laboratório nacional de energias renováveis (NREL) (DITTRICH; BELAIDI et al., 2011). A eficiência máxima teórica das células solares CdS/CdTe é 29.70%.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção é apresentado um breve resumo dos fundamentos teóricos relacionados às células solares de CdS/CdTe.

2.1. Semicondutores

As propriedades elétricas e ópticas dos sólidos é melhor explicado pela Teoria de Bandas; que considera as distintas formas de organização dos elétrons em níveis de energia, formando bandas de energia permitidas e proibidas (YU; CORDONA, 2010). As larguras das bandas proibidas são diferentes para cada material e portanto característico de cada tipo de material. Essas características determinam quando um sólido será condutor, isolante, ou semicondutor (GONZALES, 2010).

O semicondutor é um tipo de material em que a sua banda de energia proibida (E_g) é menor do que os isolantes (O semicondutor Silício tem $E_g = 1,08$ eV e o isolante Diamante tem $E_g = 5$ eV). Os semicondutores são geralmente tetravalentes e comportam-se como isolantes em temperatura 0 K, sua condutividade aumenta com o aumento da temperatura do material (SHALIMOVA, 1975).

Os semicondutores podem ser simples como Silício e Germânio ou compostos como CdS e CdTe (MCHARDY; LUDWIG, 1992). As propriedades elétricas e ópticas de um semicondutor podem ser entendidas e caracterizadas tendo um conhecimento completo da composição química, da presença de defeitos na rede, de impurezas e dos parâmetros estruturais do semicondutor. O excesso ou falta de elétrons na rede do semicondutor depende do tipo de material e do átomo dopante quando o semicondutor é simples; mas para semicondutor composto o mecanismo de criar excesso ou defeito de elétrons na rede do semicondutor é mais complicado e depende da presença ou vacância de átomos introduzidos ou eliminados em processo de fabricação ou com tratamento térmico. Por exemplo, a camada CdTe de uma célula solar se torna do tipo **p** quando é tratado termicamente com dicloreto de cádmio ($CdCl_2$), em que é introduzida oxigênio. Tema que será tratado no item 2.10.

2.1.1. Semicondutor intrínseco.

Os materiais semicondutores quimicamente puros são denominados semicondutores intrínsecos; estes materiais não possuem impurezas ou átomos dopantes. A condutividade elétrica intrínseca é devido a elétrons que saltam da banda de valência para banda de condução. Para isto os elétrons requerem energia maior ou igual à largura da banda proibida (E_g). Quando a temperatura de um semicondutor intrínseco aumenta (T), o número de elétrons na banda de condução também aumenta como consequência do salto de elétrons da banda de valência para banda de condução por excitação térmica (SHALIMOVA, 1975). Portanto, a condutividade e resistividade, dos semicondutores intrínsecos são dadas, respectivamente por:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-E_g}{2kT}} \quad (1)$$

$$\rho = \rho_0 \cdot e^{\frac{E_g}{2kT}} \quad (2)$$

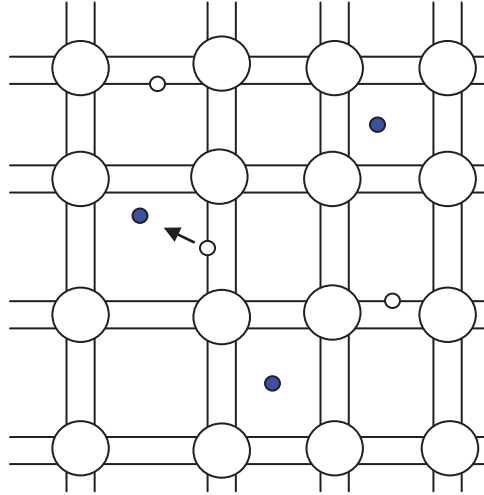
onde k é a constante de Boltzmann.

O salto de um elétron da banda de valência para banda de condução ocasiona rompimento de ligação covalente na rede do semicondutor; ou seja, deixa o seu átomo com um buraco ou falta de um elétron: um **buraco** na rede cristalina é sinônimo de vacância na banda de valência. Um buraco pode capturar um elétron de outro átomo próximo: no lugar deste último elétron fica outro buraco. Deste modo o buraco pode se mover de um átomo para outro. A condutividade intrínseca devido ao movimento de buracos se chama condução tipo **p**, igualmente, a condutividade intrínseca por elétrons, se chama condução tipo **n**.

A Fig. 1 representa a rede cristalina de um semicondutor: o círculo maior representa um átomo da rede, os pontos coloridos e brancos representam o elétron e buraco, respectivamente. A concentração de elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência depende da temperatura: conforme aumenta a temperatura aumenta o número de elétrons até um valor máximo c_0 . Concentrações de elétrons e buracos são iguais, para qualquer temperatura, em semicondutores intrínsecos e pode ser expressa pela equação (3):

$$n_e = n_b = c_0 \cdot e^{\frac{-E_g}{2kT}} \quad (3)$$

Fig. 1- Representação de elétrons e buracos excitados a por efeito da temperatura. O ponto azul representa ao elétron e os pontos brancos aos buracos.



Fonte: (GONZALES, 2010).

2.1.2. Semicondutor extrínseco.

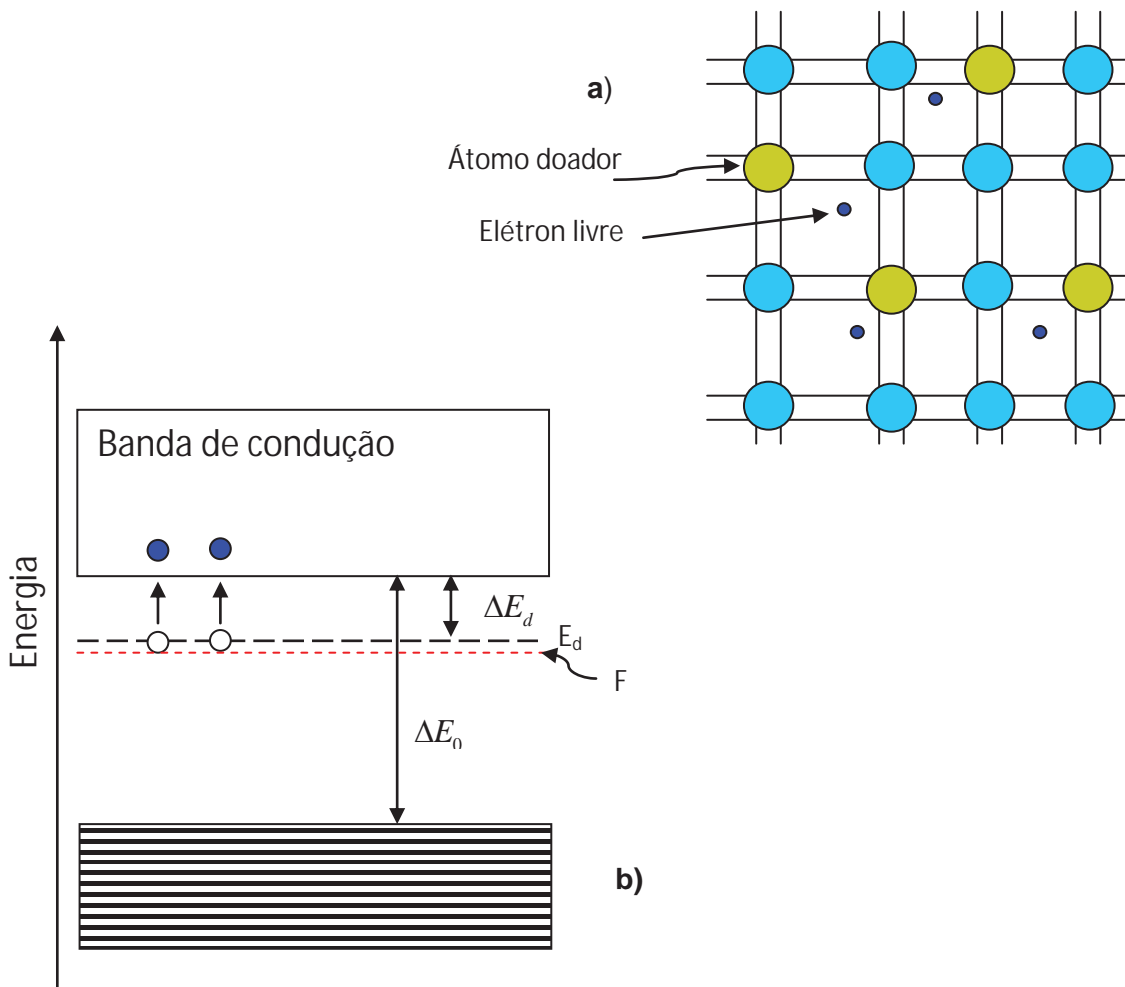
Quando se introduz uma impureza aos semicondutores intrínsecos, se obtém semicondutores extrínsecos. Esta introdução de impureza altera as propriedades de condutividade do semicondutor, criando excesso de elétrons ou excesso de buracos na rede do material semicondutor. Os níveis de energia dos elétrons de valência de átomos de impureza ficam situados na banda proibida do semicondutor; ou seja, aparecem níveis de energia de aceptores e de doadores, segundo o tipo da impureza (SHALIMOVA, 1975; HAMAGUCHI, 2009).

2.2. Semicondutor do tipo n

Quando se introduz impurezas penta valentes (para o caso de semicondutores tetravalentes como Si e Ge), quatro elétrons da impureza formam ligações covalentes e o quinto elétron não pode formar ligação e fica como elétron em excesso na rede, como está representado pela Fig. 2a. Os níveis de energia destes elétrons se encontram na banda proibida e próxima à banda de condução do semicondutor, como representado pela Fig. 2b. Estes níveis são chamados “níveis

doadores” e os átomos da impureza correspondente, são denominados átomos doadores. Para que os elétrons passem dos níveis doadores (E_d) de energia para banda de condução, requer relativamente pouca energia, que se pode obter por excitação térmica ou fotônica. Assim por exemplo, para o Silício $\Delta E = 0,054eV$ se a impureza fosse arsênio (As) (SHALIMOVA, 1975). Em geral, a posição do nível de energia mais alto ocupado (Nível de Fermi), depende da temperatura e de ionização dos átomos doadores. Quando todos os átomos doadores estão completamente ionizados o nível de Fermi (F) coincide com o nível E_d . Se existe salto de alguns elétrons da banda valência para banda de condução, que pode ocorrer já em temperatura ambiente, o nível de Fermi está localizado na linha tracejada na Fig. 2b.

Fig. 2- a) Representação esquemática de um semiconductor do tipo n. b) representação do nível de doadores do semiconductor tipo n.

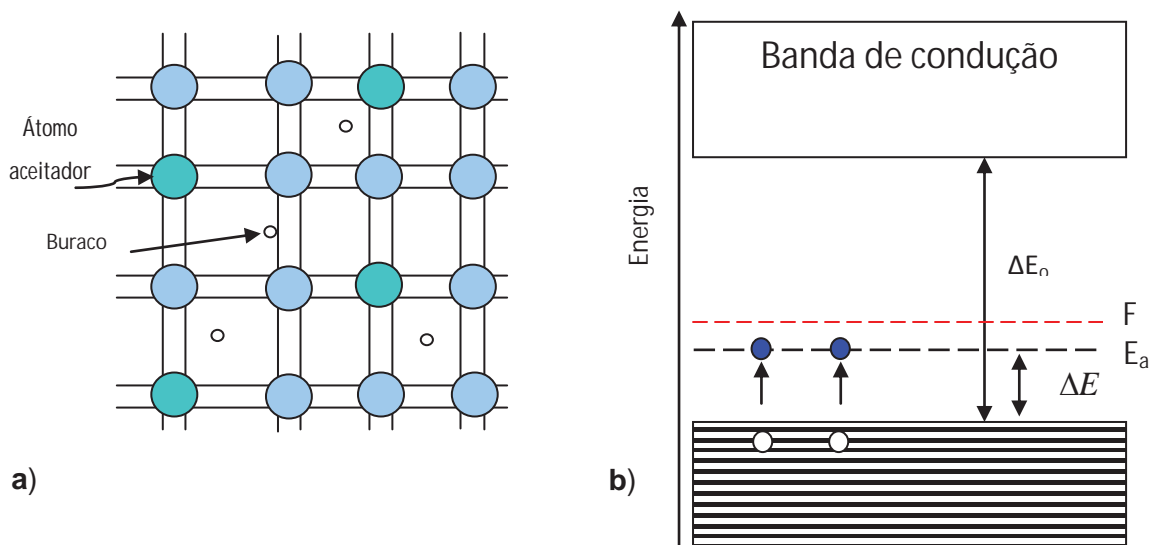


Fonte: (SHALIMOVA, 1975), figura adaptada.

2.3. Semicondutor do tipo p.

Ao se introduzir impurezas trivalentes (Alumínio, índio, boro) na rede do semicondutor, cujos átomos são tetravalentes, três elétrons da impureza formam ligações covalentes e faltará um elétron para formar ligações covalentes saturados com átomos da rede do semicondutor; o elétron que falta é capturado de outro átomo próximo na rede, no lugar deste elétron é gerado um buraco na rede, este significa que o buraco pode se mover de um átomo para outro como representado na Fig.3a. Os níveis de energia de estes elétrons capturados encontram-se um pouco mais acima da banda de valência do semicondutor, mostrado na Fig. 3b. Estes níveis são chamados “níveis aceptores” e os átomos da impureza correspondente, átomos aceptores. Para que os elétrons passem da banda de valência a estes níveis aceptores, requer pouca energia, que pode ser obtido por excitação térmica ou de fótons. Assim por exemplo, para o Silício $\Delta E = 0,08eV$ se a impureza fosse Boro (SHALIMOVA, 1975). A posição do nível de Fermi depende da temperatura e de ionização dos átomos aceptores. Quando todos os átomos aceptores estão completamente ionizados o nível de Fermi (F) coincide com o nível E_a . Se existe salto de alguns elétrons da banda valência para banda de condução, que pode ocorrer já em temperatura de ambiente, o nível de Fermi está localizado na linha tracejada na Fig. 3b.

Fig. 3- a) Representação esquemática de um semicondutor do tipo p. b) representação do nível de aceptores do semicondutor tipo p.

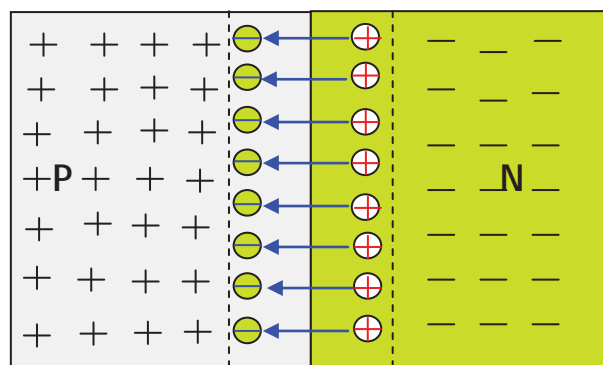


Fonte: (SHALIMOVA, 1975), figura adaptada.

2.4. Junção p-n

Ao colocar em contato os semicondutores do tipo **p** e do tipo **n** com “ N_a ” átomos aceptores e “ N_d ” átomos doadores, sendo $N_a > N_d$, os elétrons fluem da região **N** para região **P**, e os buracos em sentido contrário. Portanto ocorre uma difusão de portadores de carga que cria uma região estreita no contato, onde do lado dos doadores fica positivo e do lado aceptores, negativo. Nesta região se forma um campo elétrico dirigido da região N para região P tal como mostra a Fig.4. O intercambio de portadores de carga continua até que a corrente de difusão seja igualada pela corrente de deriva causado pelo campo elétrico originado. O equilíbrio é estabelecido quando a corrente total na união P-N seja igual a zero; este estado de equilíbrio está caracterizado pela mesma posição do nível de Fermi em todo o sistema (SHALIMOVA, 1975; MCHARDY; LUDWIG, 1992). A existência do campo elétrico na região de contato faz que a energia potencial, das cargas próximas ao plano de contato, seja alterada e como consequência as bandas de energia ficam encurvadas como representado na Fig.5.

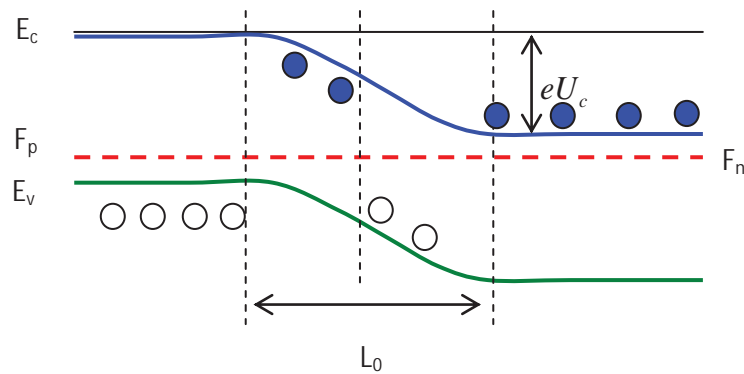
Fig. 4- Representação comum do efeito de contato dos semicondutores tipo **p** e tipo **n**.



Fonte: (SHALIMOVA, 1975).

Na Fig.5, os elétrons estão representados por pontos azuis e os buracos por pontos brancos. Depois do equilíbrio, os portadores majoritários devem superar uma barreira de potencial eU_c (KASAP, 2001) para passar de uma região a outra, em que U_c é conhecido como potencial do contato e “ e ” valor da carga do elétron.

Fig. 5- Representação da energia potencial da Junção **p-n**. O estado de equilíbrio está caracterizado pela posição idêntica do nível de Fermi no sistema. Os níveis de energia ficam encurvados na região de contato de semicondutores do tipo **p** e **n**.



Fonte: (SHALIMOVA, 1975), figura adaptada.

Segundo as figuras 4 e 5, na região P temos dois tipos de cargas: portadores de carga majoritários p_p (buracos) e minoritários n_p (elétrons). Igualmente na região N temos dois tipos de portadores de carga: portadores majoritários n_n (elétrons) e portadores minoritários p_n (buracos). Quando os átomos de impureza são completamente ionizados e em estado de equilíbrio termodinâmico se cumpre a seguinte relação (VENEZUELA, 2005):

$$p_p n_p = p_n n_n = n_i^2 \quad (4)$$

A magnitude da barreira de potencial é dada por:

$$eU_c = F_p - F_n = \Phi_n - \Phi_p = kT \ln \frac{p_p}{p_n} \quad (5)$$

E a diferença de potencial de contacto máximo é:

$$U_{c.máx} = \frac{1}{e} E_g = \frac{E_c - E_v}{e} \quad (6)$$

Quando aplicamos um campo elétrico com polarização direta ao dispositivo de junção P-N, geramos uma diferença de potencial V , conseqüentemente a altura

da barreira de potencial da junção diminui em uma magnitude eV com relação ao valor estabelecido no estado do equilíbrio (eU_0). Nestas condições a largura de barreira de potencial diminui causando uma corrente mais intensa na região do contato, no sentido direto. Mas com polarização inversa, a corrente que circula através do contacto **p-n** é insignificante, toda vez que a barreira de potencial aumenta em uma magnitude eV , também aumenta a espessura da barreira total (KASAP, 2001). Este conceito é aplicado em diodos e células solares; pois a célula solar tem a estrutura de um diodo, em que para obter a sua curva I-V precisa-se fazer polarização direta e inversa.

2.5. Efeito Fotoelétrico.

Quando um material interage com a radiação eletromagnética e como resultado ocorre a emissão de elétrons, este fenômeno é conhecido como efeito fotoelétrico. Em outras palavras, este fenômeno físico consiste em que um material absorve fótons da radiação eletromagnética e emite elétrons. A emissão de maior quantidade de elétrons depende da intensidade da luz e a energia cinética do elétron emitido depende da frequência dos fótons (PHY 312: ADVANCED LAB, 1970).

