

"PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE
CdS PARA APLICAÇÕES FOTOVOLTAICAS"

Paulo Garcia de Souza

Orientador: Prof. Dr. René Brenzikofer

Trabalho apresentada ao Instituto de Física "Gleb
Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas,
como parte dos requisitos necessários a obtenção
do título de Mestre em Ciências

- agosto de 1980 -

A meus pais e Hebe
pelo apoio

AGRADECIMENTOS

Sou sinceramente agradecido a muitas pessoas en
tre elas:

O Prof. Dr. Renê Brenzikofer pela orientação nos
rumos do trabalho.

O Prof. Dr. Ivan Chambouleyron pela discussão e
interpretação dos resultados.

A FAPESP, FINEP, CNPq e CESP pelo suporte fi
nanceiro.

O pessoal da sala: Annette, Lygia, Márcia, João,
Neusa pelo apoio constante.

O pessoal do apoio técnico: Ana Carolina, Prof.
Siekman, Gil, Piacenti, Isabel, Paulo Cezar e Ailton.

O pessoal da hora final do trabalho: Ana Toma,
Loritilde, Waldir e Charles e Cia.

E os amigos de sempre, pelo apoio, estima e coope
ração.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	Introdução.....	01
CAPÍTULO 2	Teoria.....	03
	2.1 - Absorção.....	03
	2.1.1 - O Coeficiente de absorção.....	07
	2.1.2 - Dependência do coeficiente de absorção com $h\nu$	08
	2.2 - Separação das cargas fotogeradas.....	09
	2.3 - Polarização da junção.....	10
	2.4 - Heterojunções.....	12
	2.5 - Circuito equivalente.....	13
CAPÍTULO 3	Experimental	16
	3.1 - Sulfeto de Cadmio.....	16
	3.1.1 - Obtenção do CdS em pó e de monocristais.....	17
	3.1.2 - Evaporação.....	20
	3.1.3 - Vaporização ("spray").....	22
	3.2 - O Sulfeto Cuproso.....	30
	3.2.1 - A tecnica de Clevite.....	30
	3.2.2 - Caracterização das fases do Cu_xS	32
	3.3 - Os contatos elétricos.....	33
	3.3.1 - Contato ohmico no CdS.....	35
	3.3.2 - Cálculo da espessura do filme eletrodepositado.....	35
	3.3.3 - A grade coletora sobre Cu_2S	36
	3.4 - As características optoeletricas da junção.....	37

3.4.1 - Resposta espectral e eficiência quântica do dispositivo.....	38
---	----

3.4.2 - A característica $V \times I$	39
---	----

CAPÍTULO	4	Conclusão.....	42
APÊNDICE	A	Transições eletrônicas próximas a transição fundamental.....	46
APÊNDICE	B	Vaporização a técnica de Jordan	53
APÊNDICE	C	A evaporadora.....	57
APÊNDICE	D	A técnica de Clevite.....	59
APÊNDICE	E	Eletrodeposição de Zinco.....	60
APÊNDICE	F	Sistema de tratamentos térmicos com atmosfera controlada.....	61

RESUMO

Neste trabalho é testada a produção de filmes finos de CdS por vaporização de uma solução aquosa contendo os ions Cd^{++} e S^{--} , uma técnica recente e promissora, visando sua aplicação em fotodiodos em junções do tipo CdS/Cu₂S.

Paralelamente, para fins de comparação, foram crescidos monocristais e filmes finos evaporados de CdS.

Os filmes de CdS produzidos por vaporização, tem coloração alaranjadas e a superfície apresenta uma camada de grãos de ordem demicron e sobre esta grãos maiores, da ordem de 100 μm . Os filmes são policristalinos com estrutura hexagonal e sem orientação preferencial, conforme determinado por difração de RX. Apresentam transição eletrônica direta com banda de energias proibidas de 2.37eV, e formam contato elétrico ohmico com zinco.

Os filmes de Cu_xS crescidos por troca iônica sobre o CdS, tem estrutura Djurlite, $1.96 > x > 1.86$, coloração escura e formam contato ohmico com ouro.

A heterojunção formada por ambos apresenta conversão fotovoltaica, envelhecimento quando exposta ao ar e eficiência de conversão baixa.

ABSTRACT

We have tested the production of CdS thin films by vaporization of an aqueous solution containing the ions Cd^{++} e S^{--} , a recent and promising technic, aiming its utilisation in photovoltaic converters by means of the junction CdS/ Cu_2S .

In parallel we have grown single crystals and evaporated thin films of CdS.

The films of CdS produced by vaporization are orange colored and the surface presents a layer of small grains of the order of microns and over it larger grains of the order of $100\mu\text{m}$.

The films are polycrystalline, with hexagonal structure, and without any preferred orientation, as tested by X Ray diffraction.

They present a direct band gap in 2.37eV and ohmic contact with Zn.

The cuprous sulfide Cu_xS grown by ionic exchange on top of the CdS have the Djurlite structure $1.96 > x > 1.86$, dark color and make ohmic contact with Au.

The heterojunction formed by both present the photovoltaic conversion, aging when exposed to the air, and low conversion efficiency.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Esta monografia apresenta os resultados do estudo realizado visando a obtenção de filmes finos de sulfeto de cádmio para aplicações fotovoltaicas.

O objetivo do estudo foi identificar os passos mais importantes e os pontos críticos do processo de fabricação dos fotodiodos que utilizam a junção $(N)CdS/Cu_2S(P)$ e não a fabricação de um dispositivo competitivo como produtor de energia elétrica. Este sim viria como continuação natural do presente estudo que conserva sempre um caráter introdutório das técnicas utilizadas.

O efeito fotovoltaico no CdS foi inicialmente descoberto por Reynolds em 1954 (1), quando estudava o efeito de diferentes metais como contato elétrico sobre o semicondutor, e observou que o cobre produz um efeito Shottky, ou seja, forma um diodo com CdS . Posteriormente se compreendeu que não é o cobre mas sim o composto Cu_2S que se forma sobre o CdS o responsável pela formação da barreira de potencial e do efeito fotovoltaico observado.

Como a radiação solar tem 60% do total na faixa entre 1.0 e 2.4eV, a junção CdS/Cu_2S , onde o primeiro tem a banda de energias proibidas (gap) com 2.4eV e o segundo em torno de 1.2eV, tornou-se muito estudada visando sua utilização na conversão direta da energia solar.

A partir da década de 1950 com o desenvolvimento da teoria e das propriedades de diversos materiais semicondutores, os princípios fundamentais que lideram o funcio-

namento das células solares foram compreendidos, e já na década de 1970 os grandes esforços para a aplicação prática, como forma de produção de energia elétrica, em grande escala eram: o custo e a eficiência de coleção das células solares.

Em 1975 Jordan (2) propôs uma técnica alternativa para a produção de filmes finos policristalinos de CdS. A técnica conhecida como pulverização (spray), consiste na pulverização de uma solução por meio de um gás em uma amostra mantida a certa temperatura, que é simples, barata e apropriada para a produção de filmes em grande escala, e por isso cativou os pesquisadores de várias partes do mundo; nos últimos anos muito trabalho tem sido dedicado ao seu aprimoramento.

No so estudo abrangeu todos os pontos da fabricação da célula, da construção de equipamentos apropriados à produção e caracterização dos filmes e a obtenção do ainda fraco, efeito fotovoltaico.

Iniciamos a monografia com a apresentação de elementos da teoria do estado sólido que descrevem a absorção e determinação das características óticas dos materiais, e noções básicas de junções P/N e Heterojunções que facilitem o entendimento do texto.

No segundo capítulo descrevemos o procedimento experimental utilizado, tanto na produção dos filmes e da junção, como na análise de suas características estruturais, óticas e optoeletrônicas. Nos apêndices apresentamos os detalhes das montagens utilizadas, e algumas sugestões para otimizá-las.

Concluimos apresentando um balanço dos resultados obtidos e sua interpretação, que indica algumas sugestões nossas para a continuação do estudo.

CAPÍTULO 2 TEORIA

Neste capítulo apresentamos idéias básicas e o princípio de funcionamento do dispositivo utilizado para conversão direta da radiação eletromagnética (EM) proveniente do sol, em eletricidade.

Buscamos simultaneamente definir alguns parâmetros úteis no decorrer da monografia.

A primeira característica necessária para a conversão é que o material seja capaz de absorver a radiação solar e restituí-la sob forma de energia elétrica. Assim além de absorver a radiação e gerar portadores de carga é necessário que se faça com que circulem por um circuito externo à célula.

2.1 - Absorção

O processo físico que corresponde a absorção da radiação E.M é a transição de um elétron no cristal de um certo nível de energia a outro excitado, pela absorção da energia contida na radiação.

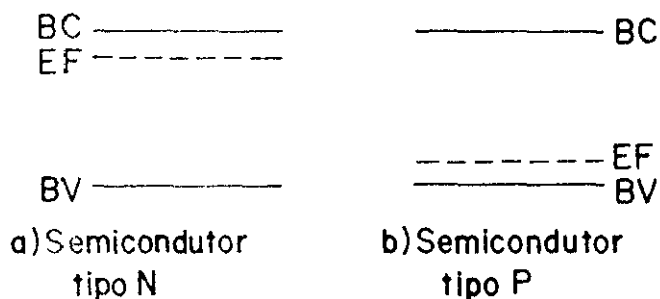


Fig. 1 - Esquema de Bandas de Energia em um Semicondutor

Os semicondutores são materiais que possuem

(fig.1) duas bandas de estados de energia bem definidas, a banda de valência (BV) e a de condução (BC) com uma região de energias proibidas (gap) entre elas.

A temperatura de 0°K a função de distribuição de Fermi que regula a ocupação, destes estados de energia pelos elétrons, implica que estejam ocupados todos os estados até o nível de Fermi, e desocupados os da banda de condução. Neste caso o material é isolante elétrico. A medida que a temperatura aumenta a função de Fermi apresenta probabilidade não nula de haver estados ocupados na BC e assim teremos as bandas não completamente cheias e poderá ocorrer a condução elétrica (3).