A explicação teórica deste fenômeno foi feita por Albert Einstein em 1905 em que ele afirmou que um elétron será emitido quando a energia do fóton ($h\nu$) absorvido pelo elétron seja igual à função trabalho (W_e) do material mais a energia cinética ($m_e v^2/2$) adquirida pelo mesmo elétron (MIT DEPARTMENT OF PHYSICS, 2011):

$$h\nu = W_e + m_e v^2 / 2 \quad (7)$$

Segundo esta equação, existe uma frequência mínima dos fótons, a partir deste, os elétrons podem ser emitidos do material; mas também, os elétrons podem ser promovidos apenas para a banda de condução: $h\nu \geq E_g$, para valores menores desta frequência nenhum elétron será promovido para banda de condução.

2.5.1. Fenômenos fotoelétricos em semicondutores.

Quando há interação da luz com um semicondutor, acontecem os fenômenos fotoelétricos e térmicos. A absorção dos fótons pelo semicondutor pode ocasionar às transições dos elétrons da banda de valência para banda de condução, da banda de valência para níveis da impureza, de níveis da impureza para banda de condução e,

também, pode ocasionar a variação de níveis vibracionais da rede cristalina. Neste tipo de fenômenos fotoelétricos se distingue: a absorção intrínseca, extrínseca por portadores e absorção de fótons pela rede cristalina.

O processo de ionização dos átomos do semicondutor sob a ação da luz, o que dá origem à formação de portadores de carga desequilibrada, se chama efeito fotoelétrico interno. Para haver transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução, este requer absorver um fóton de energia $h\nu$ tal que $h\nu \geq (E_c - E_v)$. A condutividade devido às transições dos elétrons do semicondutor da banda de valência para banda condução é denominado fotocondutividade intrínseca. Se o semicondutor tem impurezas, então a radiação eletromagnética pode gerar transições da banda de valência para níveis de impureza (níveis locais), ou de níveis de impureza para banda de condução. A condutividade devida a estas transições é chamada fotocondutividade extrínseca.

A interação de um fóton com um elétron pode gerar transição direta do elétron desde a banda de valência para banda de condução, sem modificação do vetor de onda. Um semicondutor em que se produz este tipo de transição se chama: semicondutor de banda de energia proibida de transição direta, como é o caso de CdS e CdTe. O outro caso pode-se dar transição indireta por efeito da interação do fóton, elétron e fônon: a energia que ganha o elétron do fóton é alterado por sua interação com o fônon (SHALIMOVA, 1975); num semicondutor que se dá este tipo de transição é conhecido como semicondutor de banda proibida de transição indireta, como o caso de Silício. Geralmente as transições podem gerar aquecimento do material e requerer maior quantidade de material para fabricação de células solares.

2.5.2. Efeito fotovoltaico em células solares.

Efeito fotovoltaico em células solares ocorre sempre que um fóton é absorvido no interior da célula solar, particularmente na região de depleção. Neste caso um elétron salta da banda de valência para a banda de condução, criando assim um par elétron-buraco. O campo elétrico estabelecido na região de junção p-n é responsável de dissociar estes portadores de cargas foto geradas, causando uma diferença de potencial entre os eletrodos da célula solar pela geração de cargas elétricas, que dependente da intensidade da luz. Este fenômeno particular é conhecido como efeito fotovoltaico (YENNY, 2003).

2.6. Óxido condutor transparente (TCO).

A existência de materiais condutores transparentes é essencial para aplicações ópticas e elétricas, especialmente para fabricação de células solares. Estes tipos de materiais pertencem ao grupo de óxido condutor transparente (TCO). Os óxidos condutores mais comuns para aplicação em células solares são SnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{ZnO}:\text{F}$, $\text{ZnO}:\text{In}$, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ (ITO), etc. (AOUAJ; DIAZ et al., 2009).

No caso de óxido de índio dopado com óxido de estanho (ITO), o átomo dopante Sn que substitui ao átomo de índio, na rede cristalina, funciona como um doador de elétrons, outra fonte de elétrons é a vacância de oxigênio, cuja presença funciona como doador de dois elétrons por vacância (RUSSO; CAO, 2008); o número de portadores de carga negativa diminui conforme diminui o número de vacâncias de oxigênio.

Atualmente, TCO torna-se cada vez mais importante pela sua grande variedade de aplicações devido às demandas de materiais condutores opticamente transparentes (RUSSO; CAO, 2008). Em aplicações destes materiais estão incluídos os filmes finos no contato frontal das células solares, dispositivos de display (Tela), dispositivos optoeletrônicas, sensores de gás, etc.

O filme fino de óxido de estanho SnO_2 pode ser depositado e dopado por vários métodos como o “Spray Pirólise”, deposição de vapor químico e “sputtering”, entre outros. Este óxido é um semicondutor tipo *n* com banda proibida entre 3,87 eV-4,3 eV (JOCHAN; VARGHESE et al., 2007).

Muito dos materiais acima mencionados são submetidos a altas temperaturas no processo de fabricação da célula solar, que causa redução do número de átomos de oxigênio, tornando instáveis a estes materiais como no caso de ITO; sendo um problema para a estabilidade das propriedades físicas dos dispositivos fabricados com ITO, quando são processados a temperaturas maiores que 300°C.

Os óxidos de estanho dopados com flúor (FTO) aparecem como uma alternativa de solução ao problema de instabilidade, porque este material é termicamente estável. Por isso, neste trabalho foi utilizado o dióxido de estanho dopado com flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$). FTO é candidato ideal para aplicações de TCO devido a sua capacidade de aderir-se fortemente ao vidro, ter resistência física à abrasão (ao desgaste), estabilidade química, alta transparência óptica e resistividade de folha da ordem de $10\Omega/\square$.

No caso de (FTO) o flúor entra como dopante em óxido de estanho, em que substitui ao Oxigênio e atua como doador de elétrons; resultando FTO um semicondutor do tipo *n*. Flúor é uma substituição ideal de Oxigênio devido ao tamanho dos anions que são bastante semelhantes (RUSSO; CAO, 2008).

2.7. Semicondutores de CdS e CdTe.

CdS é um semicondutor com banda de energia proibida em torno de 2,42 eV, utilizada geralmente como camada janela de células solares CdS/CdTe, onde atua como um semicondutor do tipo *n*. Da qualidade e espessura desta camada depende a eficiência da célula solar CdS/CdTe. Sua espessura usual é de 80 a 100nm. Os tamanhos dos grãos e morfologia de superfície de CdS afetam grandemente as propriedades elétricas da célula solar (TSUJI; ARAMOTO et al., 2000). A camada CdS deve ter grãos finos com distribuição uniforme, uma superfície mais suave possível, ou seja, uma superfície com pouca rugosidade. O semicondutor CdS se torna em um semicondutor do tipo *n* pela geração de vacantes de enxofre ou pela incorporação de Cl na sua rede em processo de sua deposição; o Cl funciona como dopante tipo *n* para o semicondutor CdS (TSUJI; ARAMOTO et al., 2000). A temperaturas maiores que 430° C, átomos de Flúor do eletrodo transparente (SnO₂:F) se difundem para a camada CdS causando menor eficiência da célula solar, provavelmente reduzindo o nível de doadores da impureza (Cl) no semicondutor CdS. Flúor é uma partícula pequena comparada com oxigênio ou estanho pelo fato de que na rede do SnO₂ se coloca nos lugares de interstícios, onde estabelece ligações fracas.

CdTe é um material semicondutor com banda de energia proibida em torno de 1,5 eV, sua banda de energia proibida é do tipo de transição direta. Este material está caracterizado por ter um coeficiente de absorção em torno a 10⁴/cm na região entre 300nm-830nm (FALCÃO, 2005), alta concentração de defeitos e alta resistividade. Para a utilização de CdTe como semicondutor de tipo *p* (como camada absorvente) em uma célula solar CdS/CdTe é necessário realizar um tratamento térmico com dicloreto de cádmio, este tratamento está explicado no item 2.10.

Os materiais semicondutores simples ou puros são constituídos por átomos de um único elemento da Tabela Periódica, como é o caso do Silício (Si) ou do Germânio (Ge). Os semicondutores compostos puros possuem átomos de vários

elementos da Tabela Periódica, por exemplo, CdS, CdTe, SiGe, GaAs, InGaAs, etc. (GONZALES, 2010). Dependendo do elemento dopante estes semicondutores podem se tornar tipo “*n*” ou tipo “*p*”. A substituição de átomos de base destes semicondutores ou incorporação de átomos de impurezas na rede do semicondutor, embora numa concentração muito reduzida, altera significativamente as suas propriedades elétricas e ópticas do semicondutor. Como exemplo pode-se citar a incorporação de oxigênio na rede de CdTe dando como resultado a aparição de **CdTeO₃** ou **CdO** que provavelmente é o fator que promove o comportamento do tipo *p* do semicondutor CdTe (CRUZ; FERREIRA et al., 2000).

2.8. Célula Solar.

A célula solar é um dispositivo que converte diretamente a energia solar em energia elétrica, cujo funcionamento está baseado no efeito fotovoltaico (absorve fótons de luz e cria diferença de potencial nos seus eletrodos). Em geral, uma célula solar é uma estrutura formada por camadas de materiais semicondutores colocados entre dois contatos: um contato frontal pode ser uma malha de metal ou um óxido condutor transparente e outro contato do fundo (contato traseiro), uma camada metálica especialmente preparada para fazer contato ôhmico (YENNY, 2003).

A estrutura principal de uma célula solar está construída de dois semicondutores, do tipo *n* e do tipo *p*; tal que ao fazer a junção n-p é formado um campo elétrico na zona de contato. Este campo elétrico é responsável de dissociar os pares “elétron-buraco” causado pela absorção de fótons, quando a célula é exposta à radiação eletromagnética. As cargas positivas são acumuladas na zona *p*, e são coletadas pelo eletrodo metálico traseiro e as cargas negativas são acumuladas na zona *n* sendo coletadas pelo eletrodo frontal. Por esta concentração de cargas é estabelecido uma diferença de potencial entre os eletrodos da célula solar, que depende da intensidade da radiação solar e da estrutura particular da célula. Por fim, esta energia limpa pode ser utilizada diretamente para consumo humano (KASAP, 2001).

2.9. Célula Solar CdS/CdTe.

A estrutura principal de uma célula solar CdS/CdTe está baseada na utilização das camadas de semicondutores de CdS e CdTe. Para estabelecer o campo elétrico na zona do contato, as células solares CdS/CdTe utilizam o filme fino

de CdS como semicondutor tipo *n* (camada janela) e o filme fino de CdTe como semicondutor tipo *p* (camada absorvente).

A fabricação da Célula Solar CdS/CdTe consiste na deposição sequencial sobre vidro de: Óxido condutor transparente (contato frontal), camada de sulfeto de Cádmio (CdS), camada de Telureto de Cádmio (CdTe) e contato metálico traseiro. Se for usado óxido de estanho dopado com Flúor (SnO₂:F) como eletrodo frontal e a prata como eletrodo traseiro; a estrutura final da célula solar CdS/CdTe será: Vidro/SnO₂:F/CdS/CdTe/Ag.

Para células solares CdS/CdTe, o recorde máximo de eficiência em laboratório é de 16,5%, obtido no Laboratório Nacional de Energias Renováveis de Estados Unidos de América (NREL), com parâmetros $V_{oc} = 0,85$ V, $I = 25,88$ mA, $FF=75,51\%$ sob uma iluminação de $100\text{mW}/\text{cm}^2$ (LEE, 2011).

2.10. Tratamento com Dicloreto de Cádmio.

O tratamento com cloreto de cádmio é um processo fundamental na fabricação de células solares CdS/CdTe e é realizado sobre a camada CdTe entre 400° C - 430° C, antes da deposição do contato traseiro (CRUZ; FERREIRA et al., 2000). Este tratamento permite a recristalização de CdTe, crescimento dos grãos, eliminar defeitos, diminuir processos de recombinação, interdifusão das camadas CdS e CdTe, a incorporação de oxigênio na rede de CdTe. O essencial deste tratamento é a oxidação de cádmio (**CdO**) e/ou oxidação de telureto de cádmio (**CdTeO₃**) que torna à camada de CdTe, provavelmente, num semicondutor do tipo *p*, porque estes óxidos causam desequilíbrio estequiométrico a CdTe, CdTeO₃ pode-se tornar no íon positivo nos contornos de grão, CdO é uma molécula neutra que fica na superfície da camada CdTe e é limpada no processo de fabricação da célula, portanto causa excesso de telúrio na rede, pelo que a camada CdTe torna-se do tipo *p*. Por fim este tratamento diminui a resistência em serie, aumenta a intensidade de corrente da célula e conseqüentemente aumenta a eficiência da célula (COMPAAN; GUPTA et al., 2004).

O tratamento térmico, sem utilizar CdCl₂, também pode ser feito no ar livre a 720°C num tempo de 5 a 15 min. Este tratamento térmico promove a incorporação de oxigênio, recristalização, crescimento dos grãos. A incorporação do oxigênio causa um excesso de Telúrio na rede do semicondutor que promove o comportamento do tipo *p* da camada de CdTe. Este tratamento por fim implica

melhora nas propriedades elétricas da célula solar CdS/CdTe. No entanto, o mecanismo por trás deste processo ainda não é bem compreendido (AL-ALLAK; BRINKMAN et al., 1996).

Neste trabalho foi observado que no processo de deposição da camada de CdTe é incorporado naturalmente o oxigênio que promove fracamente comportamento do tipo **p** da camada CdTe, pois foi possível fabricar célula solar sem tratamento térmico com CdCl₂ e 0,13% de eficiência.

Na prática, o tratamento térmico com CdCl₂ consiste em imergir a amostra na solução de dicloreto de cádmio saturado em metanol, submeter à secagem por unos 15 minutos a 80°C para evaporar metanol, depois recozer a amostra a 420° C durante um tempo entre 5 e 20 minutos (se for por gotejamento, 20 minutos a 400°C), os óxidos formados na superfície da camada CdTe devem ser retirados. O tratamento com dicloreto de cádmio a seco, que utiliza pó de CdCl₂, é mais eficaz para o crescimento de grãos (LEE, 2011).

2.11. Caracterização de uma célula Solar.

Para caracterizar uma célula Solar é necessário um equipamento completo com que as medições, dos parâmetros da célula, podem ser realizadas sob condições padrão e norma internacional IEC 904-9 (EBERHARDT, 2005).

Os parâmetros elétricos que caracterizam uma célula Solar são: corrente de curto-circuito (I_{cc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), resistência em série (R_s), resistência em paralelo (R_p), resistência de carga (R_c), eficiência de conversão (η) e fator de forma (FF). Para determinar estes parâmetros utiliza-se a curva de intensidade corrente em função da diferença de potencial aplicado; em que (segundo padrão) a Irradiância incidente deve ser 1000W/m², o espectro de incidência é AM1,5G e a temperatura de 25⁰C (EBERHARDT, 2005). Esta curva assim obtida é conhecida como *curva I-V* da célula solar.

A célula solar tem estrutura similar ao de um fotodiodo ideal, ele tem estrutura de junção p-n, que quando é polarizada, aplicando uma tensão “V” - DC, no escuro, apresenta uma curva característica I-V dada pela seguinte equação (DA SILVA; CHIQUITO et al., 2004):

$$I_1 = I_s [e^{\left(\frac{qV}{kT}\right)} - 1] \quad (8)$$

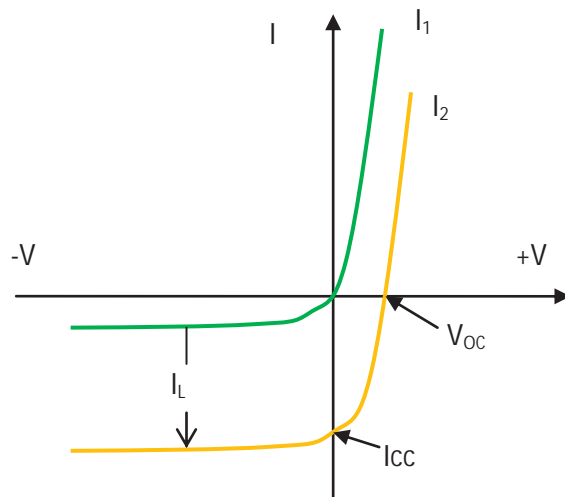
Onde I_s é a corrente de saturação, q valor de carga do elétron, k constante de Boltzmann, T temperatura em graus Kelvin; a Curva I_1 está representada na Fig. 6.

Quando a célula é iluminada, aparece uma corrente foto gerada (I_L) o que desloca à curva I_1 em uma magnitude I_L para baixo, este fato é representado na figura Fig.6 e descrito pela seguinte equação:

$$I_2 = I_s [e^{\frac{qV}{kT}} - 1] - I_L \quad (9)$$

A corrente foto gerada I_L dá informação sobre a eficiência quântica da célula solar; a eficiência quântica depende do comprimento de onda usada (CARRANZA, 2004).

Fig. 6- Curva I-V de uma célula solar no escuro (I_1) e iluminado (I_2).



Fonte: (REZENDE, 2004).

A corrente e a tensão máxima (REZENDE, 2004) são determinadas pelas seguintes equações:

$$I_m = I_s \frac{qV_m}{kT} e^{\frac{qV_m}{kT}} \quad (10)$$

e

$$V_m = V_{OC} - \frac{kT}{q} \ln \left[1 + \frac{qV_m}{kT} \right] \quad (11)$$

Girando a curva I_2 em 180° (multiplicando por -1) com respeito ao eixo V , para ter os valores do estudo no primeiro quadrante e mudando I_2 por I , temos:

$$I = I_L - I_s [e^{\frac{qV}{kT}} - 1] \quad (12)$$

De onde, corrente de curto circuito ocorre quando $V=0$ e temos $I_{cc}=I_L$. Tensão a circuito aberto V_{oc} temos quando $I=0$ e será:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left[1 + \frac{I_L}{I_S}\right] \quad (13)$$

Cálculos adicionais são feitos como:

Potencia máxima:

$$P_{max} = I_{max} \cdot V_{max} \quad (14)$$

Eficiência de conversão:

$$\eta = \frac{P_{Máx.Célula}}{A_C \cdot I_{LUZ}} \quad (15)$$

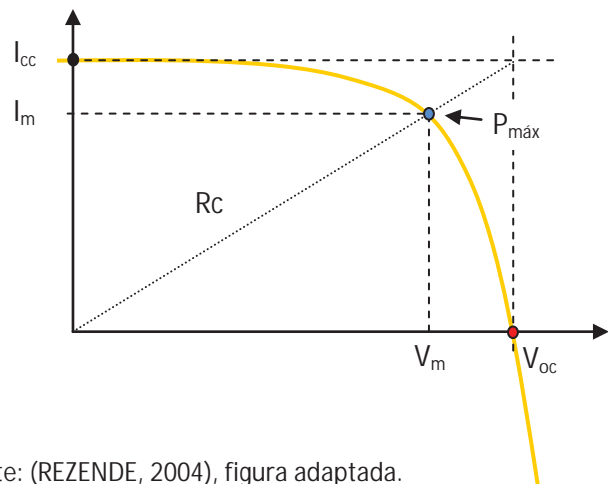
Em que A_C área da célula solar, I_{LUZ} irradiância de Luz à qual foi submetida a célula solar para obter a $P_{Máx.Célula}$.

Fator de forma:

$$FF = \frac{P_{máx}}{I_{cc} \cdot V_{oc}} \quad (16)$$

A curva I da equação (12) está representada na Fig.7 juntamente com os outros parâmetros, onde R_{cm} é resistência de carga para máxima potencia (REZENDE, 2004).

Fig. 7- Representação de Curva I-V de Célula Solar no primeiro quadrante, associado a seus outros parâmetros da célula solar.



Fonte: (REZENDE, 2004), figura adaptada.

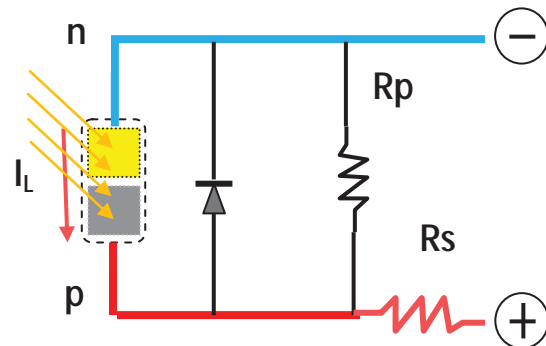
Uma célula solar real se representa por um circuito elétrico tal como é mostrada na Fig.8 (SAETRE; MIDTGARD et al., 2011). Resolvendo este circuito elétrico temos a expressão para a variação de corrente, tendo em conta a

resistência em série (R_s), a resistência em paralelo (R_p) e tensão aplicada (V) nos eletrodos da célula solar, ou seja (EL-ADAWI; AL-ADAWI; AL-NUAIM, 2001):

$$I = I_L - I_s \left[e^{\frac{q[V + IR_s]}{AKT}} - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_p} \quad (17)$$

Onde “A” é o fator de qualidade do fotodiodo, para fotodiodo ideal $A=1$.

Fig. 8. Representação do circuito elétrico interno de uma célula Solar, figura redesenhada.



Fonte: (SAETRE; MIDTGARD et al., 2011), figura adaptada.

O significado físico de resistência em paralelo (R_p) está associado ao curto circuito que se pode gerar na zona de depleção ou na fronteira CdS-TCO. A fuga de corrente através da junção p-n pode ser devido a imperfeições na junção, pois o CdS pode estar em curto, não ser uniforme ou pela borda desta camada há uma fuga de corrente no sentido contrario. Idealmente esta resistência deve ter um valor alto ou tender ao infinito.

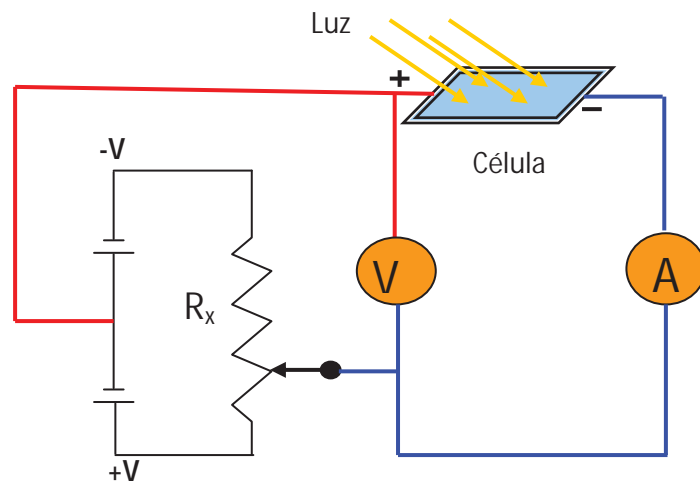
O significado físico de resistência em série (R_s) está associado à resistência das camadas colocados em serie, à que podem estar contribuindo varias regiões da célula, entre elas a camada CdTe que tem alta resistência devido a sua natureza e por alta concentração de defeitos que se forma no momento de deposição (ALRASHIDI; ALHAJRI et al., 2011), além da resistência que é gerada entre o contato metálico e camada CdTe pelo efeito Schottky (SHALIMOVA, 1975). Idealmente esta resistência deve tender a zero, para que a célula tenha alta corrente.

As resistências em série e em paralelo podem ser estimadas a partir da equação (17) utilizando as seguintes relações:

$$R_p = \left[\frac{\partial I}{\partial V} \Big|_{V=0} \right]^{-1} \text{ e } R_s = \left[\frac{\partial I}{\partial V} \Big|_{I=0} \right]^{-1} \quad (18)$$

Um circuito comum desenhado para obter a curva I-V de uma celular solar está ilustrado na Fig. 9. Segundo este circuito, a tensão é variada de - V até + V, usando um potenciômetro. O circuito permite obter o valor da tensão aplicada na célula e a corrente que circula a través dela.

Fig. 9- Esquema de um circuito experimental para obtenção de Curva I-V.



Fonte: (FALCÃO, 2005), figura adaptada.

3. MÉTODOS E MATERIAIS

Nesta parte do trabalho são descritos os procedimentos realizados e os materiais utilizados, assim como os detalhes de construção de aparelhos desde a implementação do controle automático do Sistema Spray até construção de um sistema de sublimação de cerâmica para deposição dos filmes finos de CdTe e a montagem da célula solar.

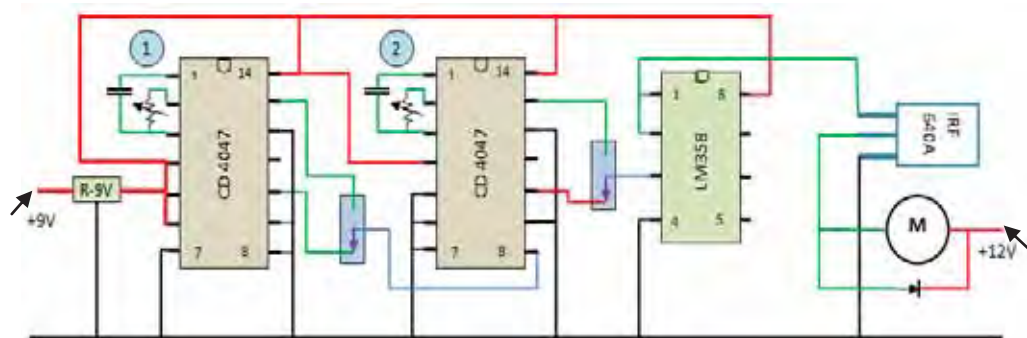
3.1 Implementação do controle automático do Sistema de Spray.

Um sistema de Spray automático para deposição do eletrodo condutor transparente garante deposições uniformes e de espessuras controláveis do filme e mais ainda reproduzíveis. Evita contaminação de pessoal com elementos tóxicos envolvidos neste processo, trabalhando automaticamente. Portanto esta foi a necessidade para implementar o controle automático do Sistema de Spray já existente. Para desenvolver a pesquisa sobre a fabricação de células solares baseados em CdS e CdTe, requerem-se tomar cuidado especial pela toxicidade e agressividade de Cd e Te para a saúde e a Natureza (ver: MSDS, ICSC 0404).

Para implementar o controle automático do sistema spray se elaborou o circuito ilustrado na **Fig.10**, utilizando dois circuitos integrados CD 4047, outro LM 358 que trabalha na etapa amplificadora com um mosfet IRF640A. O circuito consiste em duas fontes de alimentação, 9V dc para alimentar o gerador de pulsos, o outro de 12V dc de 2 ampères para acionar a válvula eletromecânica; duas etapas de geração de pulsos quadrados e uma etapa de acionamento da válvula. O primeiro circuito integrado CD 4047 trabalhando na configuração “astável” define o intervalo de cada jato (spray) em intervalos de 1min, utilizando a frequência f_1 . O outro circuito integrado CD 4047 trabalhando na configuração “monoestável” define o tempo de descarga (tempo de deposição ajustável) que trabalha com a frequência f_2 . O pulso do mono estável é introduzido no amplificador operacional LM358 que trabalha como seguidor de tensão. A saída é conectada na comporta (“gate”) do mosfet que, por sua vez, aciona a bobina da válvula eletromagnética deixando livre a passagem do líquido da solução precursora do spray. As frequências f_1 e f_2 são dadas por:

$$f_1 = \frac{1}{0,698C_{x1}R_{x1}}, f_2 = \frac{1}{2,5C_{x2}R_{x2}}$$

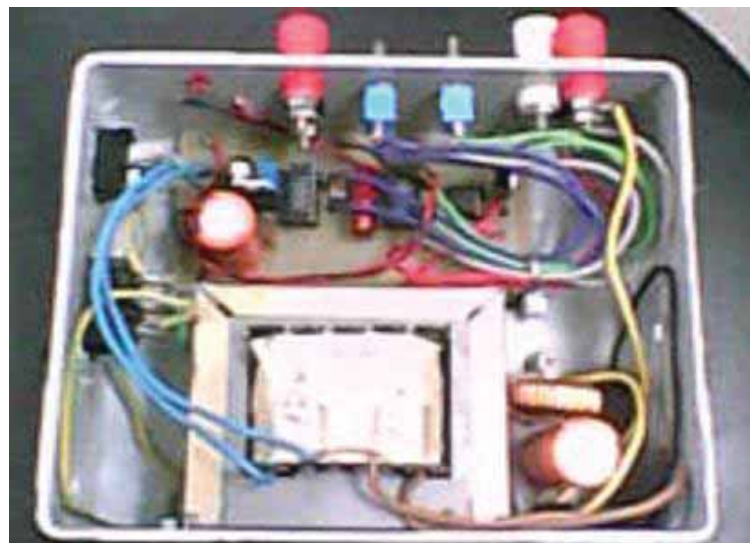
Fig. 10- Circuito de controle automático de Spray ajustável, elaborado usando datasheet do circuito CD 4047.



Fonte: CD4047 datasheet, circuito desenhado pelo autor.

Depois da montagem, o aparelho do controle automático do sistema spray, teve o aspecto da forma mostrado pela figura **Fig. 11**.

Fig. 11- Controlador automático de Spray ajustável, montado pelo autor no laboratório GDAM/UNESP- Ilha Solteira -2011.

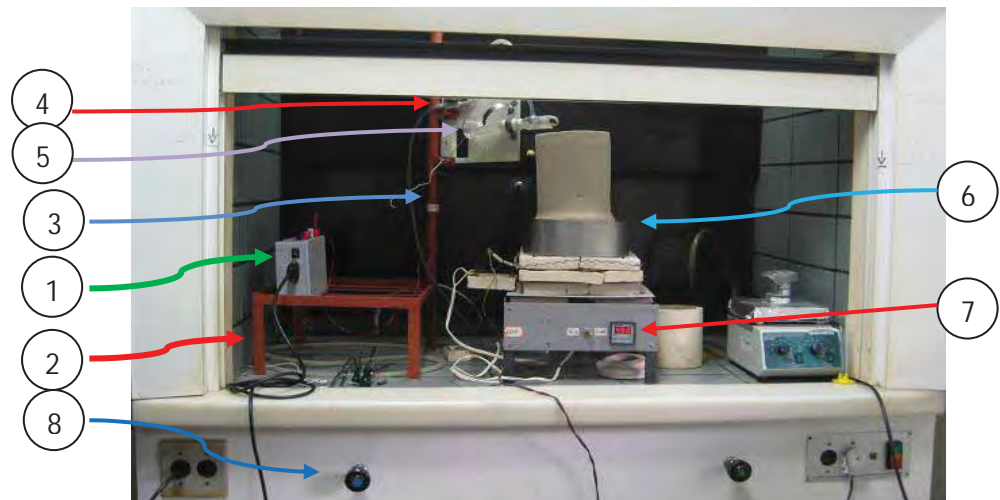


Fonte: (MORALES, 2011)

Para obter o sistema completo de spray tal como mostrado na **Fig. 12**, foi necessário montar o controlador (1) sobre uma estrutura (2) com suporte para cima (3), onde foi colocado a válvula eletromecânica (4) e o bico do spray (5); todos ao lado de um forno (6) que serve para aquecer o substrato. O forno tem um controlador de temperatura (7) incorporado. O sistema spray tem um reservatório de vidro com capacidade de 100 ml de solução, que está submetido a uma pressão de

ar comprimido (8) incorporado na capela, que permite a saída do spray regulável. A saída do spray é controlada pela válvula eletromecânica. Esta válvula é aberta e fechada pelo controlador programado para deixar a saída do spray por 2 segundos em intervalos de um minuto. Duração e período do spray são ajustáveis pelos potenciômetros do circuito controlador.

Fig. 12- Sistema completo de Spray Automático utilizado para deposição de óxido condutor transparente sobre vidro. Sistema montado no laboratório GDAM/ UNESP-Ilha Solteira.



Fonte: (MORALES, 2011).

3.2 Preparação do eletrodo condutor transparente ($\text{SnO}_2\text{:F}$).

O eletrodo condutor transparente foi preparado utilizando dióxido de estanho dopado com flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$) usando as concentrações de 0,6 mol/L de dióxido de estanho hidratado $\text{SnO}_2(2\text{H}_2\text{O})$ e 0,21 mol/L de fluoreto de amônio NH_4F .

Procedimento para o preparo da solução:

- Em 8ml de ácido clorídrico(HCl) foram dissolvidas 13,55 gramas de $\text{SnO}_2(2\text{H}_2\text{O})$, agitando moderadamente a 90°C durante uma hora e depois colocado em repouso.
- Em 8 ml de ácido clorídrico foram dissolvidos 0,776 gramas de fluoreto de amônio (NH_4F) a 90°C durante 30 minutos e deixado repousar.
- Ambas as soluções foram misturadas agitando moderadamente durante duas horas a 30°C e finalmente se agregou etanol nesta mistura, até que

a solução total seja 100ml, mantendo em agitação mais uma hora e deixado repousar por 24 horas.

A fabricação do filme condutor transparente ($\text{SnO}_2:\text{F}$) foi realizado pelo Método de spray a uma temperatura de 450°C , cada spray foi de 2 s a intervalos de 1min desde a uma altura de 30 cm, dentro de uma capela com exaustor em ambiente de atmosfera livre. 60 ml da solução (40 ml de solução precursora $\text{SnO}_2:\text{F}$ + 20 ml de etanol) foram depositados sobre três vidros soda lime (lâmina para microscopia comum) colocados no forno aquecido a 450°C . Como resultados foram obtidos filmes transparentes, como mostradas na **Fig.13**, com resistência de folha de 10 a $50 \Omega/\text{cm}^2$ e espessuras de 0.9 a $1.8 \mu\text{m}$. Para chegar a este resultado se partiu do dado de temperatura de deposição por spray que indica a literatura entre 500 e 550°C (HEE, 2003); em nosso caso, foram variados: a temperatura de 350 a 560°C , altura de spray de 20 a 40 cm, a solução de 20 a 60 ml, período de spray e tempo de descarga do jato. Depois de um trabalho de um pouco mais de três meses, sem parar nem domingo nem férias, chegou-se ao resultado acima indicado.

Fig. 13- Nesta figura estão sendo mostrados três filmes de óxido condutor transparente ($\text{SnO}_2:\text{F}$), depositados sobre vidro soda lime de microscopia pelo método de Spray a 450°C .



Fonte: (MORALES, 2011).

3.3 Fabricação do Filme Semicondutor de CdS por CBD.

A camada de CdS foi fabricado pelo método de Deposição de Banho Químico, CBD (*chemical bath deposition*). A solução foi preparada utilizando 26,5 g de acetato de cádmio [$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$], 3,5 g de hidróxido de amônio (NH_4OH), 7,5 g

de Tiouréia [$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$] e 15 g de Trietanolanina [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$]. Cada componente foi dissolvido em 100 ml de água e, portanto foram obtidas 4 soluções diferentes.

Posteriormente, para cada processo de deposição por banho químico, foi utilizado 10 ml de hidróxido de amônio, 2,5 ml de acetato de cádmio, 1,25 ml de Trietanolanina em 33,75 ml de água deionizada, aquecendo a 70°C o conjunto, sob agitação moderada. A seguir se adicionou 2,5 ml de Tiouréia que dá início a reação. O pH desta mistura foi 10, a coloração torna-se laranja lentamente. Após 50 minutos o sistema foi desligado. Os substratos foram retirados depois de um repouso adicional de pelo menos 30min e lavados com água (JUNFENG, 2010).

O processo CBD foi realizada utilizando dois Beckers de 50 ml e 100 ml, colocados um dentro de outro, como mostra a Fig. 14. O Becker de 50 ml tinha a tampa com suporte para fixar verticalmente os substratos, uma entrada para medir pH e temperatura.

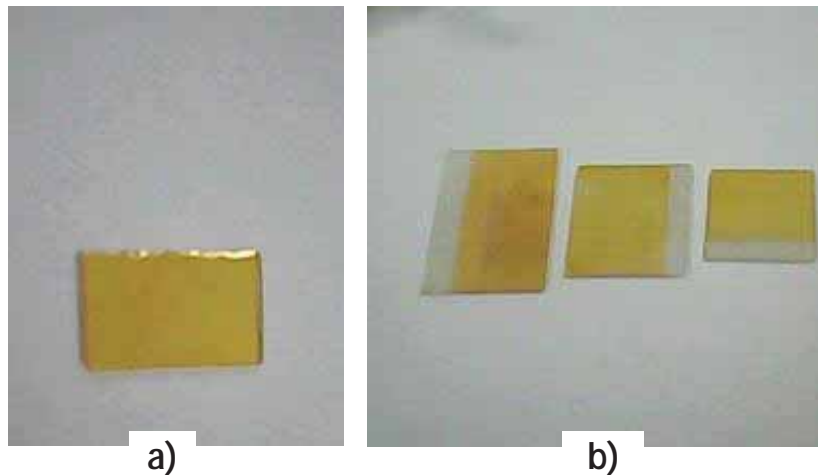
Fig. 14- Ilustra o reator para deposição de CdS por Banho Químico e coloração típica da solução quando é formado moléculas de CdS e reação terminada.



Fonte: (MORALES, 2011).

Como resultado foram obtidos filmes finos uniformes de CdS com espessuras de 100nm – 400nm. A Fig.15a mostra um filme depositado sobre vidro, Fig.15b mostra três filmes depositados sobre o óxido condutor transparente $\text{SnO}_2:\text{F}$ para fins de estudo. Posteriormente, estes filmes foram tratados termicamente a 300°C para a deposição da seguinte camada de CdTe.

Fig. 15- a) Filme fino CdS puro depositado sobre vidro, b) Filmes finos de CdS depositado sobre substrato (SnO₂:F/vidro).



Fonte: (MORALES, 2011).

3.4 Implementação de um sistema de Sublimação em espaço fechado (CSS) utilizando cerâmica.

Para construir um sistema de sublimação para deposição da camada de CdTe da célula solar CdS/CdTe é fundamental conhecer o princípio, condições e características de funcionamento deste sistema CSS, igualmente as condições de sublimação de CdTe (PINHEIRO, 2010). A característica principal deste sistema de deposição de filmes finos é sua pequena distância de separação entre fonte de material de sublimação e substrato; o gradiente de temperatura entre eles deve ser $\Delta T > 60^\circ\text{C}$, a temperatura de deposição de CdTe (maior a 500°C) e o processo de sublimação deve ser realizado em vácuo, porque Cd e Te oxidam facilmente na atmosfera livre e são materiais tóxicos e cancerígenos. O fundamento deste método é quebrar as moléculas de CdTe no seus componentes Cd e Te por efeito de Temperatura para formar partículas de gás, os que se difundiram por gradiente de temperatura estabelecido no sistema CSS para se condensar sobre o substrato que se encontra a uma temperatura menor. Este processo é possível graças à reversibilidade de CdTe para reagir depois de ser quebrada a ligação.

Tendo em vista estas condições e características, acima destacadas, foi desenhado e montado o sistema CSS utilizando cerâmica. O subsistema aquecedor é um forno cilíndrico de cerâmica com 5.5 cm de diâmetro, 8 cm de altura, aquecido por uma resistência elétrica de 10 Ω colocado no extremo superior maciço do cilindro

(o outro extremo inferior do cilindro foi buraco para ser fixado no disco de alumínio). Este sistema de aquecimento foi elaborado tendo em conta o fluxo de calor e gradiente de temperatura gerado no ambiente quente e fechado; pelo que foi esculpido uma plataforma circular 0,5 mm abaixo do nível superior do cilindro e fazer uma distribuição adequada das espiras da resistência elétrica tal como mostra a **Fig.16a**. O sistema aquecedor foi testado para saber a máxima temperatura que pode atingir e a máxima intensidade de corrente com que este pode trabalhar. A **Fig.16b** mostra os momentos em que esses dados foram determinados; temperatura: 920 °C e corrente: 6 A.