A absorção de radiação em um semiconductor se dá sobretudo através da transição fundamental de um elétron do topo da banda de valência a um estado desocupado na B.C., ou seja, ela só ocorrerá caso a energia da radiação ($h\nu$) seja maior ou igual ao "gap" de energias proibidas, da ordem de 1eV , caso esta não seja suficiente a transição não ocorre e o material permitirá sua passagem sem absorver.

Assim já que a maior parte da radiação. EM proveniente do sol está entre 1 e 3.3eV os semicondutores são a princípio materiais apropriados para absorvê-la. Resumindo o comportamento destes face a incidência de luz podemos escrever:

- $h\nu > E_{\text{gap}}$ - absorve e gera portadores de carga em condição de conduzir corrente elétrica
- $h\nu < E_{\text{gap}}$ - o material é transparente permitindo a passagem da luz.

A transição eletrônica fundamental por sua vez pode ocorrer essencialmente de duas maneiras:

- (A) - transição puramente energética, pela absorção de um foton, as transições diretas fig. 2a .
- (B) - transição envolvendo também uma variação do momento do elétron, fig. 2b , que envolve a absorção de um foton e emissão ou absorção de um fonon.

TRANSIÇÃO DIRETA

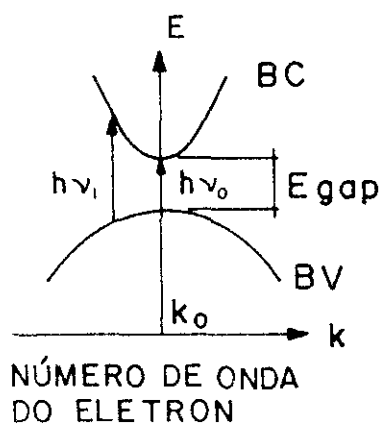


Fig. 2a

TRANSIÇÃO INDIRETA

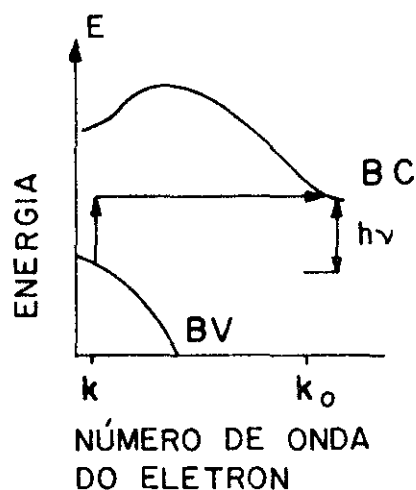


Fig. 2b

Transição Eletrônica Fundamental

Como será mostrado a seguir é possível determinar o "gap" do semicondutor e o tipo da transição fundamental, através da análise do coeficiente de absorção e de sua dependência com a energia $h\nu$.

2.1.1 - O Coeficiente de Absorção $[\alpha(h\nu)]$

A capacidade de um material de absorver a radiação EM de determinada energia $h\nu$ é descrita por um coeficiente de absorção $[\alpha(h\nu)]$, geralmente dado em unidades de cm^{-1} .

Se observamos a figura 3, onde " $S(h\nu, z), \text{W/cm}^2$ " é a densidade superficial de energia transportada pela radiação, notamos que uma parcela é refletida ao atingir a superfície $z=0$, e outra penetra no material; desta uma parte será absorvida, haverá nova reflexão na superfície $z=t$, e o restante será transmitido.

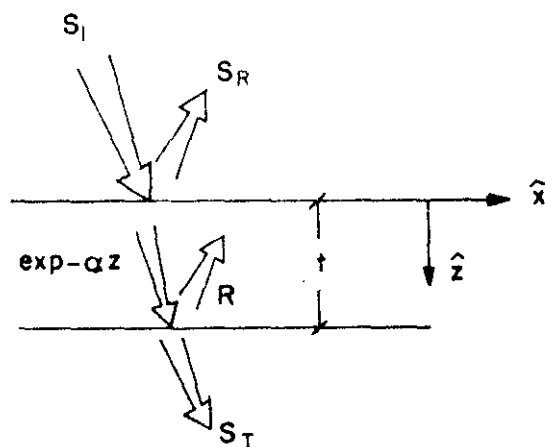


Fig.3 - Comportamento da radiação EM, S , incidente sobre uma amostra de espessura t

Analicamente pode se escrever:

$$(1) \quad S(h\nu, z=0) = S(h\nu, 0) = S_1(h\nu) (1 - R(h\nu))$$

onde $R(h\nu)$ é o coeficiente de reflexão do material.

O comportamento de $S(h\nu, z)$ dentro do material pode ser descrito como:

$$(2) \quad S(h\nu, z+dz) = S(h\nu, z) - \alpha(h\nu) dz S(h\nu, z)$$

donde vem que:

$$(3) \quad S(h\nu, z) = S(h\nu, 0) \exp(-\alpha(h\nu) z)$$

A equação 3 mostra que $z = \alpha^{-1}$ corresponde a distância para a qual é absorvido $1/e$ da radiação que penetra no material.

Para uma luz "branca" com espectro $S_1(h\nu)$ incidindo sobre um semiconductor de "gap" E_g e espessura t temos então que a potência total absorvida por cm^2 de superfície será:

$$(4) \quad \Delta S = \int_{E_g}^{\omega} d(h\nu) \int_0^t dz S_1(h\nu) (1 - R(h\nu)) (1 - \exp(-\alpha(h\nu) z))$$

e a potência total transmitida $|S_T|$ será:

$$(5) \quad S_T = \int_{E_g}^{\omega} d(h\nu) \int_0^t dz S_1(h\nu) (1 - R(h\nu))^2 \exp(-\alpha(h\nu) z)$$

caso a incidência seja perpendicular a superfície do material em primeira aproximação temos ainda:

$$(6) \quad R(h\nu) = -\frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$$

onde n é o índice de refração do material.

2.1.2 Dependência do Coeficiente de Absorção $\alpha(h\nu)$ com $h\nu$

O coeficiente de absorção $\alpha(h\nu)$ deve exprimir a natureza da transição eletrônica i.e. se é direta, fig 2a, ou indireta, fig 2b, além das condições quânticas que determinam a probabilidade de ocorrer a transição de um elétron desde um estado inicial E_i até um estado final E_f , tais que: $E_f - E_i = h\nu$.

O cálculo mais detalhado é feito no Apêndice A, para o caso de transições próximas da fundamental ou seja $h\nu \approx E_g$, e nos conduz aos seguintes resultados:

A dependência do coeficiente de absorção $\alpha(h\nu)$ com a energia da radiação incidente, $h\nu$, para o caso em que a simetria do cristal não proíbe a transição com energia correspondente ao mínimo de separação entre as bandas é:

a) Absorção através de transições diretas

$$\alpha(h\nu)h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (7)$$

b) Absorção através de transições indiretas

$$\alpha(h\nu)h\nu = B(h\nu - E_g)^2 \quad (8)$$

Donde se observa que o valor de $h\nu$ para o qual $\alpha(h\nu)h\nu = 0$ determina o "gap" do semiconductor, e a forma da curva o tipo de transição que ocorre.

Experimentalmente o processo utilizado é: mede-se a potência total transmitida para cada comprimento de onda da radiação incidente e determina-se $\alpha(h\nu)$ através da eq. (5)

2.2 - Separação das Cargas Fotogeradas

Afim de aproveitar os portadores de carga fotogerados, elétrons na BC e buracos na BV devemos implantar no material um campo elétrico, de tal forma que conduza o elétron através de um circuito externo para seu estado de mais baixa energia livre, i.e. na banda de valência, neste percurso há a reposição da energia absorvida da radiação.

Pederíamos então utilizar uma bateria, como é feito nos fotômetros em câmaras fotográficas, mas nosso dispositivo deve ser autosuficiente, ou seja, desejamos retirar potência elétrica da célula e não fornece-la.

O dispositivo isento de pilha é conseguido através da junção de dois semicondutores tipo N e tipo P figs. (1a, 1b) no que se chama a junção P/N.

O ajuste dos níveis de Fermi dos semicondutores, em busca da mais baixa energia livre causa como mostrado esquematicamente no diagrama de energia dos elétrons, fig.(1c), o entortamento das bandas na junção e consequente formação de um campo elétrico, que conduz os elétrons em direção do lado N e os buracos em direção ao lado P onde ambos são majoritários.

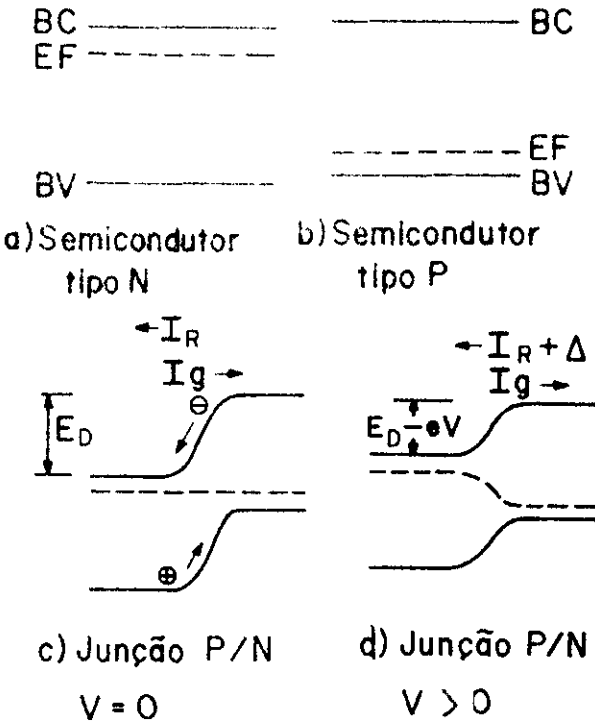


Fig. 1 - Esquema de Bandas de energia e Polarização da Junção

2.3 - Polarização da Junção

Neste parágrafo fazemos análise do comportamento da junção P/N caso a ela seja aplicada uma diferença de potencial, isto vai nos levar inicialmente a equação de Schockley para o diodo e a seguir a compreensão de porque é possível retirar potência deste dispositivo quando iluminado.

A figura (1c) mostra dois tipos de correntes competindo, as correntes de recombinação I_R e de geração I_G . A corrente de recombinação é essencialmente dependente da altura da barreira de potencial que os portadores devem vencer para cruzarem a junção, e está ligada a esta através de uma exponencial na forma usual da aproximação de Boltzmann, enquanto a corrente de geração corresponde a pares gerados termicamente que migram sob ação do campo elétrico para o outro lado da junção. Na condição de equilíbrio e no escuro tem se corrente nula através de dispositivo, o que corresponde a:

$$I_{RO} = I_{GO} \quad (9)$$

Tendo em mente que representamos a energia dos elétrons onde $E = -eV$, sendo V o potencial aplicado, façamos a polarização da junção.

A) Polarização direta-negativo no lado N e positivo no lado P. A fig. (1d) mostra que neste tipo de polarização a altura da barreira de potencial, E_d , é reduzida de eV , isto produz um aumento de I_R como: $I_R(V) = I_{RO} \exp((eV)/kT)$ (10) como a temperatura é mantida constante I_G não se altera, assim a corrente total que passa na junção, $I = I_R - I_G$, é dada por:

$$I(V) = I_{GO}(\exp(eV/kT) - 1) \quad (11)$$

Esta é a equação de Schokley, ref.4 para o diodo. No caso real é incluído um fator (A) no denominador da exponencial, que indica a qualidade do diodo e enfim leva em conta to-

dos mecanismos de recombinação que podem fazer a eq(11) não estritamente válida, assim no caso geral temos:

$$(12) \quad I(V) = I_{G0} (\exp(eV/AkT) - 1)$$

B) Polarização inversa.

A análise do comportamento da junção

caso o potencial aplicado tenha polaridade inversa ao caso A) levará a -

través de raciocínio análogo a eq(12) Fig. 1e - Polarização da Junção a única diferença entre os dois casos reside no fato que a barreira de potencial aumenta, fig(1e), e assim a corrente I_R diminui.

É interessante nos perguntarmos porque se diz que é possível retirar potência elétrica deste dispositivo.

No caso do paragrafo anterior, a aplicação de uma diferença de potencial no escuro, obtemos uma corrente $I = I_R - I_G$ fluindo do potencial positivo (P) para o negativo (N), assim sendo a potência foi cedida a célula.

$$(13) \quad P = VI > 0$$

Suponha se agora a situação inversa, ilumina-se a célula sem potencial algum aplicado, afim de haver geração de pares tome se $h\nu > E_g$

A disposição do esquema de bandas de energia dos elétrons é mostrada na figura (1f), onde podemos observar que a corrente I_G aumentará de ΔI_g devido a geração de pares eletrôn buraco na junção a mais que I_r cujo aumento é análogo ao caso A, fig1d.

Neste caso a corrente total $I = I_R - I_G$ torna se negativa, i.e. fluindo de N para P, e será tanto maior quanto mais iluminada for a célula. Utilizando a equação (13) vemos

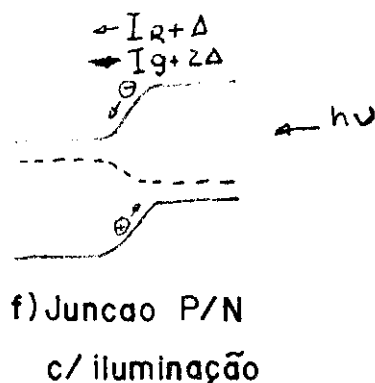
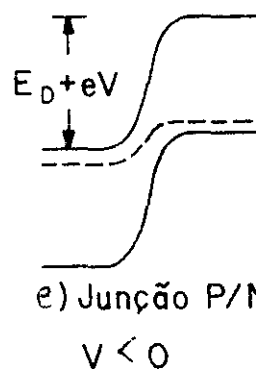


Fig. 1f

que a potência é negativa, ou seja a célula fornece potência elétrica. Neste caso V corresponde a diferença entre os níveis de Fermi

$$V = + (E_{FP} - E_{FN})/e$$

2.4 - Heterojunções

Até o momento não havia sido feita qualquer consideração sobre o "gap" dos semicondutores na junção P/N. Assim sendo, como em nosso caso eles são diferentes, 2.4eV para o CdS e 1.2eV para o Cu_2S é interessante mostrar os modelos utilizados para descrever o entortamento das bandas no caso da heterojunção em que o semiconductor tipo N tem o "gap" maior que o semiconductor do tipo P, $E_{gN} > E_{gP}$

A figura (4a) mostra esquematicamente as bandas de um semiconductor do tipo N, onde

χ - é a afinidade eletrônica

δ - representa o nível de dopagem do semiconductor, δ é tanto menor quanto mais

dopado for o material

$\phi = \chi + \delta$ é a função trabalho do material

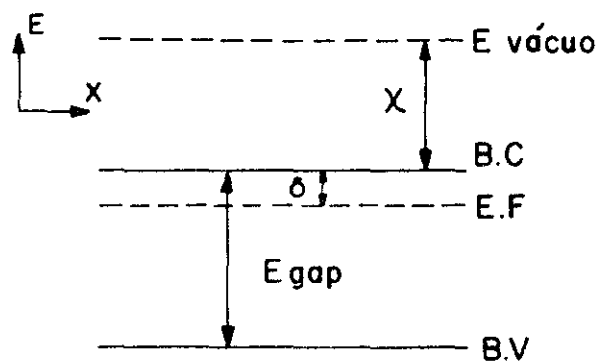


Fig. 4a - Níveis de Energia em Semiconductor Tipo N

As figuras (4b, 4c, 4d, 4e) mostram os quatro possíveis esquemas de bandas de energia dos elétrons da heterojunção onde $E_{gN} > E_{gP}$ todos a princípio são possíveis de ocorrer em junções do tipo estudado, no entanto, devido a

dificuldade de se determinar (χ) com precisão há discordância entre o modelo utilizado para explicar situações experimentais.

Bube et al ref. (5) utilizam o modelo das figuras (4d, 4e) enquanto Bordure et al, ref. 6, utilizam modelos conforme as figuras (4b, 4c).

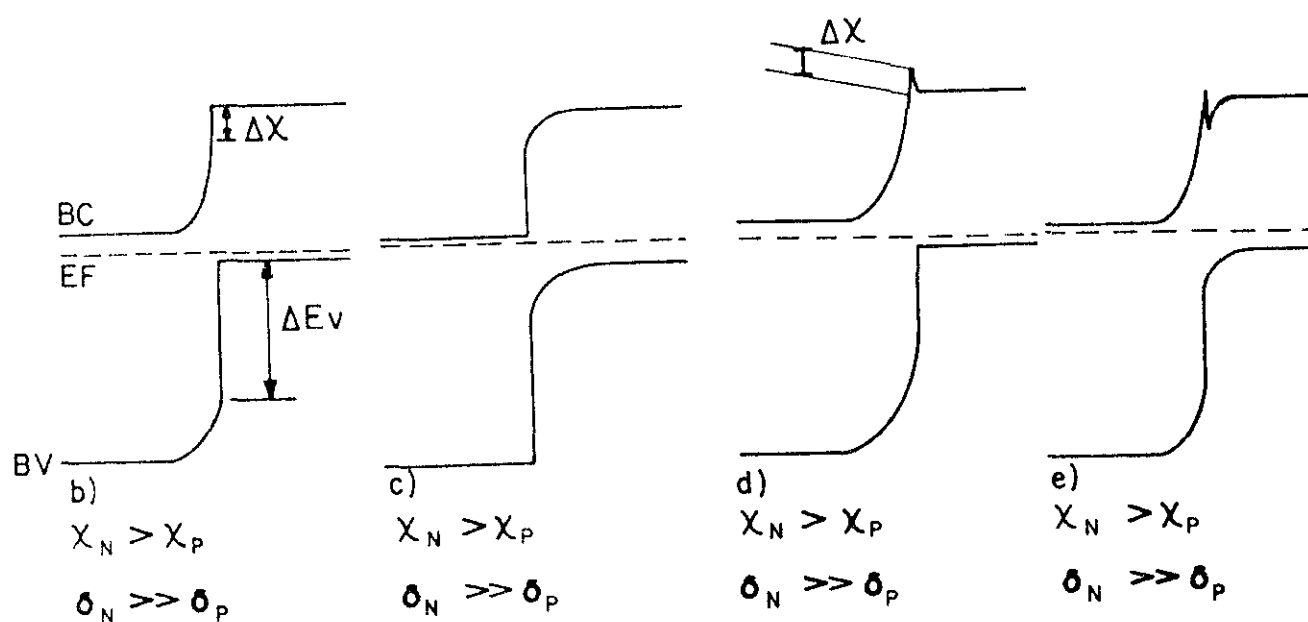


Fig. 4 - Modelos Utilizados para o Esquema de Bandas de Energia dos Elétronas Próximos a Interface da Heterojunção em que $E_{gN} > E_{gP}$

2.5 - O Circuito Equivalente

O circuito equivalente de uma célula solar em operação é mostrado na Fig (5), onde:

I_S - é uma fonte de corrente ideal que simboliza a corrente fotogerada

∇ - é o diodo que representa o campo elétrico na junção

R_S - é uma resistência em série que exprime a resistência intrínseca do dispositivo a passagem de corrente.

R_{Sh} é uma resistência em paralelo com a junção que representa as correntes de recombinação que fluem no sentido de P para N através da junção.

R_C - a resistência de carga, é onde se retira potência da célula e colocam-se os medidores quando da obtenção das curvas características do fotodiodo.

A resolução deste circuito nos dá para a corrente que passa na resistência de carga I.

$$I = I_S - I_0 \left[\exp \left| \frac{e(V - IR_S)}{AkT} \right| - 1 \right] - (V - IR_S)/R_{Sh} \quad (14)$$

Esta equação é insolúvel analiticamente, mas pode-se mostrar ref.(7), que caso a R_S seja baixa e R_{Sh} seja alta as derivadas nos pontos de contato com os eixos coordenados nos dão as resistências R_S e R_{Sh} .