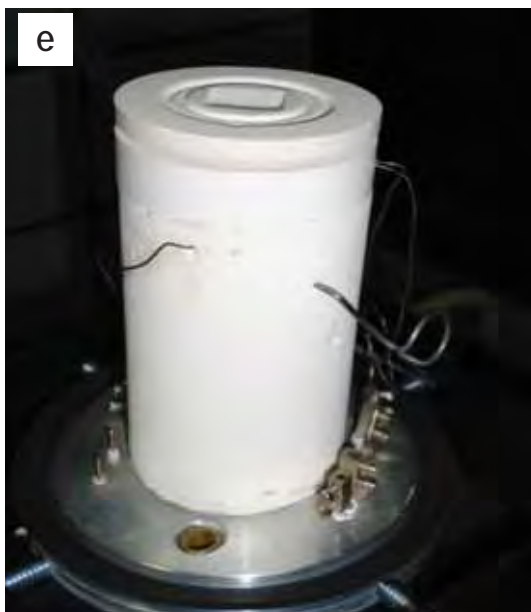
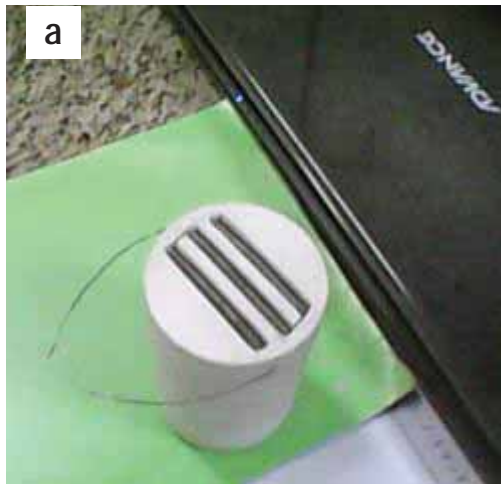
Fig.16c mostra o porta amostra -CdTe, que foi numa peça de cerâmica circular maciça de 5,5cm diâmetro e 1,0 cm de altura; numa das faces foi esculpida uma cavidade retangular de 1,4cmx1,5cmx0,15cm para colocar a amostra de CdTe. Na outra face foi esculpida uma cavidade circular de 4 cm de diâmetro e 0,5cm de profundidade para otimizar energia e fluxo de calor para porta amostra. Para controle de temperatura foi colocado um termopar fazendo buraco no porta amostra até seu centro.

Igualmente, o porta substrato, mostrado na mesma **Fig.16c**, também foi esculpido, em cerâmica a partir de um cilindro circular maciço de 5,5cm de diâmetro e 0,7cm de altura. Numa das faces foi esculpido um rebaixo, deixando o centro plano para contato com o substrato; na outra face foi esculpido um tronco de cone para dar a direção do fluxo de calor.

Estes três componentes do forno do sistema CSS, esculpidos em cerâmica pelo autor, foram encaixados e montados sobre um disco de alumínio especialmente construído para este fim. Este disco de alumínio mostrado na **Fig.16d**, tem saídas para fazer vácuo, entrada e saída de gás, conectores para entrada de fonte elétrica e conectores para termopares.

O disco de alumínio é fixado sobre uma plataforma metálica mediante quatro parafusos como mostra a **Fig.16e**. Por cima deste disco foi colocado um recipiente de vidro com boca larga e polido, perfeitamente encaixado no disco que permite fazer o vácuo; por baixo deste disco foi conectada a fonte de corrente, mangueira para fazer vácuo.

Fig. 16- Fotografia dos componentes do Sistema CSS. **a)** subsistema aquecedor de cerâmica com resistência de 10Ω , **b)** subsistema aquecedor em processo de teste, **c)** Porta fonte e porta substrato feito de cerâmica para o sistema CSS e **d)** Disco de alumínio antes de ser montado no sistema CSS, **e)** O forno do sistema de deposição CSS para CdTe de cerâmica.



Fonte: (MORALES, 2011).

O sistema CSS de cerâmica foi finalizado, tal como é mostrada na **Fig.17** pela incorporação de Bomba de vácuo equipado com medidor de vácuo, amperímetro, medidores de temperatura, Variac, entre outros.

A temperatura da fonte de material de CdTe é controlada pela variação de corrente usando um variador de tensão (Variac). A temperatura de trabalho deste sistema é de 25°C até 920°C. A diferença de temperatura entre a fonte e substrato foi estabelecido entre 80°C e 120°C devido ao formato e massa dos componentes de cerâmica.

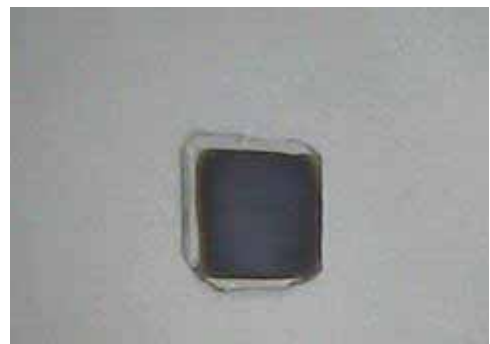
Fig. 17- Sistema CSS de cerâmica para deposição do filme fino semiconductor de CdTe, montado no laboratório GDAM/UNESP - Ilha Solteira.



Fonte: (MORALES, 2011)

Depois de completado a montagem do sistema CSS, foi realizado um teste com a deposição do filme fino semiconductor de CdTe para conferir as condições de operação deste sistema e saber a qualidade do produto resultado. Um primeiro resultado do filme fino obtido é mostrado na Fig.17. Este filme foi caracterizado posteriormente.

Fig. 18- Filme fino de CdTe puro depositado sobre vidro, com o sistema CSS fabricado no laboratório GDAM.

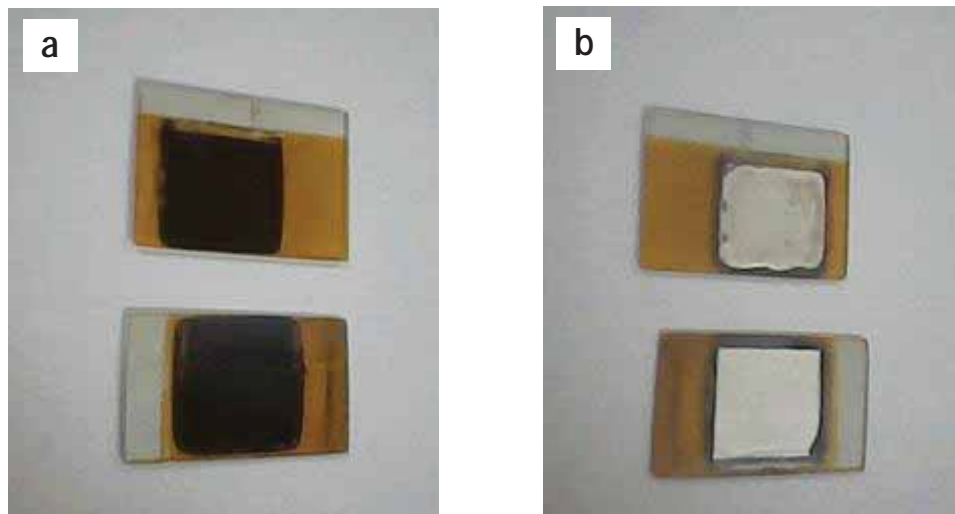


Fonte: (MORALES, 2011)

3.5 Deposição do filme semicondutor CdTe por CSS.

O telureto de cádmio em pó, utilizado foi marca ALDRICH -Canadá. Este pó foi previamente moído em almofariz (morteiro de Ágata) para diminuir o tamanho de grãos e depois 0,20 g de CdTe foi inserido no porta amostra, espalhando uniformemente (FALCÃO, 2005; PINHEIRO, 2006) e em seguida foi colocado em porta substrato o conjunto CdS/SnO₂:F/vidro. O sistema foi aquecido com 3,6 A de corrente-AC até 520°C durante 15 minutos e mantido nessa temperatura durante 5 minutos, a uma pressão de 300 mtorr (4×10^{-1} m Bar), finalmente é desligado o forno do sistema CSS para seu resfriamento. Os filmes obtidos foram estimados com espessuras de 1µm a 3µm. A estrutura CdTe/CdS/SnO₂:F/vidro está ilustrado na figura **Fig. 19a**.

Fig. 19- a) Célula solar CdS/CdTe sem contato traseiro. b) Célula solar CdS/CdTe com contato traseiro de prata.



Fonte: (MORALES, 2011)

3.6 Tratamento com dicloreto de cádmio (CdCl₂).

Sobre a camada CdTe foi colocado gotas de dicloreto de cádmio saturado em etanol, aquecido a 80° C por 15 minutos para o secagem em atmosfera de ambiente, dentro da capela; depois a amostra foi colocado no sistema CSS para seu tratamento a 400° C por 15 minutos (ARTURO, 2006).

3.7 Preparação do contato metálico traseiro.

Foram testados quatro tipos de eletrodos: a) O primeiro tipo foi tinta de prata, foi espalhada uniformemente sobre a camada CdTe sem exceder a sua área e posto a secar durante uma hora a temperatura de ambiente, b) O segundo tipo foi de alumínio, depositado por evaporação; para tal efeito foi elaborado uma máscara para esta célula, deixando livre uma área de deposição, c) Terceiro tipo foi de ouro, que foi depositada pela técnica de “sputtering”; igualmente foi preparada uma máscara para a célula que deixando livre uma área deposição, colocado no aparelho e controlado os parâmetros de deposição, d) O quarto tipo de eletrodo foi de grafite e prata, colocadas em camadas: a primeira camada foi de grafite seguida por outra camada de tinta de prata. Os resultados de fabricação de eletrodos metálicos traseiros são ilustrados pela Fig.19b. Depois de testar, como ilustrado na Fig. 20, os eletrodos de alumínio e ouro foram descartados porque as células não apresentaram diferenças de potencial maior que zero, entre seus eletrodos. Em outras palavras apresentaram diferença de potencial: zero volt.



Fig. 20- Teste ligeiro de ddp da célula solar CdS/CdTe fabricado em GDAM/UNESP-Ilha Solteira

Fonte: (MORALES, 2011).

3.8 Montagem da Célula Solar CdS/CdTe.

A Célula solar construída neste trabalho foi de seguinte maneira: a) **Fase 1:** deposição do eletrodo condutor transparente de SnO₂:F pelo método de spray, visando uma resistência de folha o menor possível e obtivemos filmes com resistência de folha entre 10 e 20 Ω/cm²; b) **Fase 2:** foi a deposição do filme fino de Sulfeto de cádmio (CdS) pelo método de deposição por banho químico, que foi muito adequado pela uniformidade do filme e incorporação natural de oxigênio que torna o CdS como semiconductor tipo **n**. A espessura do filme CdS foi estimado em 100nm; c) **Fase 3:** deposição do filme fino de Telureto de Cádmio (CdTe) pelo método de sublimação no espaço fechado (CSS) que torna levemente em semiconductor do tipo **p** pela incorporação de oxigênio, mas quando foi tratado com dicloreto de cádmio melhorou o comportamento do tipo **p** de CdTe e d) **fase 4:** consistiu na deposição do contato metálico traseiro, tentando obter um contato ôhmico para CdTe, em que foram testados quatro tipos de eletrodos descritos no item 3.7.

3.9 Medidas experimentais realizadas.

Para caracterização estrutural das camadas de célula solar CdS/CdTe foram utilizados um Difratorômetro de raios-X Shimatzu XRD-6000 com radiação K α de cobre $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ com filtro de Níquel. A caracterização óptica foi realizada em um Espectrômetro Uv-Vis CARY 50 CONC fabricado pela Varian. Para caracterização elétrica foi utilizado o método de quatro pontas e por fim para obter os parâmetros da Célula foi elaborada a curva I-V.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

Neste item são apresentados e discutidos os resultados da cada etapa de fabricação de célula solar CdS/CdTe, com alguns detalhes de como foram obtidos.

4.1. Medida com Método de quatro pontas e dois eletrodos paralelos.

A resistência de folha do filme de SnO₂:F, foi medido pelo método de dois eletrodos paralelos e o método de quatro pontas.

4.1.1. O método de dois eletrodos paralelos.

Definição de resistência elétrica: $R = \rho \frac{L}{A}$ em que L é o comprimento e “ A ”

área de seção transversal do material (PIÓRISHKIN; RÓDINA, 1986). Aplicada para um filme retangular de comprimento L , largura w e espessura t , resulta:

$R = \frac{\rho L}{t w} = R_s \frac{L}{w}$, em que ρ e R_s são resistividade e resistência elétrica de folha do

filme, respectivamente. Se o comprimento dos eletrodos é igual a w então a resistência elétrica R_w do filme entre as duas barras paralelas depende linearmente

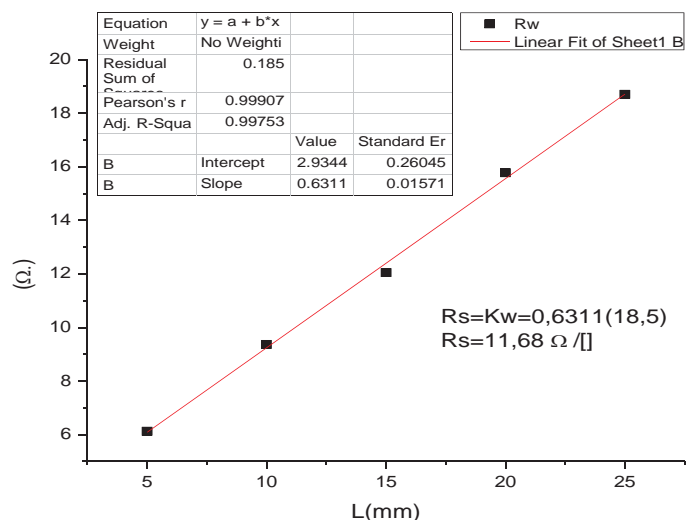
da distância entre eles (l), $0 \leq l \leq L$: $R_w = \frac{R_s}{w} l$. Onde R_s é a resistência elétrica que

nos interessa calcular.

Os dados experimentais de R_w foram obtidos em função de l e ajustado a uma linha reta utilizando “OriginPro 8.5”, este resultado está ilustrado na **Fig. 21**. O coeficiente angular (K) da linha reta calculado foi igualado a R_s/w e foi calculado R_s :

$$R_s = Kw = [0,631\Omega / mm](18,5mm) = 11,68\Omega / \square$$

Fig. 21- Resistência por unidade de comprimento, utilizado para de determinação da resistência de folha do filme SnO₂:F.



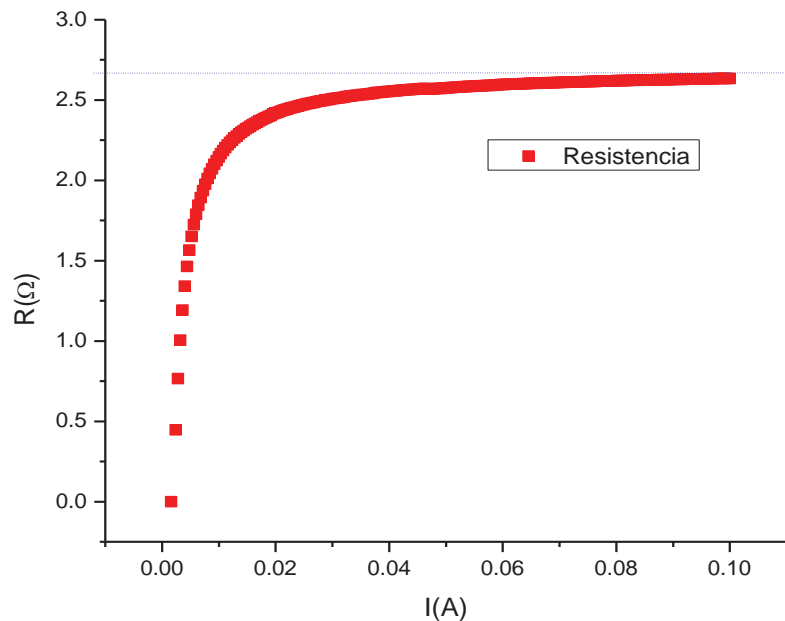
Fonte: (MORALES, 2011).

4.1.2. Método de quatro pontas

Utilizando o método de quatro pontas, se calculou $R=2,6 \Omega$ a partir do gráfico mostrado na **Fig. 22**. Este valor é obtido na região da curva onde a resistência se torna constante. Para calcular a resistência de folha se utilizou a fórmula $R_s = \frac{\pi}{\ln 2} R$ (SOUSA, 2010):

$$R_s = 4,532(2,6\Omega) = 11,78 \Omega/\square.$$

Fig. 22- Variação de resistência de $\text{SnO}_2:\text{F}$ como função de corrente DC, determinado por o método de quatro pontas.



Fonte: (MORALES, 2011).

Os resultados obtidos pelo método de dois eletrodos paralelos ($11,68 \Omega/\square$) e pelo método de quatro pontas ($11,7 \Omega/\square$) concordam muito bem, confirmando que a resistência de folha do óxido condutor transparente $\text{SnO}_2:\text{F}$ utilizado neste trabalho é $11,7 \Omega/\square$. Este valor está próximo do valor esperado ($10,0 \Omega/\square$), portanto a possibilidade de coletar elétrons pelo eletrodo transparente na célula solar montado está dada.

No método de quatro pontas, para filmes finos ($t \ll w$), a resistividade é dada pela relação:

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \left(\frac{V}{I} \right) \quad (19)$$

Na equação (19), I é a corrente DC aplicada nos eletrodos centrais e V a tensão medida nos eletrodos extremos (OKA, 2000). Para estimar este valor é necessário saber a espessura do filme.

4.2. Estimativa da espessura e índice de Refração do filme fino SnO₂:F.

Neste trabalho o índice da refração do ar é considerado: $n_0=1$. O índice de refração da lâmina de microscopia comum (Soda lime) varia segundo o comprimento de onda como ilustra a tabela 1. Estes cálculos foram realizados utilizando o seu espectro de transmissão (T) do vidro mostrado na Fig.31 e usando a equação

$$T = \frac{2n_1}{1+n_1^2} \text{ onde } n_1 \text{ é o índice de refração do vidro (AY; TULUNAY, 2001).}$$

Tabela 1- Índice de refração de vidro soda lime, em função de comprimento de onda.

λ (nm)	n_1
520	1,430
657	1,488
669	1,498
680	1,510
816	1,670

Fonte: (MORALES, 2011).

Tendo em conta que a célula CdS/CdTe vai trabalhar na faixa de 530nm a 800nm, segundo a Fig.33, é sensato considerar o valor médio $n_1= 1,519 \cong 1,52$ do índice de refração do vidro soda lime para este intervalo.

Para calcular o índice de refração (n) do filme oxido condutor (SnO₂:F) foi utilizada a fórmula:

$$n = [N + (N^2 - n_0^2 n_1^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (20)$$

onde $N = \frac{n_0^2 + n_1^2}{2} + 2n_0 n_1 \frac{T_M - T_m}{T_M T_m}$, T_M e T_m são valores que são obtidos do gráfico do

espectro de transmissão tal com mostra a **Fig.23**, para um mesmo valor de λ .

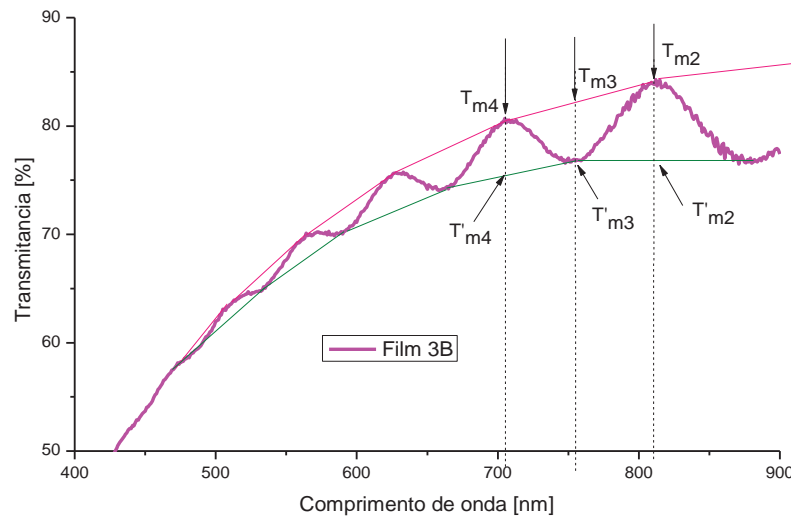
Para calcular a espessura (t) se utilizou a fórmula:

$$t = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2[n(\lambda_2)\lambda_1 - n(\lambda_1)\lambda_2]}, \quad \lambda_1 > \lambda_2 \quad (21)$$

Onde λ_1 e λ_2 são comprimentos de onda que corresponde a dois máximos ou mínimos consecutivos no espectro de Transmitância (MANIFACIER; GASLOT et al.,

1976). Tomando os dados do espectro mostrado na **Fig. 23** e utilizando as equações (20) e (21) obteve-se os resultados mostrados na **Tabela 2**.

Fig. 23- Espectro de transmissão do filme SnO₂:F utilizado para calcular o seu índice de refração n .



Fonte: (MORALES, 2011).

Tabela 2- Índice de refração (n) e espessura (t) do filme SnO₂:F calculado por método de franjas.

Nº	λ (nm) $\pm 0,01$	T_m	T_M	n $\pm 0,01$	t (μm) $\pm 0,01$
1	812,875	76,96	83,94	1,5238	1,800
2	752,511	76,81	82,16	1,5229	1,850
3	707,543	75,46	80,37	1,5228	1,871
4	661,5974	74,13	77,84	1,5222	1,803
5	628,3603	72,19	75,63	1,5214	1,772
6	589,0135	70,12	72,19	1,5208	-
7	565,4299	67,90	68,98	-	-
média	-	-	-	1,52\pm0,01	1,81\pm0,01

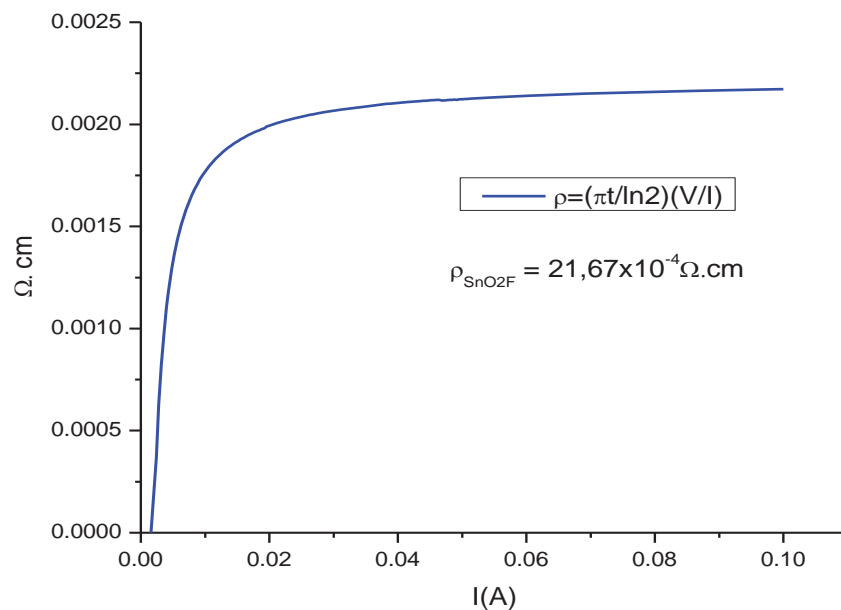
Fonte: (MORALES, 2011).

A Tabela 2 ilustra índice de refração e espessura de (SnO₂:F); observa-se que a espessura deste filme condutor transparente, depositado neste trabalho não é uniforme, mas o seu índice de refração resulta constante; pelo que fazendo a média, temos o índice de refração $n = 1,5224$ e espessura $t = 1,8\mu m$ para SnO₂:F. Este valor

de espessura é maior do esperado ($0,2\mu\text{m} - 0,6\mu\text{m}$). Conseqüentemente, esta espessura maior, vai diminuir a Transmitância do eletrodo transparente, causando uma eficiência menor da célula montada.

Combinando o valor da espessura: $t = 1,819 \mu\text{m}$ com os valores da resistência obtidos pelo método de quatro pontas (V/I) e utilizando a fórmula (19), foi determinada a resistividade, tendo como resultado uma curva ilustrado na **Fig. 24**. Esta curva mostra que a resistividade de $\text{SnO}_2\text{:F}$ tende ao valor de $21,67 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ que concorda com os valores da literatura. Este valor estaria indicando que o material $\text{SnO}_2\text{:F}$ é quase condutor e adequado para ser usado como material condutor transparente. O valor da resistividade deste material depende da técnica de deposição, das condições e dos parâmetros controlados no processo de deposição. Outro processo pode dar um valor um pouco diferente.

Fig. 24- Curva de Resistividade de $\text{SnO}_2\text{:F}$ depositado pelo método do Spray e determinado pelo método de quatro pontas.



Fonte: (MORALES, 2011).

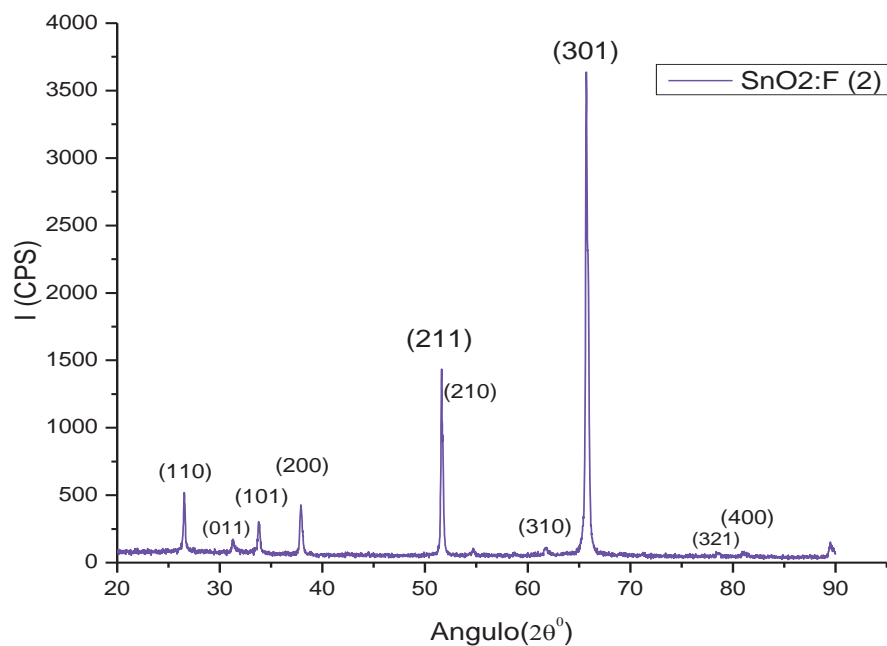
4.3. Medidas de difração de raios X.

4.3.1. Difração de raios -X de $\text{SnO}_2\text{:F}$

O difratograma de raios-X do eletrodo transparente $\text{SnO}_2\text{:F}$, depositado por Spray a 450°C , está ilustrado na Fig.25. As posições dos picos apresentados por este material concordam com os de padrões de difração de óxido de estanho da literatura e que apresenta estrutura da rede tetragonal. O nível de dopagem com F provavelmente não modificou a estrutura cristalina, porque não são observados picos distintos ao padrão de difração de SnO_2 .

Segundo a Fig. 25, a maior intensidade corresponde aos picos (301) e (211) indicando o melhor arranjo e orientação de planos dos cristalitos nessas direções. No caso particular, pode-se atribuir que a maior intensidade do pico em (301) é devido, provavelmente, a dopagem do óxido de estanho com flúor como pode-se entender do padrão PDF 18-1387 de Tin Oxide Fluoride de "X Pert High Score". Mas o pico (211) é devido à alta temperatura de deposição, porque este pico é menor quando é depositado entre 300°C e 400°C tal como pode ser conferido no padrão PDF 77-0452, 46-1088 do equipamento de raios X.

Fig. 25- DRX de $\text{SnO}_2\text{:F}$ depositado sobre o vidro soda lime (lâmina de microscopia).



Fonte: (MORALES, 2011).

Utilizando a fórmula de Scherrer (RAMÓN, 2007) foram determinados os tamanhos médios dos cristalitos, mostrados na seguinte tabela 3.

Tabela 3- Tamanho médio dos cristalitos de SnO₂:F.

Posição do pico 2 θ (°)	Largura a meia altura do pico (FWHM)	Tamanho cristalito τ (nm) $\pm 1,0$
26,55	0,0720	113,3
26,62	0,0787	103,7
31,28	0,1568	52,60
33,83	0,1968	42,18
37,92	0,1574	53,36
51,61	0,1200	73,53
51,76	0,0960	91,97
54,65	0,5760	15,52
61,73	0,5760	16,06
65,73	0,1200	78,81
65,89	0,1200	78,88
78,55	0,5760	17,81
81,10	0,1520	68,77
89,50	0,2400	46,60

Fonte: (MORALES, 2011).

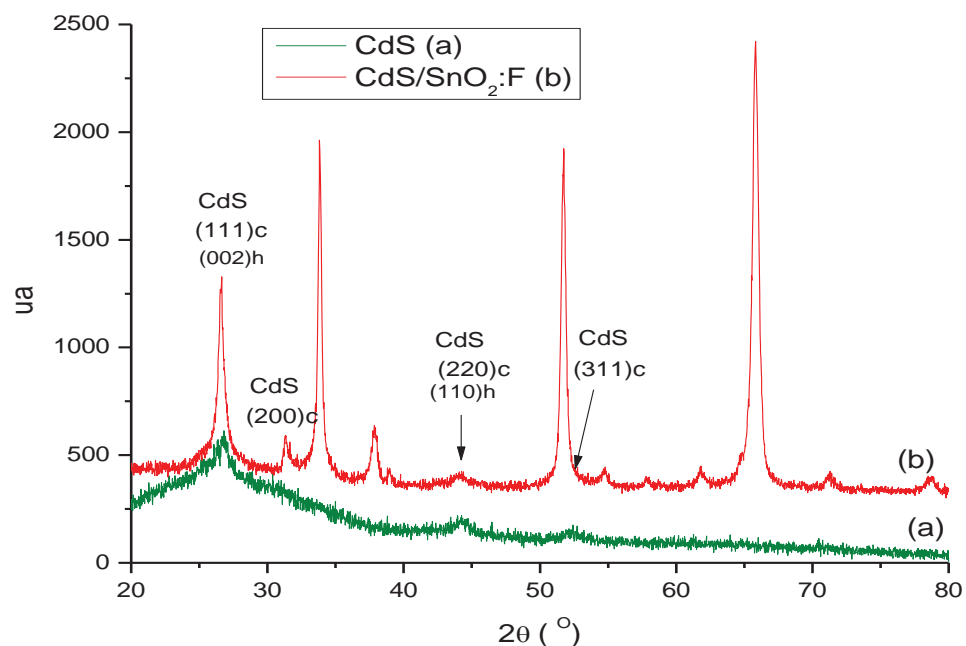
Os diferentes tamanhos dos cristalitos mostrados na tabela 3 para SnO₂:F indicam que o óxido de estanho é um material policristalino; os seus cristalitos apresentam planos de área diferentes para orientações diferentes, pelo que temos tamanhos médios dos cristalitos diferentes em picos diferentes. No entanto, que a estrutura da cela unitária tem igual tamanho para todos os picos, os parâmetros de rede são constantes em todo o material. Nesta tabela foi confirmada também que quanto menor seja a largura a meia altura do pico (FWHM), os cristalitos têm maior tamanho.

4.3.2. Difração de raios-X de CdS

Os difratogramas de raios-X de Sulfeto de Cádmiu puro CdS (a) e de Sulfeto de Cádmiu depositado sobre óxido condutor CdS/SnO₂:F/Vidro (b), estão mostrados na Fig. 26. Estas camadas foram depositadas por banho Químico (CBD) tal como

foram detalhadas anteriormente na secção 3.3. O difratograma de RX de CdS(a) mostrado na Fig. 26, só apresenta três picos notáveis na posições indicadas na tabela 4, que concorda com a literatura(CHUN; JUNG et al., 2011) e os padrões PDF 01-0647 e 02-0454 de “X Pert High Score” que são de estrutura cristalina cúbica. A largura a meia altura dos picos está relacionado com o tamanho dos seus cristalitos segundo a fórmula de Scherrer, pelo que o CdS puro depositado por banho químico apresenta tamanho de seus cristalitos pequenos como mostra a tabela 4, provavelmente não alcançaram maior ordenamento ou crescimento pela baixa temperatura utilizada em processo de banho químico que foi de 70° C. O CdS depositado sobre o óxido condutor (b), é fortemente influenciado por este material, apresentando picos nas mesmas posições que o óxido de estanho, provavelmente pela afinidade estrutural e química destes materiais, como consequência temos uma maior aderência entre eles. O CdS sempre apresenta uma mistura de estrutura cúbica e hexagonal nas posições 26,7° e 44,2° que são revelados a altas temperaturas pela mudança de fase de CdS por estabilidade termodinâmica, este caso foi amplamente estudado por Chun e outros, 2011.

Fig. 26- a) Padrão de DRX de CdS e b) Padrão de DRX de CdS/SnO₂:F/vidro.



Fonte: (MORALES, 2011).

Também podemos ver que o difratograma de CdS depositado sobre o substrato SnO₂:F/vidro apresenta picos mais definidos como mostra a Fig.26b e tem tamanho do seus cristalitos pouco maiores, ilustrados na Tabela 5 em relação com a Tabela 4. Este espectro mostra também a aparição de novos picos em 58° e 72°, provavelmente pela formação de picos de fase hexagonal segundo indica o padrão PDF 41-1049 no processo de deposição por banho químico. Os picos que aparecem nas posições 38° e 55° coincide com os picos de CdO segundo PDF 75-1529, provavelmente esta é uma das razões que torna o CdS semiconductor do tipo **n**. Finalmente, pode-se observar o desaparecimento do pico em 71° provavelmente por reação química de alguma molécula. Por fim, se observa pequenas variações nas posições dos picos tal como ilustra a Tabela 5 respeito à Tabela 4, este é devido ao efeito da temperatura e também provavelmente pelas ligações químicas na interface CdS/SnO₂:F, que cria tensões de estresse na rede.

Tabela 4- Tamanho médio dos cristalitos de CdS puro/vidro por CBD.

Posição do pico 2 θ (°)	Largura a meia altura do pico (FWHM)	Tamanho cristalito τ (nm)
26,784	0,3936	20,74
44,197	0,6298	13,61
52,304	1,1520	7,68

Fonte: (MORALES, 2011).

Tabela 5- Tamanho médio dos cristalitos de CdS/SnO₂:F/vidro por CBD

Posição do pico 2 θ (°)	Largura a meia altura do pico (FWHM)	Tamanho cristalito τ (nm)
26,586	0,2755	29,62
44,098	0,7872	10,88
51,731	0,1181	74,75

Fonte: (MORALES, 2011).

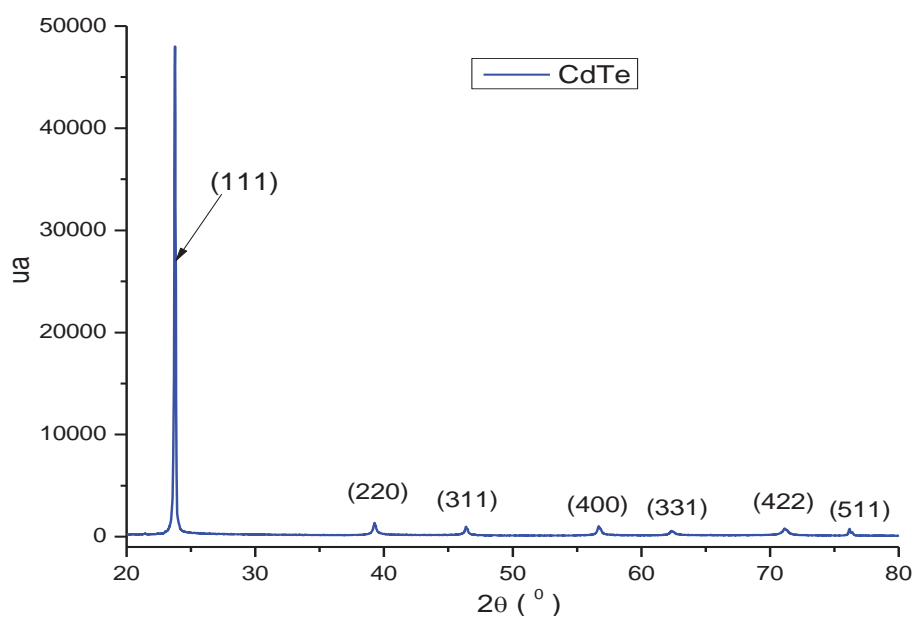
4.3.3. Padrão de difração de raios-X de CdTe.

O difratograma de raios-X do Telureto de Cádmio (CdTe), utilizado neste trabalho, está mostrado na **Fig.27**. Este material puro foi depositado sobre vidro com

o sistema CSS, implementado neste trabalho, para verificar se está havendo contaminação de algum outro material no processo de deposição. Este teste foi realizado antes da deposição do filme de CdTe sobre a camada CdS. Comparando o difratograma mostrado na Fig.27 e os padrões PDF 10-0207, 15-0770 e 75-2086, conclui-se que os picos coincidem perfeitamente, e a camada de CdTe assim depositada não sofreu alterações significativas que pudesse ser detectada. Portanto o sistema CSS de cerâmica, não muda as propriedades estruturais de CdTe; mesmo, se houver contaminação, é insignificante. A Fig.27, mostra um pico de maior intensidade em $2\theta = 24,3^\circ$ atribuído ao plano (111), que indica que mais planos paralelos dos cristalitos têm orientação nessa direção.

Esses resultados indicam que o sistema CSS construído é eficiente para deposição de camada CdTe de alta qualidade por não apresentar impurezas; portanto, adequado para a fabricação de células solares CdS/CdTe de custo baixo. Também a implementação do sistema CSS de cerâmica foi de custo baixo comparado a outros custos usados na fabricação do sistema CSS. Este sistema CSS serve também para deposição de filmes de outros materiais, e ainda realizar tratamentos térmicos de CdS, CdTe, etc.

Fig. 27- Difração de Raios X do filme de CdTe depositado por sistema CSS fabricado em laboratório de grupo GDAM.