Quando a resistência R_S é muito alta é possível expandir a exponencial na eq. (14) e obtem-se

$$I = I_S - \beta V, \quad \beta = \text{cte} \quad (15)$$

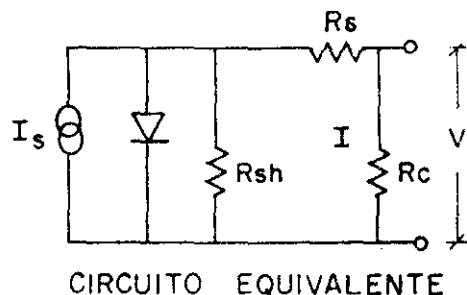


Fig. 5 - Circuito Equivalente da Célula Solar

A figura 6, abaixo, mostra o gráfico $I \times V$ correspondente a equação 14, no escuro e sob iluminação, bem como o limite (equação 15) em que R_S é muito alta.

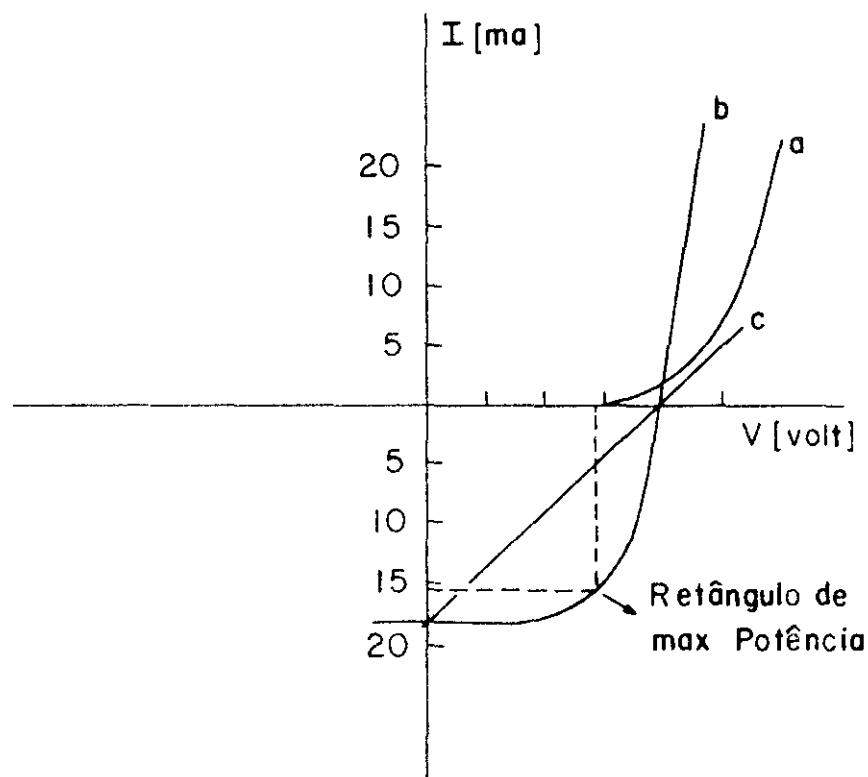


Fig. 6 - Curva Característica $V \times I$ típica da Junção Cu_xS/CdS
 a) no escuro
 b) sob iluminação
 c) limite em que R_S muito alta

CAPÍTULO 3 - EXPERIMENTAL

Neste capítulo abordamos as técnicas experimentais utilizadas para a construção do fotodiodo, iniciamos com o sulfeto de Cadmio, a seguir apresentamos um parágrafo sobre o sulfeto cuproso onde são discutidas também algumas propriedades dependentes da sua estequiometria; descrevemos então os contatos ôhmicos e, concluimos o capítulo apresentando as medidas optoeletrônicas feitas com o dispositivo completo.

No decorrer da discussão procuramos apresentar também os resultados experimentais relevantes na caracterização das propriedades dos filmes depositados.

3.1 - Sulfeto de Cadmio

Várias são as técnicas conhecidas e utilizadas para o crescimento de monocristais e filmes policristalinos de CdS, vários também são os artigos de "review" publicados que dão as referências das técnicas utilizadas, a tabela abaixo apresenta algumas das mais usuais técnicas de obtenção de filmes finos policristalinos de CdS.

Tabela 1 (*)

- Deposição por vapor
- Evaporação com substrato frio
- Evaporação com substrato aquecido
- Evaporação com as paredes aquecidas (Ref.8)
- "sputtering" em atmosfera de Argônio
- "Sputtering" em atmosfera de H_2S/Ar
- "spray", i.e. deposição por pulverização

- Sinterização do pó

(*) As referências dos processos abaixo podem ser encontradas em M. Savelli, J. Bougnot (Ref.9)

Neste trabalho o Sulfeto de Cadmio é obtido a través de três técnicas diversas, e com resultados também diferentes: o monocrystal, o filme policristalino e o amorfo.

3.1.1 - Obtenção do CdS em pó e crescimento de monocristais

Esta seção é dividida em duas etapas: a primeira relativa a sintetização do CdS em forma de pó e a segunda em que relatamos o procedimento utilizado para o crescimento do monocrystal. A figura 7 abaixo ilustra a sequência dos passos tomados.

OBTENÇÃO DO CdS E CRESCIMENTO DO MONOCRISTAL

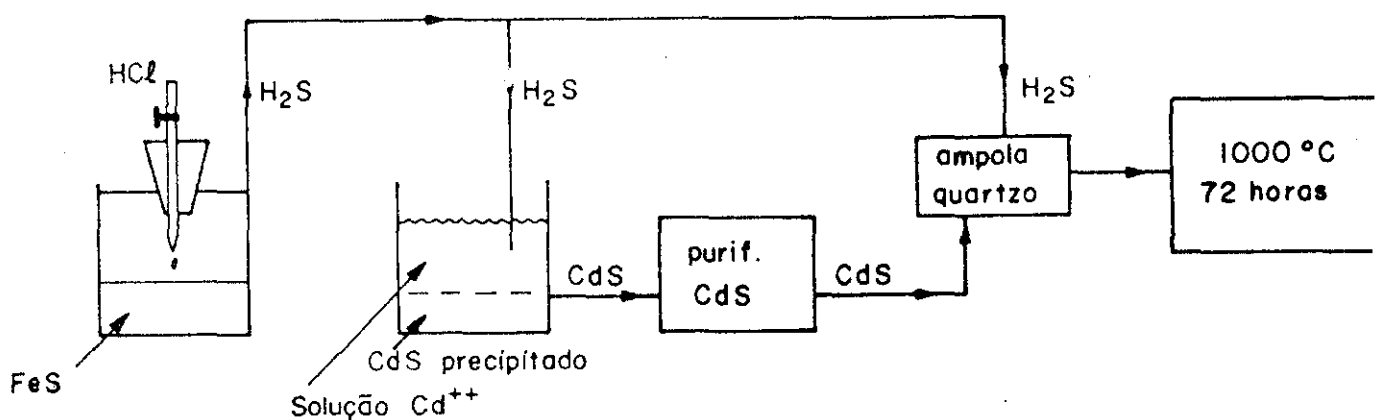


Fig. 7

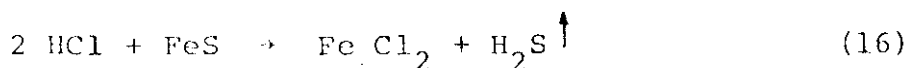
Ainda que o objetivo deste trabalho tenha sido o estudo das técnicas envolvidas na preparação da célula solar de CdS em forma de filme fino policristalino, esta parte de obtenção do CdS em forma de pó e crescimento do monocrystal, foi

importante por nos proporcionar melhor entendimento das propriedades do material na hora de produzir os filmes policristalinos.

Obtenção do CdS

A técnica de obtenção do CdS por precipitação foi realizada nos laboratórios de alunos de I.Q. da UNICAMP. Como pode ser observado (fig.7) ela consiste em borbulhar o H_2S em uma solução aquosa contendo ions Cd^{++} , resultando assim o CdS precipitado.

O H_2S é obtido na usual montagem de "KIPP" onde se goteja HCl sobre FeS, a reação $2 HCl + FeS \rightarrow FeCl_2 + H_2S$



se processa sendo liberado o gás, para purificação fazemo-lo passar por água a fim de retirar partículas em suspensão.

Cabe ressaltar que como o gás é extremamente tóxico todo o processo deve ser feito em ambiente protegido.

A solução portadora dos ions Cd^{++} deve se aquosa já que o produto final, CdS, é insolúvel em água, no entanto o reagente inicial pode ser tanto $CdCl_2$, $CdBr_2$, $CdSO_4$ ou $Cd(NO_3)_2$, em nosso caso utilizamos o último devido a maior solubilidade em água e consequentemente maior pureza do produto final. A reação ocorre a temperatura ambiente e o compromisso da molaridade da solução inicial está com a pureza e tamanho do grão do precipitado.

O CdS obtido a partir de solução de $Cd(NO_3)_2$ apresenta estrutura cúbica, zinc blend, (Ref.10), enquanto a partir de soluções de halogenias a estrutura é hexagonal, Wurtzite, é possível no entanto crescer monocristais da estrutura hexago-

nal a partir do pó de estrutura cúbica, uma vez que ocorre a mudança de fase com cozimento em atmosfera de enxofre a temperatura entre 600°C e 700°C (Ref.11).