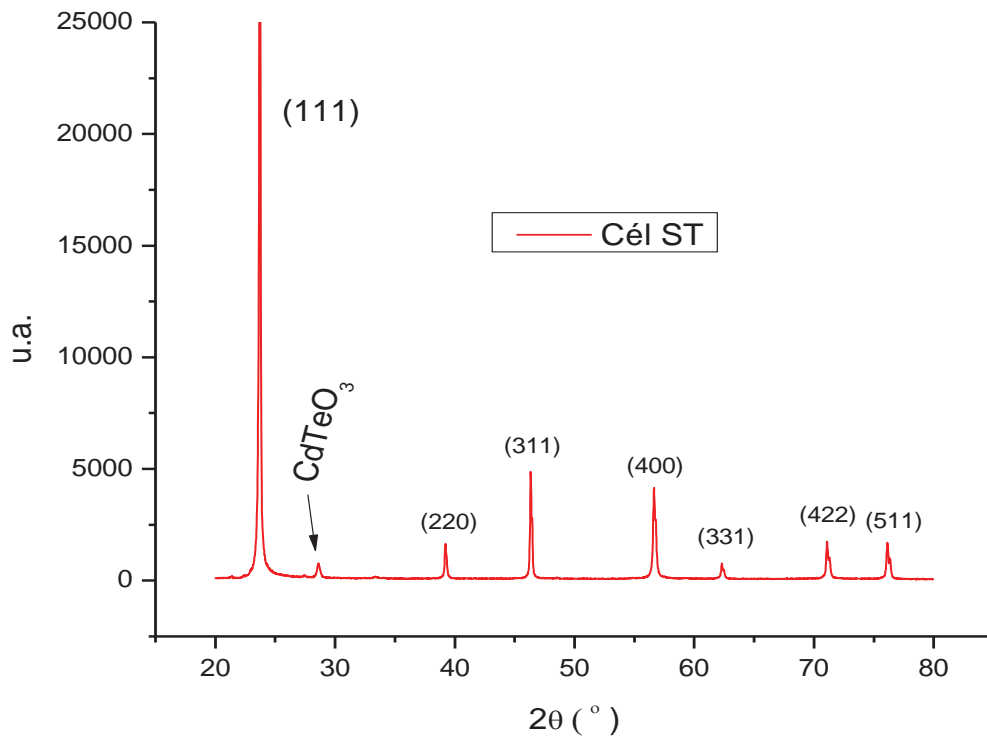


Fonte: (MORALES, 2011).

4.3.4. Raios-X da Célula Solar sem Tratamento com CdCl_2 .

Depois da deposição da camada de CdTe sobre $\text{CdS}/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Vidro}$ e antes de tratamento térmico com CdCl_2 foi realizado a medida de difração de raios-X do conjunto $\text{CdTe}/\text{CdS}/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Vidro}$, cujo resultado é mostrado na Fig.28. Observa-se oito picos, em que um pico que aparece na posição em $28,6^\circ$ é extra quando é comparado com o difratograma da Fig.27. O pico na posição $23,7^\circ$ mantém a sua maior intensidade em ambos os casos, mas os picos das posições em 46° , $56,7^\circ$, 72° e 76° aumentaram de intensidades, que indica uma melhora na orientação dos planos de seus cristalitos nessas direções, sinalados na Fig.27. A aparição do pico extra na posição $28,6^\circ$ corresponde ao óxido de Telúrio CdTeO_3 (PDF 22-0128, 49-1757). A presença deste óxido torna fracamente a CdTe num semiconductor do tipo *p*: cada átomo de Oxigênio puxa dois elétrons da rede.

Fig. 28- DRX da camada de CdTe da célula Solar CdS/CdTe , sem tratamento com CdCl_2 (Cél ST).

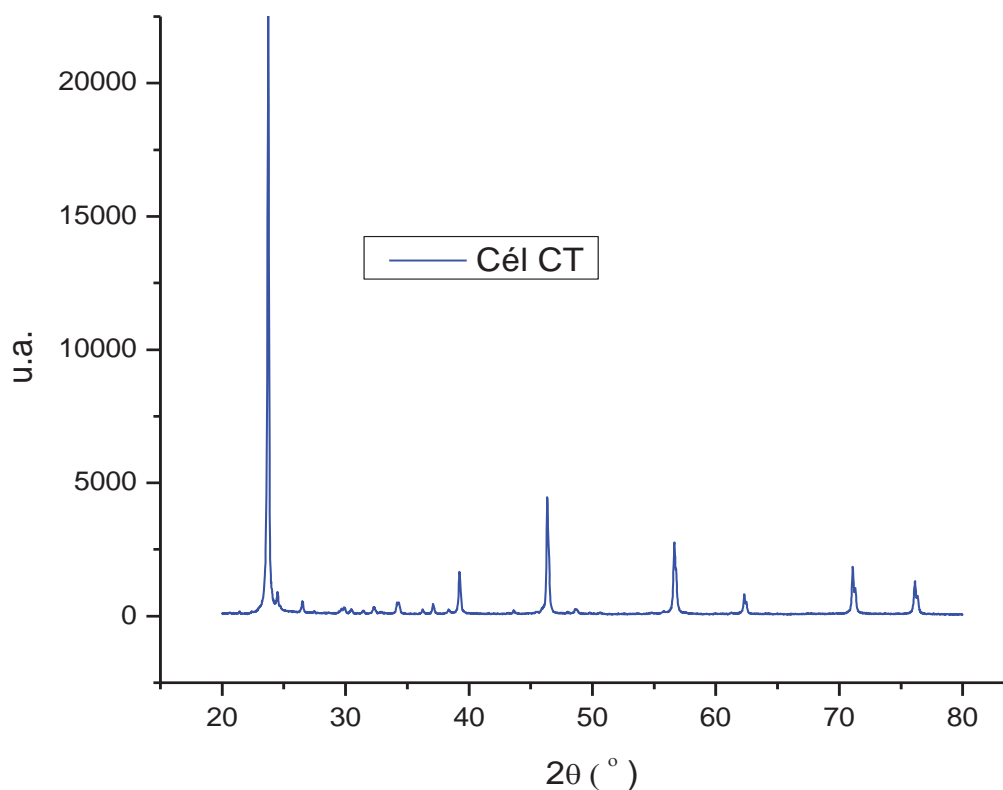


Fonte: (MORALES, 2011).

4.3.5. Raios-X da Célula Solar CdS/CdTe tratado com CdCl₂.

Para estudar as propriedades ópticas, estruturais e a melhora da eficiência da célula solar CdS/CdTe foram medidos a DRX da estrutura CdTe/CdS/SnO₂:F/vidro, tratado termicamente com CdCl₂, antes de fazer a deposição do eletrodo metálico traseiro. O resultado do tratamento mostra o surgimento de novos picos o desaparecimento de dois picos, aumento da intensidade de alguns picos e diminuição da intensidade em outros picos, como pode ver na Fig.29. Este fato pode estar indicando que houve uma recristalização da camada CdTe e oxidação de Telúrio ou Cádmio, pelo processo de tratamento com CdCl₂.

Fig. 29- DRX da camada de CdTe da célula CdS/CdTe com tratamento com CdCl₂ (Cél CT).



Fonte: (MORALES, 2011).

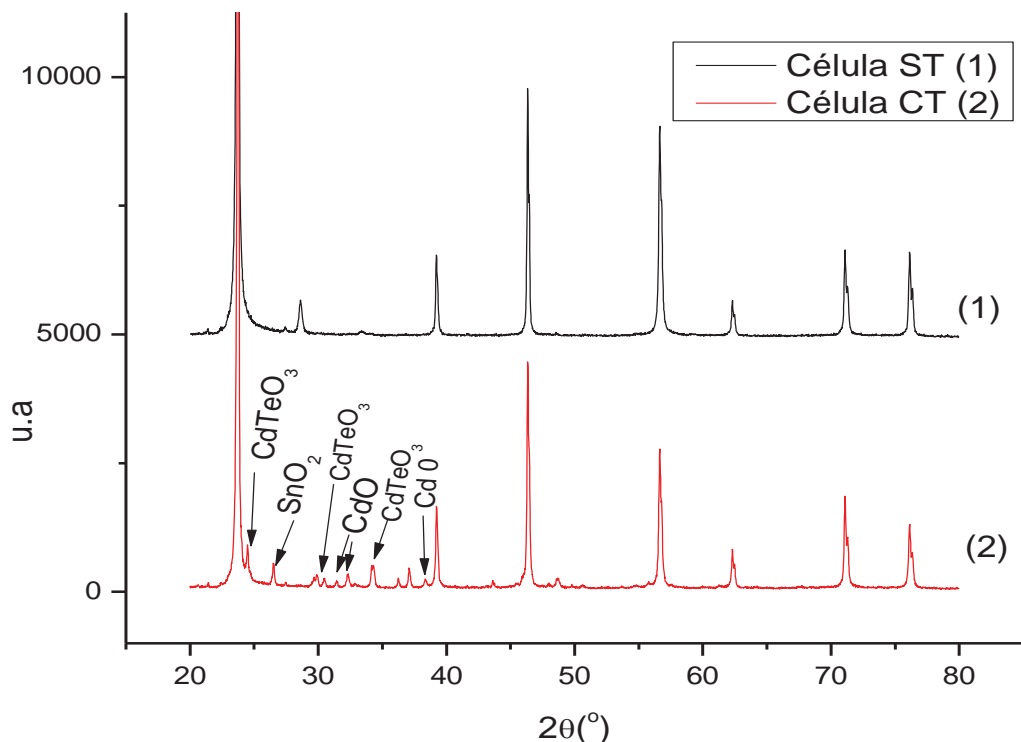
Baseados nas Tabelas 6 e Tabela 7 podemos concluir que houve aumento do tamanho dos cristaltos, o qual indica crescimentos de grãos da camada CdTe após ser tratado termicamente com CdCl₂. Este crescimento de grão conduz à redução de defeitos e recristalização (LIMA, 2000). Também pelo tratamento térmico com CdCl₂ a 420°C em atmosfera de ambiente livre a camada CdTe entra no processo de

oxidação: o cádmio oxida, indicando excesso de telúrio na rede de camada de CdTe, que implica falta de dois elétrons na rede, este fato garante a que a camada CdTe se torne em um semicondutor do tipo “p”.

Os picos de óxidos de Cádmio (CdO) e óxidos de telureto de cádmio (CdTeO₃) ilustrados na Fig.30 apareceram depois do tratamento com CdCl₂, eles foram identificados utilizando o padrão de difração PDF 24-0170, 01-1049. Pode-se observar também, que depois do tratamento com CdCl₂ aparecem mais picos de CdTeO₃ (célula CT (2)) comparado com a célula sem tratamento (célula ST (1)). A formação destes óxidos tornam, fortemente, a camada de CdTe em um semicondutor do tipo **p** e a presença de CdO implica excesso de telúrio na rede da camada CdTe, como mencionado anteriormente.

Os diferentes tamanhos dos cristalitos em diferentes picos mostrados nas tabelas 6 e 7 é devido a que os cristalitos têm planos cristalográficos de áreas e orientações diferentes por ser CdTe um material policristalino.

Fig. 30- Comparação de DRX de (1) célula sim tratamento e (2) célula com tratamento térmico com CdCl₂.



Fonte: (MORALES, 2011).

Tabela 6- Tamanho médio dos cristalitos da célula sem tratamento com CdCl₂.

Posição do pico $2\theta(^{\circ})$	Largura a meia altura do pico (FWHM)	Tamanho cristalito τ (nm)
23,7166	0,1181	68,73
27,4481	0,1574	51,95
28,6179	0,1574	52,08
33,3848	0,3936	21,07
39,2047	0,0984	85,69
46,3341	0,1200	72,00
46,4708	0,0720	120,06
48,5768	0,2880	30,26
56,6292	0,1200	75,19
56,7992	0,0960	94,06
62,2952	0,1200	77,34
62,4810	0,0960	96,78
71,0802	0,1440	67,79
71,3037	0,1200	81,46
76,1385	0,1680	60,06
76,3726	0,1200	84,22

Fonte: (MORALES, 2011).

Tabela 7- Tamanho médio dos cristalitos da célula com tratamento de CdCl₂.

Posição do pico $2\theta(^{\circ})$	Largura a meia altura do pico (FWHM)	Tamanho cristalito τ (nm)
23,7355	0,1181	68,73
24,5043	0,0984	82,61
26,5026	0,1181	69,10
27,4560	0,1181	69,24
29,6606	0,1181	69,58
29,9195	0,1574	52,23
30,4903	0,1574	52,30
31,5029	0,1378	59,89
32,2728	0,0787	105,07
34,1416	0,0590	140,84
34,3509	0,1181	70,40
36,2373	0,0787	106,20
37,0862	0,0984	85,15
38,3641	0,1574	53,43
39,2210	0,1181	71,40
43,5984	0,1574	54,35
46,3353	0,1200	72,00
46,4704	0,0996	86,79

48,7476	0,2880	30,28
56,6300	0,1440	62,66
56,8115	0,0996	90,67
62,3059	0,1200	77,35
62,4847	0,0720	129,04
71,0911	0,1200	81,35
71,3158	0,1200	81,47
76,1231	0,1680	60,05
76,3751	0,1200	84,22

Fonte: (MOARLES, 2011).

4.4. Medidas de espectroscopia Uv-Vis.

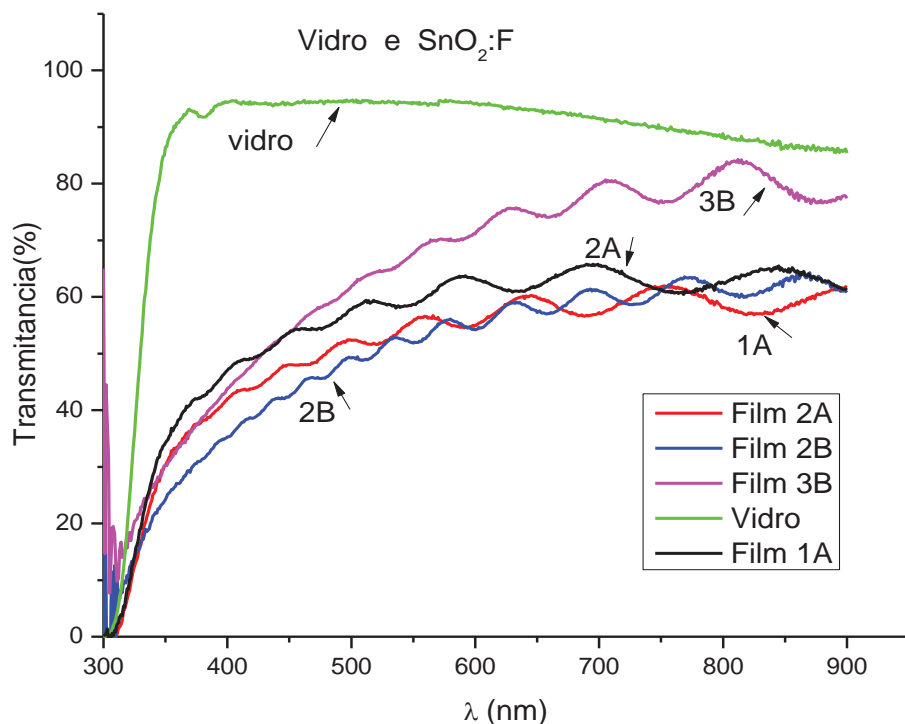
Nesta parte do trabalho são mostrados os padrões do espectro Uv-Vis do vidro, $\text{SnO}_2\text{:F}$, CdS, CdS/ SnO_2F e CdTe, materiais utilizados na construção da célula solar CdS/CdTe. As medidas foram feitas para estudar as suas propriedades ópticas dos filmes e também para calcular a sua banda proibida (*band gap*) de cada material.

4.4.1. Uv-Vis de Vidro e $\text{SnO}_2\text{:F}$

O vidro utilizado neste trabalho foi lâmina de microscopia comum (vidro soda lime), escolhido por ser um material de baixo custo e disponível no mercado.

Pode ser observado na **Fig.28** que este vidro transmite até 93% entre 400nm e 570nm, diminuindo a 86% a 900nm. Deve-se saber que a faixa de interes é de 530nm a 810nm, aproximadamente.

Fig. 31- Transmitância do vidro sodalime e dos Filmes 1A, 2A, 2B, 3B de oxido condutor transparente $\text{SnO}_2\text{:F}$ depositado sobre vidro soda lime.



Fonte: (MORALES, 2011).

Foram medidas as transmitâncias de cinco amostras: Film 1A, Film 2A, Film 2B e Film 3B de espessuras diferentes, para escolher ao de maior transmitância.

Obviamente foi escolhido Film 3B por ter maior transmitância, ilustrada na Fig.31. Este filme foi utilizado, na secção 4.2, para estimar a espessura da camada do óxido de estanho.

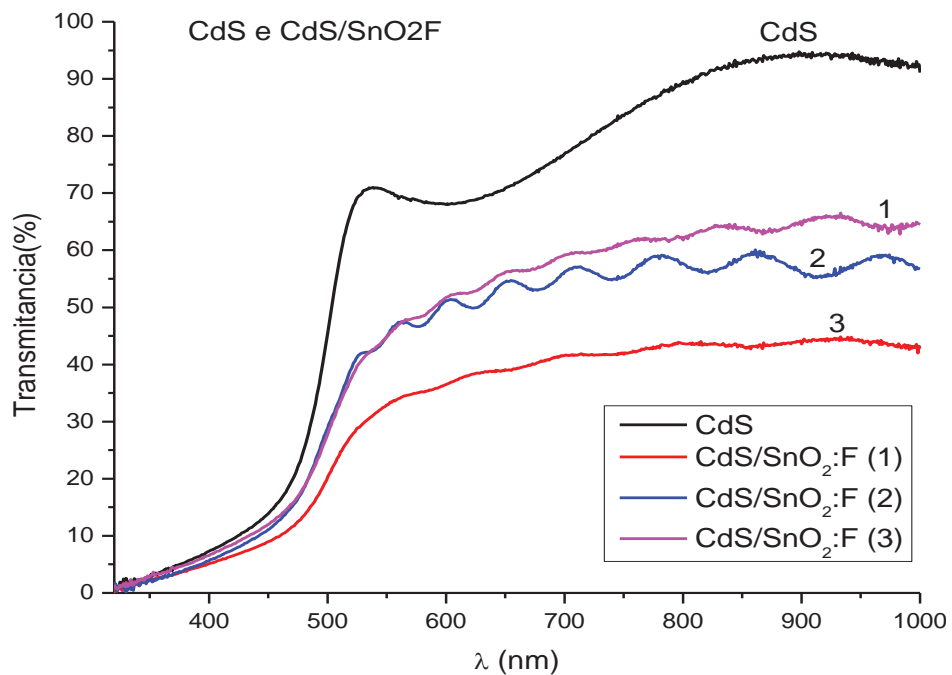
Segundo ilustrado na Fig.31, o óxido condutor ($\text{SnO}_2\text{:F}$) depositado sobre vidro comum tem transmitância máxima de 80% em 840nm. Entre 550nm e 900nm a transmitância média resulta em apenas 60% para os filmes que foram testados, este resultado de transmitância baixo é devido à espessura deste óxido que foi de 1,8 μm , maior do esperado (0,2 μm - 0,6 μm).

Pelo método de ponto de inflexão e usando dados da Fig.31, pode-se estimar a banda proibida (*band gap*) do óxido condutor ($\text{SnO}_2\text{:F}$), que neste caso é: $E_g(\lambda=330,49 \text{ nm}) = 3,78 \text{ eV}$.

4.4.2. Uv-Vis de CdS e CdS/ $\text{SnO}_2\text{:F}$

Segundo a Fig.32, o filme fino de CdS transmite luz em uma média de 85% entre 545nm e 1000nm; porém essa transmitância se reduz a 55% quando foi depositado CdS por CBD sobre o substrato $\text{SnO}_2\text{:F}$ /Vidro, provavelmente pela baixa transmitância de óxido condutor somada a do CdS.

Fig. 32- Espectro de Transmitância de CdS e CdS/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ /vidro



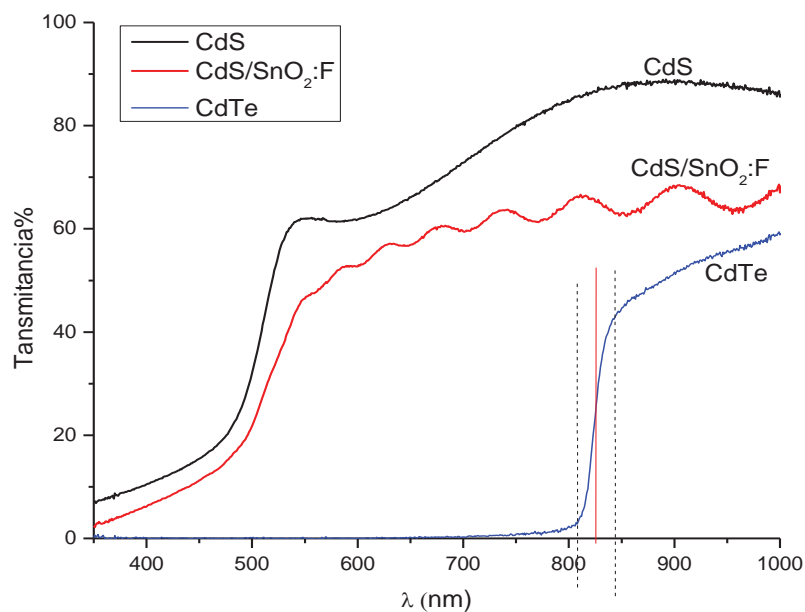
Fonte: (MORALES, 2011).

Este resultado de baixa transmitância na ordem de 55% do conjunto CdS/SnO₂:F/Vidro, faz com que a célula solar CdS/CdTe vai ter baixa eficiência. A diferença entre as transmitâncias das estruturas CdS/SnO₂:F (1), CdS SnO₂:F (2) e CdS SnO₂:F (3) é devido à espessura da camada CdS: no primeiro foi depositado uma camada de CdS, no segundo duas subcamadas de CdS e no terceiro três subcamadas de CdS. Portanto a espessura da camada de CdS também afeta a transmitância da estrutura CdS/SnO₂:F/Vidro.

4.4.3. Uv-Vis de CdTe

Segundo gráfico da Fig.33, CdTe absorve a luz totalmente de 300nm até 800nm. De 845nm para comprimentos de onda maiores, transmite luz até perto um 60%. Pelos resultados obtidos dos parâmetros em cada camada e a análise feita da Fig. 33, está claro que nossa célula solar, deve trabalhar no intervalo de 550nm a 800nm com uma transmitância perto a 55% da camada janela (CdS/SnO₂:F/Vidro); um intervalo bastante restrito e transmitância menor. Portanto a eficiência será menor. Em geral o desempenho da fotocélula dependerá fortemente da qualidade de fabricação das camadas e montagem das mesmas, em especial o contato metálico traseiro. Os parâmetros da célula CdS/CdTe deveram ser otimizados neste intervalo.

Fig. 33- Espectro Uv-Vis de CdS, CdS/SnO₂:F/Vidro e de CdTe



Fonte: (MORALES, 2011).

Aproveitando o espectro Uv-Vis de CdS e CdTe que apresentam pontos de inflexão, foram calculados as suas bandas de energia proibida de cada um. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8- Bandas de Energia proibida de CdS, CdS/SnO₂:F e de CdTe.

Material	λ (nm)	E_g (eV) $\pm 0,02$
CdS	511.9373	2.4217
CdS/SnO ₂ :F	517.9880	2.3934
CdTe	825.9450	1.5010

Fonte: (MORALES, 2011).

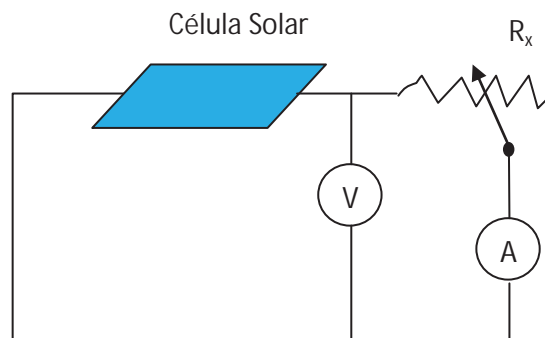
Estes valores foram calculados usando o ponto de inflexão e o comprimento de onda correspondente a esse ponto, para cada caso.

A banda proibida de CdS depositado sobre o SnO₂:F diminui de 2.42 eV para 2.39 eV devido provavelmente pela incorporação de oxigênio que cria alguns defeitos ou no processo de CBD foram criados defeitos. Este valor diminui ainda, provavelmente, quando a camada CdTe é depositada sobre CdS/SnO₂:F.

4.5. Caracterização elétrica da Célula Solar CdS/CdTe.

Para determinar a curva de potência máxima foi utilizado um circuito mostrado na Fig. 34.

Fig. 34- Representação esquemática do circuito para obter curva de potencia máxima de uma Célula Solar.

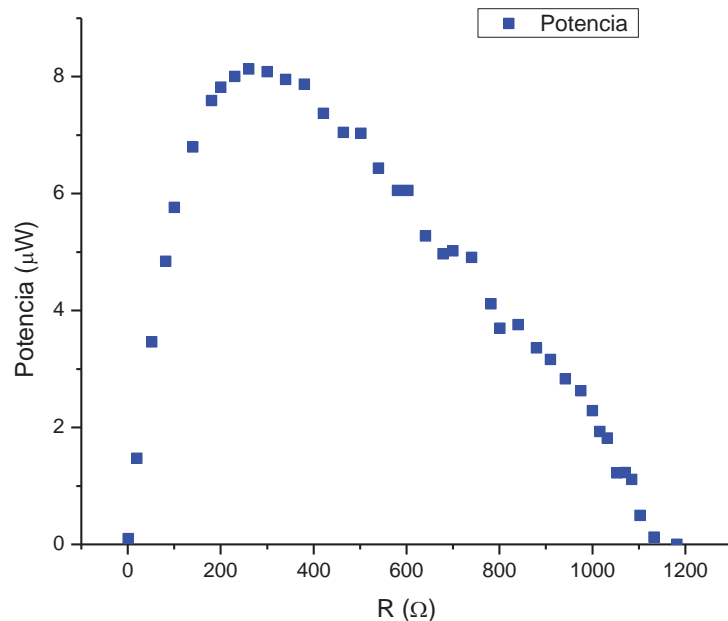


Fonte: (MORALES, 2011).

4.5.1. Curva de Potencia Máxima de uma Célula Solar CdS/CdTe sem tratamento e com tratamento térmico com CdCl₂.

A Fig. 35 apresenta a curva de potencia de uma célula CdS/CdTe de área igual a 1,4cm², sem tratamento com CdCl₂ e quando foi iluminada com uma lâmpada de 4,5 mW/cm². Para esta irradiância, a potência máxima obtida foi da ordem de 8,2μW correspondendo a uma resistência de carga de 230 Ω que permite uma transferência máxima de energia para esta célula. Este valor já era de se esperar porque a célula solar não foi tratada com cloreto de cádmio para sua ativação. Outro fator foi o contato traseiro de tinta de prata, que sem dúvida apresentou a barreira de Schottky, causando uma resistência em serie alta e, portanto a intensidade de corrente bastante pequeno.

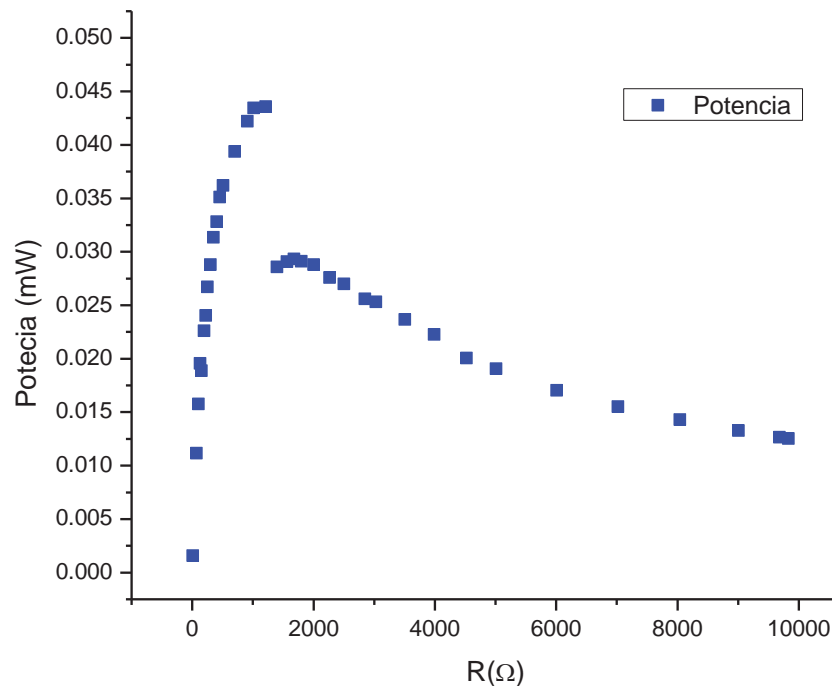
Fig. 35- Curva de potencia máxima da Célula solar CdS/CdTe sem tratamento de ativação com CdCl₂.



Fonte: (MORALES, 2011).

Outra célula foi tratada termicamente com CdCl_2 para melhorar a eficiência, cuja curva de potencia está sendo mostrado na Fig.36.

Fig. 36- Curva de potencia da Célula CdS/CdTe com tratamento térmico de CdCl_2 .



Fonte: (MORALES, 2011).

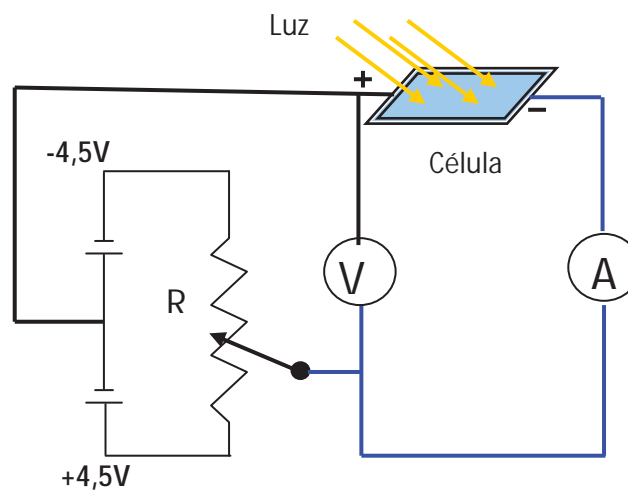
Esta curva foi obtida iluminando a célula solar com uma lâmpada de $2,5\text{mW}/\text{cm}^2$ de irradiância. Para tal irradiância, esta célula solar com $1,96\text{cm}^2$ de área atingiu uma potencia máxima de $0,046\text{ mW}$, que correspondente a uma resistência de $1220\ \Omega$ em que célula realiza a transferência máxima de energia. Comparando as duas curvas de potencia mostrado nas Fig.35 e Fig.36, observa-se que o tratamento com Cloreto de cádmio da camada CdTe, melhora notavelmente a potencia máxima e conseqüentemente seu desempenho.

Na Fig. 36, a interrupção da curva de potencia, perto ao máximo, é devido à instabilidade do eletrodo metálico traseiro de prata, que foi elaborado com tinta de prata. Quando a célula foi submetida ao aquecimento pela iluminação da lâmpada, no processo de medição; na interface de camada de CdTe e contato traseiro de prata, formou-se centros de recombinação causado pelos resíduos do solvente de prata e uma resistência alta pelo efeito de Schottky, causando conseqüentemente a diminuição da intensidade de corrente da célula em quase 50%.

4.5.2. Curva característica Tensão Corrente (I-V) da Célula CdS/CdTe.

Para determinar a curva I-V das células solares CdS/CdTe foi montado um circuito mostrado na Fig.37 que tem a possibilidade de variar tensão DC de -4.5V até +4,5V continuamente. Para fazer as medidas, a célula é iluminada com uma lâmpada, e os dados de tensão e corrente foram coletadas variando o potenciômetro.

Fig. 37- Representação esquemática do circuito para obter curva I-V.

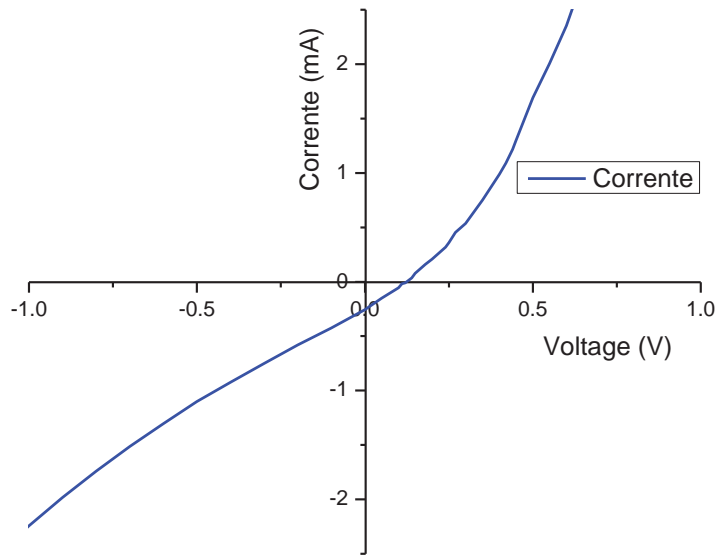


Fonte: (FALCÃO, 2005), figura adaptada.

4.5.2.1. Curva característica Tensão Corrente (I-V) da Célula CdS/CdTe sem tratamento térmico com CdCl₂ e contato traseiro de prata.

Resultado das medições para obter a curva I-V, de uma célula solar sem tratamento e com contato de prata, está mostrada na Fig.38. Desta curva, determinou-se $V_{OC}=125\text{mV}$ e $I_{CC}=253\mu\text{A}$ para uma irradiância de $4,5\text{mW}/\text{cm}^2$ de uma lâmpada. Como consequência tem potencia máxima: $P_{\text{máx}} = 8,2\mu\text{W}$ para uma área de $1,4\text{cm}^2$ da célula. Este valor pequeno é devido a que esta célula não foi tratado com CdCl₂ e pelo contacto traseiro de prata que não é ôhmico, cria uma barreira de potencial pelo efeito de Schottky.

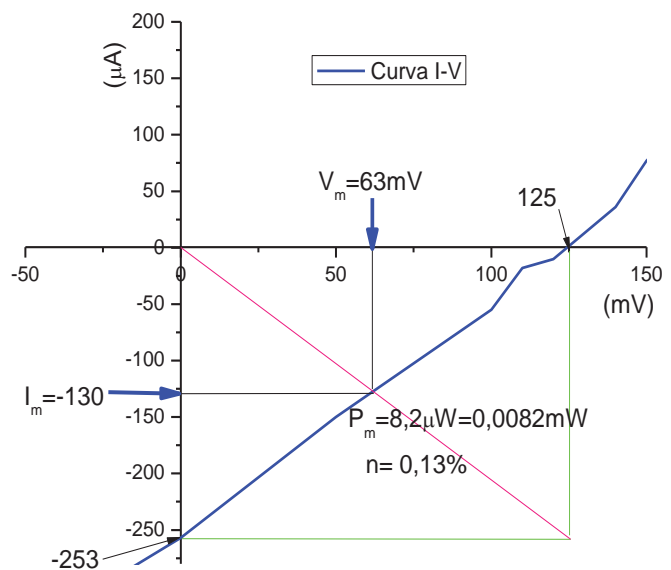
Fig. 38- Curva I-V da Célula solar sem tratamento com CdCl_2



Fonte: (MORALES, 2011).

A Fig. 39 mostra um trecho ampliado da curva I-V da célula solar sem tratamento térmico, apresentado na Fig. 38. Esta curva foi ampliada a fim de determinar os valores de: potencia máxima, tensão e corrente que corresponde à potencia máxima, resistência em serie e resistência em paralelo desta célula solar. Este trecho da curva I-V deve ser côncavo para cima no caso de células de alta eficiência.

Fig. 39- Potencia máxima da Célula Solar CdS/CdTe sem tratamento com CdCl_2 .

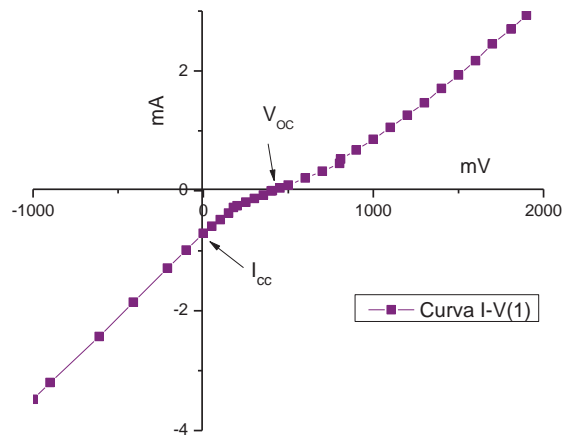


Fonte: (MORALES, 2011).

4.5.2.2. Curva I-V da célula CdS/CdTe com tratamento com CdCl₂ e contato traseiro de prata.

Curva I-V de uma célula CdS/CdTe com tratamento com CdCl₂ e contato traseiro de prata, iluminado com uma lâmpada de 2,5mW/cm² é mostrado na Fig.40. Esta curva corta ao eixo V em V_{oc} = 407 mV e ao eixo I em I_{cc} = -0,710 mA.

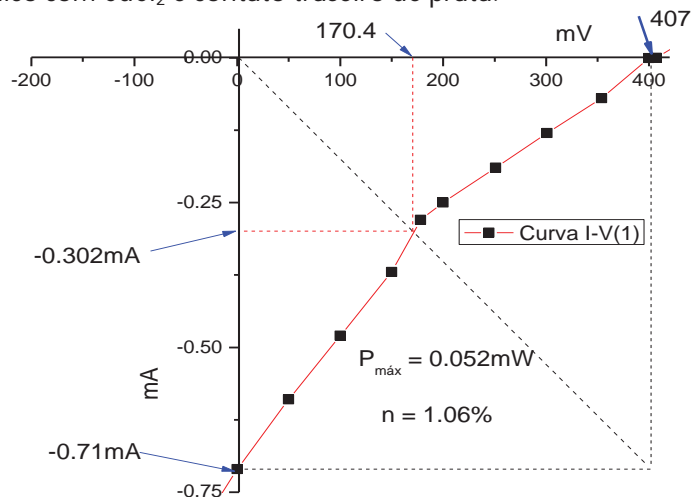
Fig. 40- Curva I-V da célula CdS/CdTe tratado termicamente com CdCl₂.



Fonte: (MORALES, 2011).

Ampliando um trecho de interes da curva mostrada na Fig. 40, temos o gráfico seguinte ilustrado em Fig. 41. A potencia máxima desta célula foi de P_{máx} = 0,052 mW para uma área de 1,96cm², consideravelmente maior que o resultado anterior, maior em quase 7 vezes. Este é devido ao tratamento térmico com CdCl₂, dando uma eficiência de 1,06%.

Fig. 41- Curva característica de tensão e corrente da célula Solar CdS/CdTe com tratamento térmico com CdCl₂ e contato traseiro de prata.



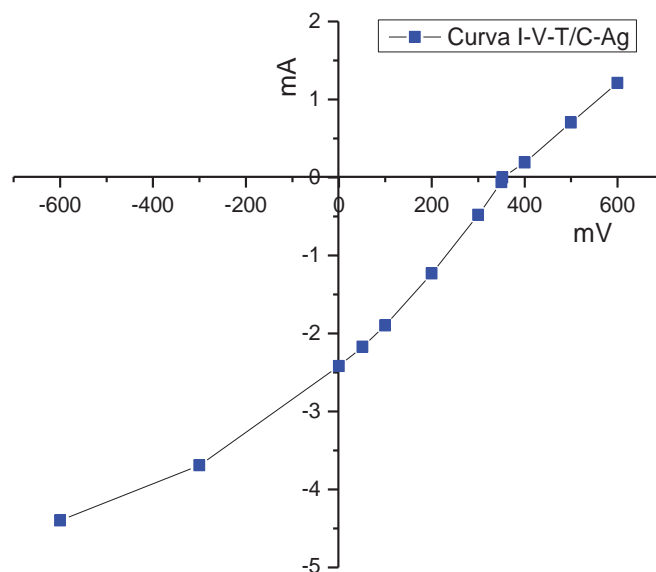
Fonte: (MORALES, 2011).