Crescimento do Monocristal

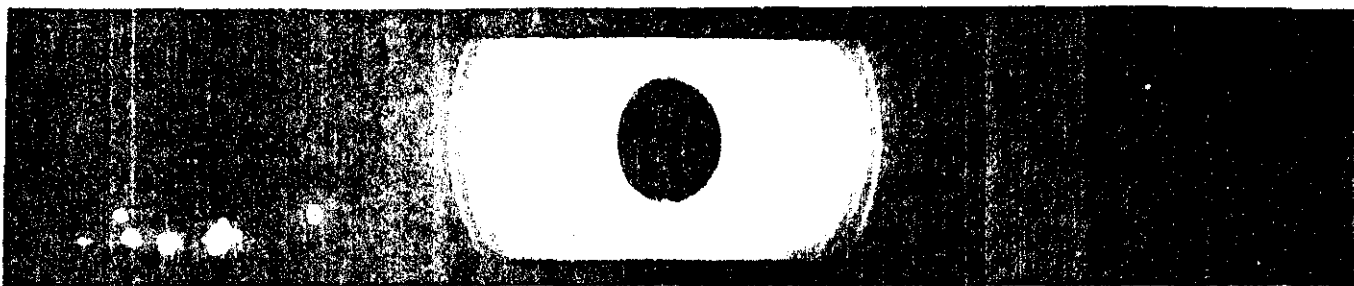
Para a obtenção do CdS monocristalino utilizamos a técnica descrita por Czyzak *et al* (Ref.12) e posteriormente aperfeiçoada por J. Greene *et al* (Ref.13).

O método consiste no cozimento por 72 horas, em presença de H_2S do pó de CdS, em uma ampola selada, para utilizá-lo, foi montado um sistema de tratamento térmico, Apêndice F, e usamos 10 gramas de CdS e 1/4 de atmosfera de H_2S a temperatura ambiente.

O resultado foram vários monocristais de dimensões até $3,0\text{ mm} \times 2,0\text{ mm} \times 1,5\text{ mm}$, de estrutura hexagonal, Greenockite, como mostra o espectro de difração do pó, na fig.8.

A análise mais detalhada do processo físico-químico envolvido neste tipo de crescimento pode ser encontrada em: (Ref.14).

(fig.8) Difração do pó, CdS monocristalino



Estrutura Hexagonal (Greenockite)

As linhas a partir do centro correspondem aos planos

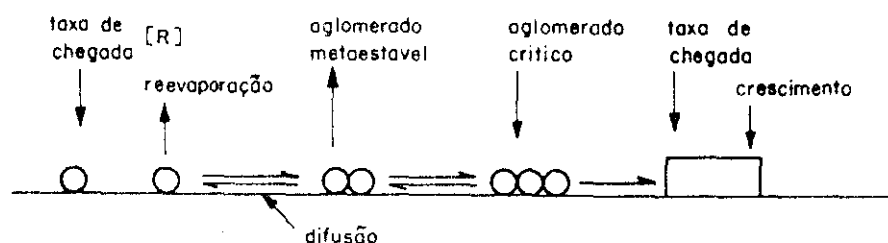
1)	100
2)	002
3)	101
4)	102
5)	110
6)	103
8)	112

3.1.2 - Evaporação

O processo físico que ocorre durante a evaporação de um material por aquecimento a vácuo é o aumento da pressão de vapor deste material quando aquecido, e o vapor que se expande dentro da câmpandula condensa sobre o substrato frio.

Muitas vezes na evaporação de compostos se utilizam gases que reagem com o material evaporado, e a nucleação do composto se dá no próprio substrato, as condições nestes processos são bastantes rigorosas e não foram objeto deste estudo, para o leitor interessado podemos sugerir (Ref.15).

O processo de nucleação e crescimento dos filmes evaporados se dá basicamente pela formação de aglomerados e posterior crescimento como mostra na (fig.9).



(fig.9) Processo de nucleação de filmes evaporados

A análise do processo de crescimento forma um tópico interessante, sobretudo porque será útil na compreensão do crescimento de filmes depositados por outras técnicas, assim fazemos a seguir um breve comentário.

Definindo: R - taxa de chegada ($\text{átomos}/\text{cm}^2 \cdot \text{seg.}$)

N_0 - nº de centros de absorção (cm^{-2})

D - Coef. de difusão na superfície do substrato
($\text{cm}^2/\text{seg.}$)

E_s - energia de adsorção dos átomos na superfície do substrato (eV)

E_f - energia de adsorção de átomos no filme (eV)

Temos três situações possíveis (Ref.15), mostradas na (fig.10)

a) $R \gg N_o^2 D$, que produz grãos pequenos e estrutura atômica irregular.

b) $R \ll N_o^2 D$ e $E_s > E_f$, onde se obtém nucleação horizontal.

c) $R \ll N_o^2 D$ e $E_s < E_f$, onde se obtém o crescimento tridimensional.

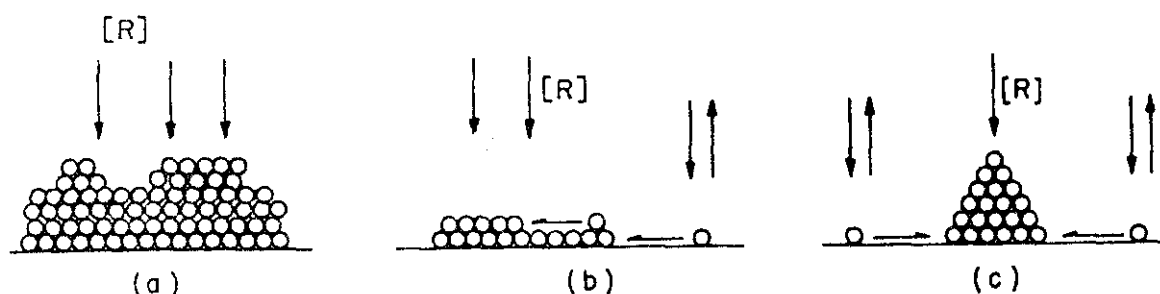


Fig. 10 - Processos de Crescimento de Filmes Evaporados

Com relação as tentativas de produção de filmes policristalinos de CdS apresentados na literatura pode se observar a importância da temperatura do substrato. As moléculas de CdS no processo de evaporação se dissociam e devem recombinar no substrato, se a temperatura deste for em torno de 150°C a pressão de vapor do enxofre é um pouco maior que a do cádmio, e são obtidas camadas com excesso de cádmio, enquanto que a 200°C aumenta a probabilidade de reevaporação do cádmio antes de recom-

binar-se com o enxofre. Os melhores resultados tem sido obtidos na faixa 180°C a 200°C (Ref.9). O dopante nestes processos tem sido introduzidos junto com a fonte CdS. O Índio é o mais comum no caso de células solares, ainda que polua o sistema de vácuo devido as altas pressões de vapor.

Nossas experiências com evaporação de CdS foram realizadas em uma evaporada de filamento, construída por nós, que descrevemos em detalhes no Apêndice C.

Nestas experiências utilizamos vácuo da ordem de 2×10^{-4} torr e o substrato, lâmina de microscópio não foi submetido a qualquer aquecimento durante o depósito. O filme evaporado a partir de monocristais, comerciais e crescidos por nós, sem qualquer dopante foi submetido a uma série de testes.

- A análise de sua condição estrutural por difração de RX foi feita pelo método de retroreflexão de Laue, e mostrou que os filmes são amorfos.

- Os espectros de transmissão ótica indicam a presença do "gap" em torno de 2.4 eV conforme esperado, a figura 13 mostra a comparação do espectro de transmissão dos filmes evaporados e produzidos por outras técnicas.

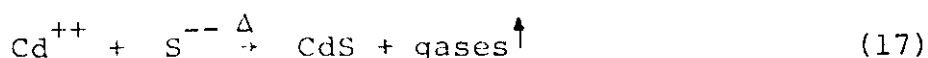
- Foi também testada a fotocondutividade dos filmes, com contatos elétricos, de zinco evaporado, espessados de 0,5 mm e nenhum sinal foi observado, provavelmente devido ao caráter amorfo e consequente baixo caminho livre médio, da ordem de 0,2 μm , Ref. 16.

3.1.3 - Vaporização ("spray")

A técnica conhecida como deposição por spray, no caso do CdS foi proposta por J.F. Jordan, Ref.2, em 1975,

e desde então tem sido largamente utilizada, por seu baixo custo, características industrializáveis e compatibilidade com a produção de filmes de CdS de características próprias para a aplicação fotovoltaica. Acreditamos que a técnica por seus princípios pode ser utilizada para a deposição de quaisquer semicondutor que se preste ao crescimento por fase epitaxial líquida.

Para a obtenção de filmes policristalinos de CdS se vaporiza sobre um substrato aquecido uma solução contendo os ions do composto. E a reação abaixo se processa a temperaturas acima de 250°C (Ref.9)



A dinâmica do crescimento dos filmes depositados por "spray" é dependente de uma série de fatores ligados as características da solução do substrato e da montagem utilizada.

A fim de facilitar o entendimento do processo listamos abaixo, tabela 2, alguns destes fatores, e a seguir comentamos sua influência no aspecto final do filme.

Tabela 2 (Ref.17)

- 1) Molaridade da solução
- 2) Viscosidade da solução
- 3) Tensão superficial das gotículas
- 4) Diâmetro das gotículas
- 5) Velocidade das gotículas ao atingir substrato
- 6) Fluxo de líquido por cm²
- 7) Temperatura do substrato
- 8) Características superficiais do substrato
- 9) Condutividade térmica do substrato
- 10) Condições do tratamento térmico posterior

As características 6, 7 e 8, ou seja o fluxo de líquido e as condições da superfície do substrato influem na dinâmica do crescimento de maneira análoga a apresentada para filmes evaporados § 3.1.2 (fig.10).

Quanto as características da gotícula de solução, quando os dois processos ficam claramente diferenciados, pudemos observar que:

- Um gota relativamente muito pequena favorece a reevaporação do filme antes do mecanismo de formação dos grãos, ou mesmo evaporação da gota antes de atingir o substrato, assim o filme demora a crescer o que por sua vez favorece a evaporação do contato inferior de zinco.

- Uma gota relativamente muito grande não possui tensão superficial suficiente para suportar o impacto com o substrato, e tende a respingar, e ao evaporar deixa muitos grãos pequenos e desconectados, ou manchas na superfície, o que contribui para a formação de filmes descontínuos, hinomogeneos e de baixa aderência.

- Uma gota pequena tem tensão superficial suficiente para suportar o impacto, e deverá se deslocar sobre o substrato de maneira coerente com as propriedades da superfície, favorecendo assim a coalescência e a formação de um filme rigido, homogêneo e policristalino.

Assim sendo as características do bico de spray e do fluxo de líquido utilizado tornaram-se determinantes no aspecto final do filme.

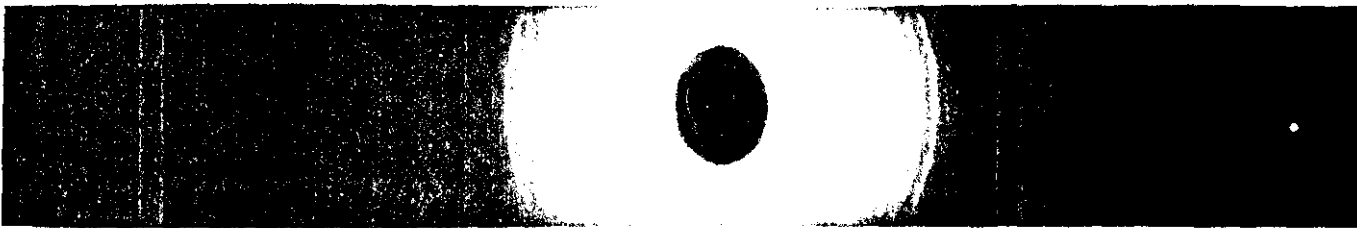
Quanto as características do substrato, cabe comentar que a condutividade térmica deste determina sua capacidade de dissipar calor.

dade de manter a temperatura estável na superfície, apesar do fluxo contínuo de solução e da reação endotérmica que ocorre para a formação do CdS.

A temperatura exata da superfície da amostra durante o depósito, é uma característica difícil de ser medida, devido a uma série de fatores, notadamente a **pressão de contato** do termopar com a amostra, e possíveis turbulências próximo da superfície.

Os detalhes do bico de spray e da montagem utilizada são mostrados no Apêndice B. A solução portadora dos ions Cd^{++} e S^{--} é uma mistura estequiométrica de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0,2M com $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 0,2M, o substrato de cobre com uma camada de zinco eletrodepositado ou lâmina de microscópio, para medidas de transmissão, é mantido a temperatura em torno de 300°C .

A caracterização estrutural por difração de RX mostra que os filmes são policristalinos sem direção preferencial de crescimento (fig.11) e os microcristais obedecem a estrutura hexagonal Greenockite (fig.12).



(fig.12) Difração do pó do CdS policristalino

Linhas a partir do centro	Plano
1)	100
2)	002
3)	101
4)	102
5)	110
6)	103
8)	112

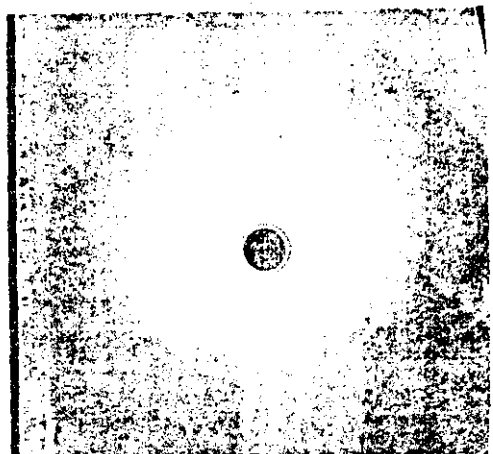


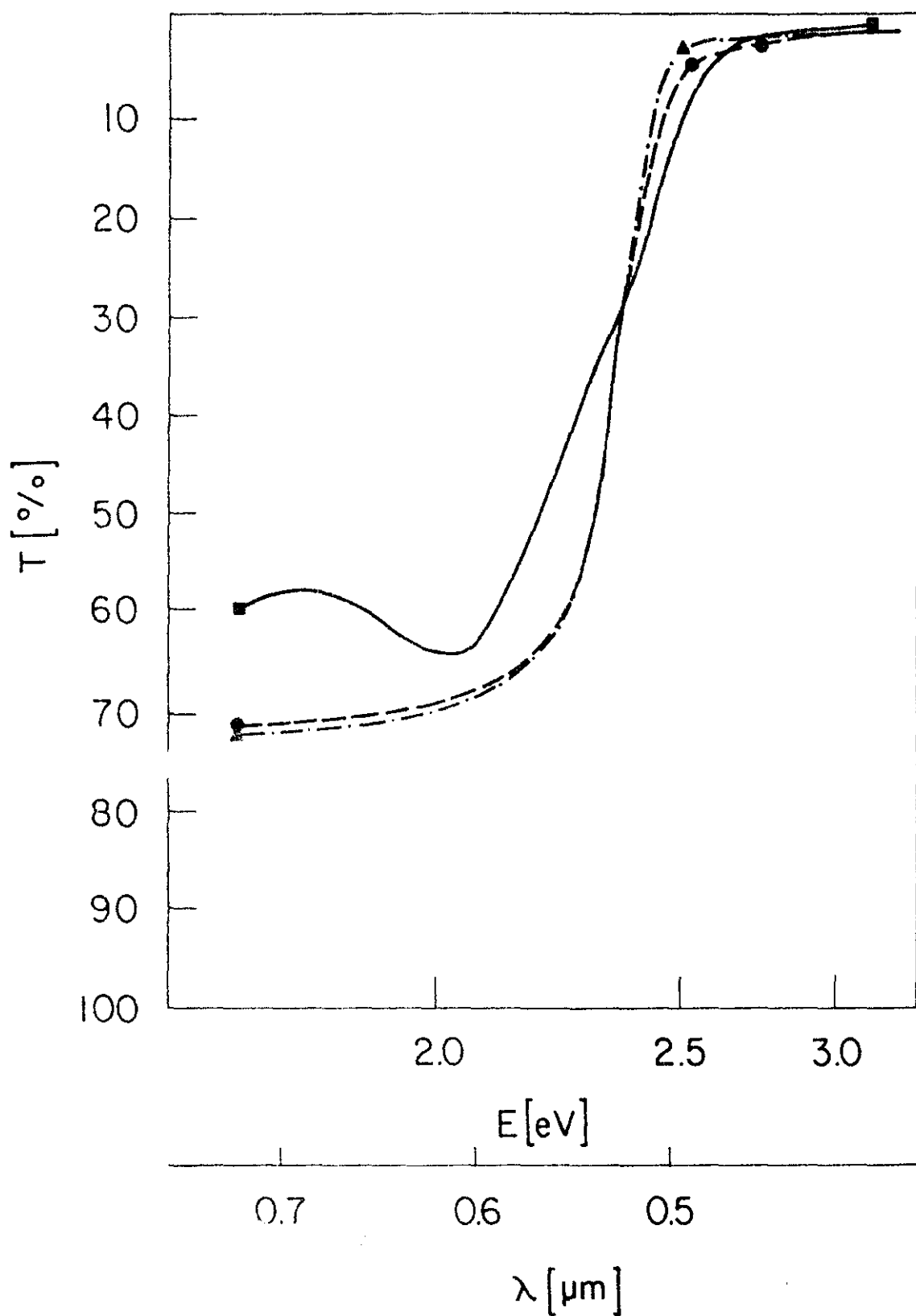
Fig. 11 - Fotografia Laue do Filme de CdS feito por Vaporização

Pode-se observar ainda, no microscópio ótico, que a superfície do filme apresenta uma camada densa de pequenos grãos da ordem de alguns microns, e sobre esta alguns grãos maiores, de até 100µm. Tem sido sugerido que a formação destes dentritos se deve a carência de enxofre, Ref.18, no composto, provavelmente associada a uma situação como a mostrada na figura 10.

A característica 10, que corresponde ao tratamento térmico após o depósito é a mais largamente estudada atualmente e acredita-se que melhora as propriedades elétricas dos filmes, sobretudo a resistividade e a mobilidade dos portadores de carga, vários pesquisadores tem sugerido o cozimento a temperaturas variando de 400°C a 550°C, em diferentes atmosferas, ref. 19, 20 e 21.

Para as camadas depositadas sobre cobre zincado observamos que com o cozimento em ar a temperaturas em torno de 500°C o filme descola, enquanto caso o substrato seja alumínio zincado tal não ocorre, por outro lado a aderência do zinco com o alumínio na eletrodeposição é mais fraca que com o cobre. Assim optamos pelo cozimento em ar a 420°C, temperatura próxima ao ponto de fusão do Zn e dentro da faixa de estrutura "zinc blend" da liga Cu/Zn, o tempo de cozimento foi mantido em 2 1/2 horas.

Ainda assim não foi obtida a desejada melhora da resistividade dos filmes, o que dificultou as medidas pela técnica de 4 pontos, Ref.22.



(fig.13) Transmissão Ótica Espectral para Filmes Finos CdS produzidos por "spray" e evaporados

■ Evaporado
●, ▲ Por "Spray"

Visando determinar o gap Ótico do CdS produzido por "spray", utilizando as noções desenvolvidas no parágrafo 2.1. desta monografia, foram feitas algumas medidas das características óticas dos filmes.

Inicialmente foi medido o ângulo de Brewster, e apesar de não serem especulares os filmes produzidos por "spray" obtivemos o índice de refração (n) igual a 2.08 ± 0.1 , bastante próximo ao do CdS monocristalino $n = 2.24$.

A seguir medimos o espectro de transmissão no visível, em um espectrômetro Zeiss de feixe único e perpendicular as amostras, que previamente calibrado nos permite um erro menor que 1%.

A figura 13 mostra a comparação dos espectros das produzidas por evaporação e por spray, onde se observa que a princípio os filmes têm características óticas bem próximo do esperado, a confirmação desta hipótese vem ao calcularmos o "gap" Ótico dos filmes produzidos por spray, quando observamos tratar-se de uma transição direta com banda proibida de energias de 2.37ev. A figura 14 mostra o comportamento linear da curva $(\alpha \times E)^2 \times E$, característico deste tipo de transição, conforme já mostrado no Apêndice A e na equação (7).