A concavidade dos gráficos Fig.40 e 41 é devido ao efeito Schottky ocasionado pelo contato do fundo (prata) que forma uma varreira de potencial alto para portadores (LI, Y; LI, X. et al. 2011).

4.5.2.3. Curva I-V da Célula Solar CdS/CdTe tratado com CdCl₂, contato traseiro de Grafite-Prata.

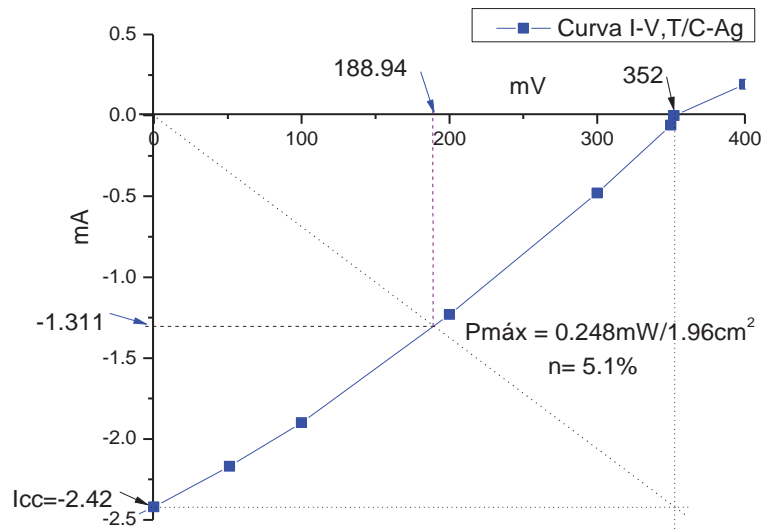
Como a célula CdS/CdTe com contato traseiro de prata apresentou o problema do efeito Schottky na interface CdTe-Ag que diminui a eficiência da célula, foi necessário melhorar o desempenho deste eletrodo. Por tanto foi colocado uma camada de grafite seguido da camada de prata. Este eletrodo preparado desse modo melhorou notavelmente a eficiência da célula aumentando a intensidade corrente de 250 μ A até mais de 3000 μ A. Conseqüentemente apresentou uma potencia máxima de 0,248mW para a célula de área 1,96cm² quando iluminada com uma lâmpada de 2,54 mW/cm², que representa uma eficiência de 5,1% desta célula, uma melhora notável e mais ainda, apresenta estabilidade no contato traseiro. A curva I-V desta célula está mostarda na Fig.42 e o trecho ampliado do mesmo é apresentado na Fig.43.

Fig. 42- Curva I-V da célula CdS/CdTe tratado com CdCl₂ e eletrodo traseiro de Carbono-prata.



Fonte: (MORALES, 2011).

Fig. 43- Parâmetros da célula CdS/CdTe tratado com CdCl₂ e contato traseiro de carbono-prata.



Fonte: (MORALES, 2011).

A tabela 9 mostra os parâmetros principais de três tipos de células CdS/CdTe: Um sem tratamento e com contato de prata, outro com tratamento e com contato de prata, e um terceiro com tratamento e contato traseiro de grafite-prata.

Tabela 9- Parâmetros das Células CdS/CdTe: sem tratamento com CdCl₂ e contato de prata(CdS/CdTe/Ag), com tratamento com CdCl₂ e contato de prata(CdS/CdTe-T/Ag) e com tratamento de CdCl₂ e contato de grafite-prata (CdS/CdTe-T/C-Ag).

Célula	CdS/CdTe/Ag	CdS/CdTe-T/Ag	CdS/CdTe-T/C-Ag
V _{oc}	125 mV	407 mV	352 mV
I _{cc}	0,253 mA	0,710 mA	2,42 mA
R _s	398Ω	650Ω	62Ω
R _p	512Ω	417Ω	205Ω
V _{pmáx}	63 mV	170 mV	188,94mV
I _{pmáx}	0,13mA	0,302 mA	1,311 mA
Area	1,4 cm ²	1,96 cm ²	1,96 cm ²
P _{máx}	0,008mW	0,052mW	0,248mW
η	0,13%	1,06%	5,1%
FF	26,89%	18%	29%

Fonte: (MORALES, 2011).

Segundo a Tabela 9, uma célula solar sem tratamento térmico tem intensidade corrente insignificante e, portanto uma eficiência de conversão de energia menor; mas com tratamento térmico utilizando dicloreto de cádmio aumenta a intensidade de corrente em quase três vezes, e a diferença de potencial também aumenta, conseqüentemente a eficiência da célula aumentou em torno a 10 vezes.

O contato metálico traseiro que forma um contato ôhmico com CdTe, diminui a barreira potencial ocasionado pelo efeito Schottky, aumentando consideravelmente a intensidade de corrente da célula. No trabalho aqui apresentado a intensidade de corrente aumentou em torno a 4 vezes; este tratamento também reduziu a resistência em serie da célula.

O contato traseiro não ôhmico ocasiona uma barreira de Schottky pelo que aumenta consideravelmente a resistência em serie da célula e diminui a intensidade de corrente nos seus eletrodos como indicado na mesma tabela para a célula solar sem tratamento térmico.

5. CONCLUSÕES

Tendo concluído o processo de construção e caracterização de células solares de filmes finos de CdS e CdTe, realizados neste trabalho, levantou-se as seguintes conclusões:

- a. Foi possível fabricar as primeiras células Solares CdS/CdTe atingindo uma eficiência de 5,1% nos ambientes e condições do laboratório do grupo GDAM do departamento de Física e Química, Unesp -Ilha Solteira.
- b. Os controles dos parâmetros de cada camada, em processo de fabricação (camada de óxido condutor transparente, camada CdS, camada CdTe, tratamento térmico com CdCl_2 e eletrodo traseiro), são essenciais para eficiência das células solares baseadas em sulfeto de cádmio e telureto de cádmio. Valores maiores ou menores ao valor ótimo dos parâmetros deterioram a eficiência da célula solar.
- c. A espessura de 1,8 μm de óxido condutor transparente ($\text{SnO}_2:\text{F}$), acima do que esperado (0,6 μm), causou uma transmitância média baixa da camada CdS/ $\text{SnO}_2:\text{F}$ (57%), que em condições ótimas deveria ser maior que 80%. Como consequência, a célula solar apresentou uma eficiência menor.
- d. A deposição uniforme de CdS por banho químico e deposição de CdTe de alta qualidade por o Sistema CSS-cerâmica implementado, deu sucesso as primeiras células solares de CdS/CdTe com 5,1% de eficiência; sendo 16,5% a eficiência máxima mundial, conseguida em laboratório, para células solares CdS/CdTe com equipamentos de tecnologia avançada. Portanto, consideramos que nossa contribuição tecnológica foi a implementação do Sistema CSS de Cerâmica.
- e. Segundo a Tabela 9, o tipo de contato metálico traseiro é bastante essencial para eficiência das células solares CdS/CdTe, em nosso caso melhorou a corrente da célula em quase 4 vezes e a eficiência em mais de 5 vezes. O tipo de contato metálico não ôhmico ocasiona uma barreira de Schottky para portadores de carga, ocasionado uma resistência em serie alto, que praticamente elimina o fluxo de portadores de carga e, portanto a Intensidade de corrente é muito menor.

- f. Tomando em conta os resultados obtidos, como assinalados acima, os objetivos deste trabalho foram plenamente alcançados em que os pontos mais importantes foram a fabricação e caracterização de célula solar CdS/CdTe.

REFERÊNCIAS

- AL-ALLAK, H. M. et al. Dependence of CdS and CdTe thin film solar cell characteristics on the processing conditions. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 159, n. 1-4, p. 910-915, 1996. ISSN 0022-0248. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024895008551> >. Acesso em: 5 ago. 2011.
- ALRASHIDI, M. R. et al. A new estimation approach for determining the I–V characteristics of solar cells. **Solar Energy**, Kidlington, v. 85, n. 7, p. 1543-1550, 2011. ISSN 0038-092X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X11001332> >. Acesso em: 5 ago. 2011.
- AOUAJ, M. A. et al. Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis. **Materials Research Bulletin**, New York, v. 44, n. 7, p. 1458-1461, 2009. ISSN 0025-5408. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540809000841> >. Acesso em: 10 ago. 2011.
- ARTURO, M. A. Can we improve the record efficiency of CdS/CdTe solar cells? **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 90, n. 15, p. 2213-2220, 2006. ISSN 0927-0248. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024806000705> >. Acesso em: 11 ag. 2011.
- AY, I.; TULUNAY, H. Optical transmission measurements on glow-discharge amorphous silicon nitride films. **Turk J Phy. TUBITAK**, [S.l.], v. 25, p. 215-222, 2001. Disponível em: < <http://journals.tubitak.gov.tr/physics/issues/fiz-01-25-3/fiz-25-3-5-0012-1.pdf> >. Acesso em: 25 mar. 2011.
- CARRANZA F, D. **Proceso de caracterización V-I de celdas solares con labview**. 2004. 51 f. Tese (Licenciado en Física y Matemáticas)- Escuela superior de Física y Matemática, Instituto Politécnico Nacional, Mexico, 2004.
- COMPAAN, A. D. et al. High efficiency, magnetron sputtered CdS/CdTe solar cells. **Solar Energy**, Kidlington, v. 77, n. 6, p. 815-822, 2004. ISSN 0038-092X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X04001525> >. Acesso em: 12 set. 2011.

CRUZ, L. R.; FERREIRA, C. L.; LIMA, S. M. Variações microestruturais em filmes finos de CdTe depositados pelo método de camadas elementares empilhadas e recozidos em presença de CdCl₂. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, Rio de Janeiro, v. 19, n. 2, p. 12-15, 2000. Disponível em: < <http://www2.fc.unesp.br/rbav/index.php/rbav/article/viewFile/199/193> >. Acesso em: 10 ago. 2011.

CHUN, S. et al. The analysis of CdS thin film at the processes of manufacturing CdS/CdTe solar cells. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 326, n. 1, p. 152-156, 2011. ISSN 0022-0248. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024811001370> >. Acesso em: 15 ago. 2011.

DA SILVA, R. et al. Células solares caseiras. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 26, p. 379-384, 2004. Disponível em: < <http://www.sbfisica.org.br/rbef/pdf/040608.pdf> >. Acesso em: 20 ago. 2011.

DITTRICH, T.; BELAIDI, A.; ENNAOUI, A. Concepts of inorganic solid-state nanostructured solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 95, n. 6, p. 1527-1536, 2011. ISSN 0927-0248. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024810007117> >. Acesso em: 21 ago. 2011.

EBERHARDT, D. **Desenvolvimento de um sistema completo para caracterização de células solares**. 2005. 104 f. Tese (Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais)- Faculdade Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

EL-ADAWI, M. K.; AL-NUAIM, I. A. A method to determine the solar cell series resistance from a single I-V. Characteristic curve considering its shunt resistance - new approach. **Vacuum**, London, v. 64, n. 1, p. 33-36, 2001. ISSN 0042-207X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X01003700> >. Acesso em: 5 set. 2011.

FALCÃO, V. D. **Fabricação de células solares de CdS/CdTe**. 2005. 120 f. Dissertação (Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais)- Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2005.

GALINDO, M. A. E. et al. O contexto das energias renováveis no Brasil. **Revista da Direng -CEPEL**, Rio de Janeiro, v.1, n. 1, p. 17-25, 2009. Disponível em: < <http://www.cresesb.cepel.br/publicacoes/download/Direng.pdf> >. Acesso em: 28 ago. 2011.

GONZALES, J. V. **Fotoelectroquímica de semiconductores**: su aplicación a la conversión y almacenamiento de la energía solar. Barcelona: Reverté, 2010. 708 p. ISBN 978-84-291-7071-9.

HAMAGUCHI, C. **Basic semiconductor physics**. 2. ed. Osaka Japan: Springer, 2009. 581p.

HEE, T. E.; YONG, S. K. Characteristics of F-doped SnO₂ Films Synthesized by Spray Pyrolysis Technique. **Department of Advanced material Chemistry, Shinsung College**, Korea, v. 9, n. 4, p. 348-535, 2003. Disponível em: < <http://www.cheric.org/PDF/JIEC/IE09/IE09-4-0348.pdf> >. Acesso em: 15 ago. 2011.

JOCHAN, J.; VARGHESE, M.; ABRAHAM, K. E. Studies on Cu, Fe, and Mn doped SnO₂ semi-conducting transparent films prepared by a vapour deposition technique. **CHINESE JOURNAL OF PHYSICS**, Taiwan, v. 45, n.1, 2007. Disponível em: < <http://PSROC.phys.ntu.edu.tw/cjp> >. Acesso em: 17 ago. 2011.

JUNFENG, H. C. et al. Optimized chemical bath deposited CdS layers for the improvement of CdTe solar cells. **ELSEVIER**, China, v. 95, n. 1, 2010. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024810006264> >. Acesso em: 25 ago. 2011.

JUNIOR, N. L. A. **Preparação e caracterização de semicondutores de PbS e Bi₂S₃ obtidos pelo método de deposição em banho químico**. 2002. 180 f. Dissertação (Mestre em Ciências dos Materiais, Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada)- Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista-UNESP, Ilha Solteira. 2002.

KASAP, S. O. **pn Junction devices and light emitting diodes**. Usask: pn Junction Devices an e-Booklet, [S.l.: s.n.], 2001. Disponível em: < <http://materials.usask.ca/samples/PNJunctionDevices.pdf> >. Acesso em: 12 set. 2011.

LEE, J. Effects of heat treatment of vacuum evaporated CdCl₂ layer on the properties of CdS/CdTe solar cells. **Current Applied Physics**, Amsterdam, v. 11, n. 1, p. S103-S108, 2011. Supplement 1. ISSN 1567-1739. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567173910004633> >. Acesso em: 12 set. 2011.

LI, Y. Z.; LI, X. M.; GAO, X. D. Effects of post-annealing on Schottky contacts of Pt/ZnO films toward UV photodetector. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 26, p. 7193-7197, 2011. ISSN 0925-8388. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838811008607> >. Acesso em: 25 set. 2011.

LIMA, S. M. **Variações microestruturais em filmes finos de CdTe submetidos ao tratamento térmico com CdCl₂**. 2000. 88 f. Tese (Mestre em Ciências em Ciências dos Materiais)- Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2000.

MANIFACIER, J. C.; GASLOT, J.; FILLARD, J. P. A simple method for the determination of the optical constants n, h and the thickness of a weakly absorbing thin film. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, London, v. 9, n. 1, p. 102-104, 1976. Disponível em: < http://www.ins.cornell.edu/~hoff/LECTURES/09S_510/SS14/ManifacierGaslotFillard.pdf >. Acesso em: 15 mar. 2011.

MCHARDY, J.; LUDWIG, F. **Electrochemistry of semiconductors and electronics**. New Jersey: Noyes Publications, 1992. 375 p. ISBN 0-8155-1301-1.

MIT DEPARTMENT OF PHYSICS. The photoelectric effect. **Spatrick Exp**, [S.l.], v. 1, n. 51, p. 5, 2011. Disponível em: < <http://web.mit.edu/8.13/www/JLEperiments/JLExp005.pdf> >. Acesso em: 12 set. 2011.

MORALES, O. M. **Construção e caracterização de células solares de filmes finos de CdS e CdTe**. 2011. 80 f. Dissertação (Mestre em Ciências dos Materiais, Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada)- Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista- UNESP, Ilha Solteira, 2012.

OKA, M. M. **Medida de quatro pontas**. [S.l.: s.n.], 2000. p. 6. Disponível em: < <http://www.lsi.usp.br/~dmi/manuais/QuatroPontas.pdf> >. Acesso em: 21mar. 2011.

PINHEIRO, W. A. **Construção de um Sistema CSS para Deposição de Células Solares de CdS/CdTe sem Quebra de Vácuo**. 2010. 179 f. Tese (Doutorado em Ciências em Ciência dos Materiais)- Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.

PINHEIRO, W. A. et al. Comparative study of CdTe sources used for deposition of CdTe thin films by close spaced sublimation technique. **Materials Research**, Rio de Janeiro, v. 9, n. 1, p. 47-49, 2006. ISSN 1516-1439. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/mr/v9n1/28570.pdf> >. Acesso em: 2 set. 2011.

PIÓRISHKIN, A. V.; RÓDINA, N. A. **FÍSICA I**. Moscú: MIR, 1986. 339 p.

PHY 312: ADVANCED LAB. **Photoelectric effecto**. [S.l.: s.n.], 2011, Disponível em: < <http://www.princeton.edu/~romalis/PHYS312/Photoelectric.pdf> >. Acesso em: 12 set. 2011.

RAMÓN, G. L. **Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5**. Centro de Investigación en Energía- Universidad Nacional Autónoma de México. México, [S.v, s.n], 2007. Disponível em: < <http://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/ManualJade65.pdf> >. Acesso em: 30 set. 2011.

REZENDE, S. M. **Materiais e dispositivos eletronicos**. 2. ed. São Paulo: Livraria da Fisica, 2004. 547 p. ISBN 85-88325-27-6.

ROMEO, N. et al. Recent progress on CdTe/CdS thin film solar cells. **Solar Energy**, Kidlington, v. 77, n. 6, p. 795-801, 2004. ISSN 0038-092X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X04002129> >. Acesso em: 15 set. 2011.

RUSSO, B.; CAO, J. Z. Fabrication and characterization of fluorine-doped thin oxide thin films and nanorod arrays via spray pyrolysis. **Applied Physics A**, Washington, v. 90, n. 4, p. 311-315, 2008. Disponível em: < <http://www.springerlink.com/content/175543g171002p77/fulltext.pdf> >. Acesso em: 4 set. 2011.

SAETRE, T. O.; MIDTGÅRD, O.-M.; YORDANOV, G. H. A new analytical solar cell I–V curve model. **Renewable Energy**, Oxford, v. 36, n. 8, p. 2171-2176, 2011. ISSN 0960-1481. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148111000346> >. Acesso em: 5 set. 2011.

SHALIMOVA, K. V. **Física de los semiconductores**. MOSCÚ: MIR, 1975. 320 p.

SOUSA, M. A. C. F. **Estudo das propriedades elétricas de compósitos carbono-argila obtidos a partir da borra de petróleo pelo método de quatro pontas**. 2010. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2010.

TAO, C. S.; JIANG, J.; TAO, M. Natural resource limitations to terawatt-scale solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 95, n. 12, 2011. ISSN 0927-0248. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024811003527> >. Acesso: 12 set. 2011.

TSUJI, M. et al. Characterization of CdS thin film in high efficient CdS/CdTe solar cells. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 214-215, n. 1, p. 1142-1147, 2000. ISSN 0022-0248. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024800002918> >. Acesso em: 12 set. 2011.

VENEZUELA, M. E. M. S. **Teoria de semicondutores**. [S.l.: s.n., 2010?]. Disponível em: < <http://www.iutlv.edu.ve/iutlv/materia/fundamento/modulo.pdf> >. Acesso em: 20 maio 2011.

YENNY, N. **The physics of solar Cells**. [S.l.: s.n., 2011?] Disponível em: < <http://www.worldscibooks.com/physics/p276.html> >. Acesso em: 12 set. 2011.

YU, P. Y.; CORDONA, M. **Fundamentals of semiconductors**. 4. ed. London: Springer, 2010. 793 p. ISBN 978-3-642-00709-5.