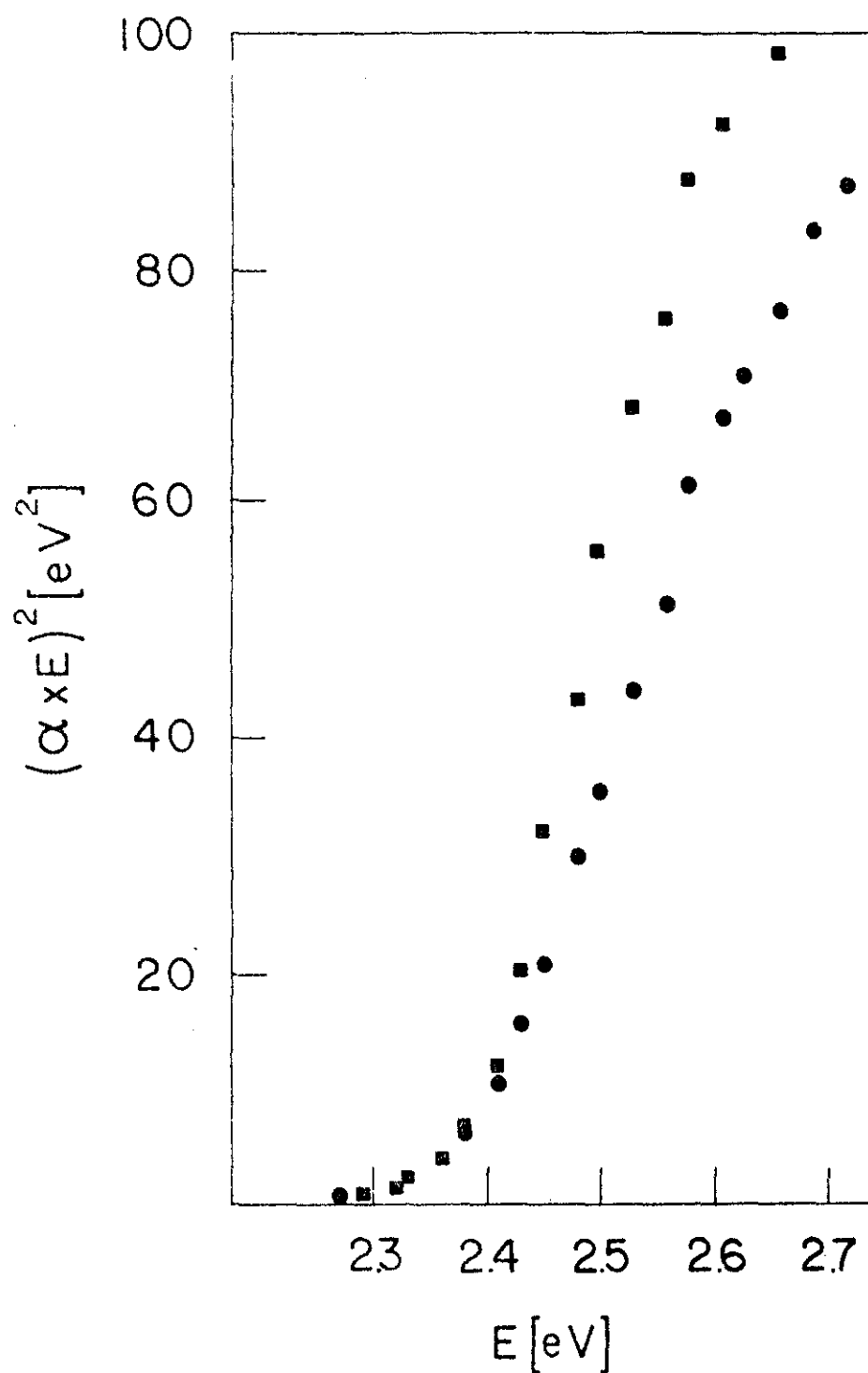


Fig. 14 - Determinação da Transição Eletrônica Fundamental e da Banda de Energias Proibidas de CdS Produzidos por Vaporização

3.2 - O Sulfeto Cuproso, Cu_2S

Diferente do CdS o Cu_2S é um semicondutor do tipo P de difícil produção e para o qual existem menos técnicas de crescimento conhecidas:

1 - A técnica de obtenção do pó que utilizamos para sintetizar o CdS , descrita no parágrafo 3.11 nos permite obter apenas o CuS , e o Cu_2S deve ser obtido a partir deste por sulfurização ou seja tratamento térmico em atmosfera de enxofre, ref 23.

As outras técnicas conhecidas são:

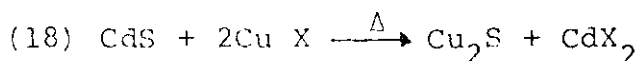
2 - Técnica de Clevite, onde o Cu_2S é obtido por troca iônica dos ions 2Cu^+ por Cd^{++} ao mergulhar o CdS em uma solução contendo os ions Cu^+ .

3 - Técnica de Philips, ref. 24.

4 - Sulfurização do Cobre, ref. 25.

5 - Sulfurização do cloreto cuproso, CuCl , ref. 25.

3.2.1 - A Técnica de Clevite - Ou de crescimento topotaxial por troca ionica, conhecida na literatura como "dipping", consiste na obtenção do Cu_2S através da imersão do CdS em uma solução contendo ions Cu^+ , onde ocorre devido ao pH ácido e a temperatura a reação abaixo



onde X é Cl, Br ou I

Esta técnica é a mais utilizada na produção de células solares do tipo $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$, uma vez que o seu domínio permite em uma só operação obter o semicondutor do tipo P e for-

mar a junção, tendo em vista este tipo de aplicação varias são as tentativas de melhoria da solução utilizada a fim de otimizar a homogeneidade bem como as características geométricas e elétricas da junção, ref. 9.

Para fazer a experiência, montamos o equipamento descrito no apêndice D, onde a função do agitador magnético é melhorar a homogeneidade do ataque químico, e do borbulhamento de Argônio impedir a formação do óxido de cobre.

Foram testadas soluções cupricas e cuprosas, CuCl_2 e CuCl respectivamente, ambas com 0,1M, e mantidas a temperatura de 90°C .

Afim de caracterizar a estequiometria do composto obtido, as amostras foram submetidas a medidas de difração de RX onde pudemos constatar que no caso da solução cuprica ocorre a formação do CuS , Fig.(15), enquanto a solução cuprosa favorece a estrutura Djurlite Cu_xS onde $1,96 > x > 1,86$, figura (16), pode-se mostrar, ref.26, que a estequiometria ideal para aplicações fotovoltaicas corresponde a $x = 1,995$, e optamos pela solução cuprosa no decorrer do trabalho.

DIFRAÇÃO DE RAIO X Cu_xS PRODUZIDO POR "DIPPING"



Fig. 15 - Em Solução de CuCl_2 , Obtido CuS



Fig. 16 - Em Solução de CuCl , obtido Cu_xS $1,96 > x > 1,86$

Outra característica que podemos observar do processo de "dipping" é a influência do pH da solução, caso este seja muito baixo, em torno de 3, a corrosão entre grãos é bastante rápida o que provoca a deterioração da junção pela penetração do Cu_xS até o contato inferior de zinco, e consequente formação de curto circuitos, assim optamos a partir dos resultados obtidos por Vedel et al, ref.20, pelo pH 6,0 com o qual utilizamos o tempo de imersão de 20 a 30 segundos e a temperatura da solução de 90°C .

3.2.2 - Caracterização das fases do Cu_xS

Algumas técnicas tem se mostrado úteis para a caracterização das fases do Cu_xS e muito estudo tem sido feito - tanto das características elétricas como óticas do composto. Cabe aqui ressaltar que apesar de ser possível produzir um laboratório o Cu_xS com todas as estequiometrias estáveis a temperatura ambiente, notadamente através das técnicas 1 e 4, este apresentará problemas para ser evaporado, devido a diferença de pressão de vapor do Cu e do S, e consequente alteração de estequiometria no processo.

Os mais utilizados métodos de caracterização do Cu_xS são baseados em técnicas:

- Eletroquímicas ref.20
- Difração de RX
- Catadoluminescência ref.25

3.2.3 - Propriedades Óticas e elétricas do Cu_xS

Como já foi dito o Cu_2S é um semicondutor do tipo P, onde a condução se dá por vacâncias de Cobre, assim

a resistividade varia com a estequiometria do composto. Para a faixa de composição do Cu_xS que utilizamos $1.96 > x > 1.86$ a resistividade é da ordem de 7×10^{-3} ohm.cm, ref.9.

Se aplicarmos este valor a uma camada homogênea de espessura $0,1 \mu\text{m}$ e largura $5 \mu\text{m}$ (tamanho do grão) e comprimento $50 \mu\text{m}$ (distância entre os eletrodos) através da equação 19 obtemos a resistência de $7 \text{ k}\Omega$, excessiva para uma célula solar eficiente.

$$(19) \quad R = \frac{\rho d}{A} = \frac{7 \times 10^{-3} \times 5 \times 10^{-3}}{10^{-5} \times 5 \times 10^{-4}} = 7 \times 10^3 \Omega$$

Apesar da grande disparidade nos valores encontrados na literatura para o "gap" ótico do Cu_2S , geralmente medido de maneira análoga a que utilizamos para determinar o do CdS , é 1.1, é consenso que este tem uma transição em 1.2 eV e outra entre 1.7 e 2.5 eV. Na junção $\text{CdS}/\text{Cu}_x\text{S}$ a maior parte dos portadores são gerados no Cu_xS , e nota-se um aumento acentuado da fotocorrente para x maior que 1.95; ref. 9.

3.3 - Os contatos elétricos

As cargas foto geradas em um semicondutor são coletadas através de contatos metálicos sobre o dispositivo.

O contato elétrico será ideal caso não introduza resistência a passagem de corrente, não forme uma barreira de potencial na interface com o semicondutor e não reaja quimicamente. Além disto o contato na parte iluminada da célula deve ser optimizado afim de permitir a passagem de luz e permitir a coleção eficiente dos portadores.

Neste parágrafo apresentamos algumas sugestões para a escolha do metal de contato, e a seguir passamos a descrição das técnicas utilizadas por nós afim de obter contatos ôhmicos.

Supondo-se um semicondutor de função trabalho ϕ_s , vide figura (4a) e um metal de função trabalho ϕ_m , pode-se mostrar, ref.27, que caso o semicondutor seja do tipo N e $\phi_s < \phi_m$ o contato será retificador, ou seja, ocorre a formação de uma barreira de potencial na interface metal-semicondutor, e o contato será ôhmico, ausência da barreira, caso $\phi_s > \phi_m$. Se o semicondutor for do tipo P a situação será invertida.

A presença de estados de superfície no semicondutor, bem como a formação de óxidos podem também conduzir a contatos retificadores, neste caso devem ser procurados polimentos apropriados e metais que sirvam como dopante do semicondutor.

Tomando as considerações teóricas aliadas aos resultados experimentais, listamos 3 regras uteis na escolha de materiais para contatos ôhmicos, ref.27.

1- Escolher um metal tal que $\phi_s > \phi_m$ se o semicondutor for do tipo N e $\phi_s < \phi_m$ se for do tipo P.

2- Escolher um metal que se porte como impureza do mesmo tipo de condutividade que o semicondutor, i.e. doador para o tipo N e aceitador para o tipo P.

3- Se o contato ainda não for ôhmico apesar das regras (1) e (2) deve-se tentar o polimento mecânico ou químico da superfície ou em alguns casos a passagem de um pulso de

alta corrente pela descarga de um capacitor.

3.3.1 - Contato ohmico no CdS

O zinco é um material que serve como doador em cristais de CdS, e foi o metal utilizado para obtenção de contatos ohmicos no semiconductor. A técnica de deposição utilizada foi eletroquímica e no Apêndice E descrevemos as características do banho utilizado.

Várias são as maneiras de se depositar eletroliticamente um metal em solução sobre um eletrodo, a mais simples consiste na imersão do eletrodo no banho contendo o íon metálico de potencial redox mais alto que o do eletrodo. A equação de Nernst descreve este potencial com uma função logaritma da razão entre as concentrações dos íons oxidante e redutor.

$$\text{eq. de Nernst : } E = E_0 + (\text{cte}) \ln (Ox/red) \quad (19)$$

Normalmente se desejam camadas com deposição uniforme, sem manchas ou poros, e se recorre então a processos mais sofisticados com controle do pH e da temperatura da solução tanto em condições galvanostáticas (corrente constante) como potenciostáticas (potencial constante).

Os processos que utilizamos neste trabalho para deposição de zinco, indio também da contatos ohmicos com CdS, são industriais ref.28 já que não pretendiamos uma análise do efeito mas tão somente obter camadas reprodutivas que possibilitassem bom contato elétrico.

3.3.2 - Cálculo da espessura do filme depositado

A eletrodeposição de filmes além de ser um processo de muito baixo custo, fácil operação e industrializável em grande escala nos permite também calcular a espessura do filme de uma maneira bastante simples como descrevemos a seguir:

sendo:

A - a área do eletrodo (catodo)

F - constante de Faraday = 10^5 Coul/mol

M - peso atômico do metal depositado

p - a densidade do metal (g/cm^3)

n - número de elétrons de valência da espécie - depositada

I - corrente utilizada

é possível se relacionar o tempo de deposito 't' com a espessura obtida 'd'. Assim vejamos

sendo V o volume do filme depositado,

m a massa do filme depositado

N o total de moles depositado

e Q a carga que passou no circuito, temos:

$$V = Ad \text{ (cm}^3\text{)}$$

$$m = pV \text{ gramas}$$

$$N = m/M$$

$$Q = nNF \text{ Coulombs}$$

$$Q = It = nfpAd/M \text{ Coulombs} \quad (20)$$

3.3.3 - A grade coletora sobre o Cu_2S

O contato elétrico na parte superior da junção,

ou seja sobre o Cu_2S , além de coletar os portadores de carga fotogeradas deve permitir a entrada da luz, e para obter tais qualidades se utilizam grades de diferentes geometrias.

Nós utilizamos a grade com formato de pente, com espessamento entre os dedos de 100 μm , assim como a espessura destes. Estas duas características da grade não estão otimizadas, vide Bordeaux, ref.29.

O contato ohmico foi obtido evaporando um filme de ouro, regra 1, de 200 $\text{\AA}$, sobre o filme semicondutor, diretamente através de uma máscara aplicada sobre a fotoresina sem a necessidade de confeccionar uma máscara metálica previamente. Isto se deve a baixa resistência mecânica do ouro em camadas finas.

3.4 - As características optoeletricas da junção

Como foi dito anteriormente o objetivo deste trabalho não foi a fabricação de uma célula do tipo $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ competitiva, mas sobretudo o estudo dos parâmetros e dificuldades envolvidos na sua fabricação. Ainda assim realizamos as medidas das características optoeletricas da junção, o que nos permite tirar algumas conclusões do dispositivo fabricado, apesar do seu baixo rendimento.

Foram feitos dois tipos de medidas na célula $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ onde o CdS é produzido por "spray" e o Cu_2S por "dipping", a resposta espectral ou seja a corrente de curto circuito fornecida, para diferentes energias da radiação, e a característica $V \times I$ para luz "branca" simulando o sol.

3.4.1 - Resposta espectral e eficiência quântica do dispositivo

Para medir a resposta espectral, $I_{sc}(h\nu)$, utilizamos a luz de uma lâmpada de xenônio analisada por um espectrometro, com espectro no visível, $P(h\nu)$ mostrado na figura - (17). A partir de $P(h\nu)$ e $I_{sc}(h\nu)$ foi calculada a eficiência quântica do dispositivo $\eta_Q(h\nu)$, que indica quantos elétrons - passam no circuito para cada foton de energia $h\nu$ incidente na amostra

$$\eta_Q(h\nu) = \frac{\text{nº de elétrons que passam no circuito}}{\text{nº de fotons incidentes com } h\nu}$$

sejam:

$I_{sc}(h\nu)$, Ampère, a resposta da célula

$P(h\nu)$, m Watt/cm², o espectro da lâmpada

A , cm², a área útil da célula

e , coulombs, a carga do elétron

assim:

$$\frac{P.A}{h\nu} = \frac{\text{nº de fotons incidentes sobre a amostra}}{\text{segundo}}$$

$$\frac{I}{e} = \frac{\text{nº de eletrons que passam no circuito}}{\text{segundo}}$$

$$e \quad \eta_Q = (I_{sc}/e) \times (PA/h\nu)^{-1} \quad (21)$$

A figura (18) mostra a eficiência quântica calculada para duas amostras preparadas conforme passamos a descrever:

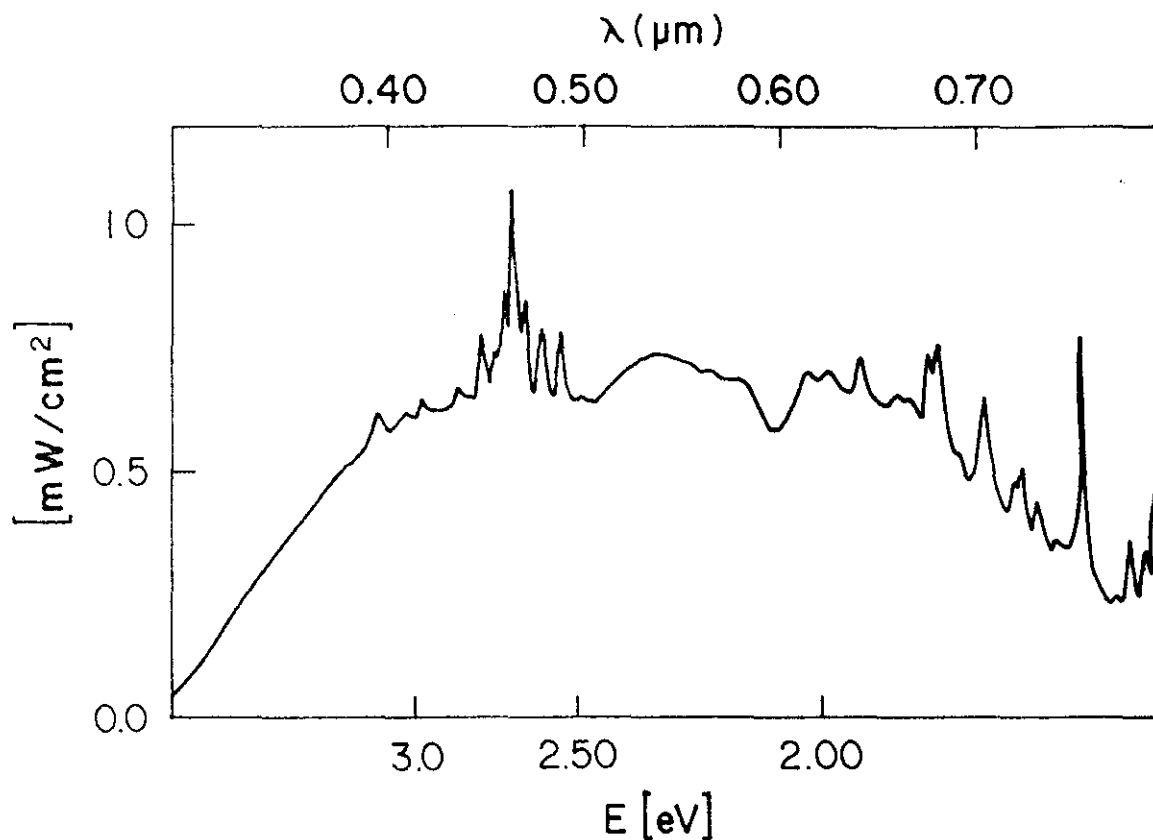


Fig. 17 - Espectro da Lâmpada de Xenônio no visível

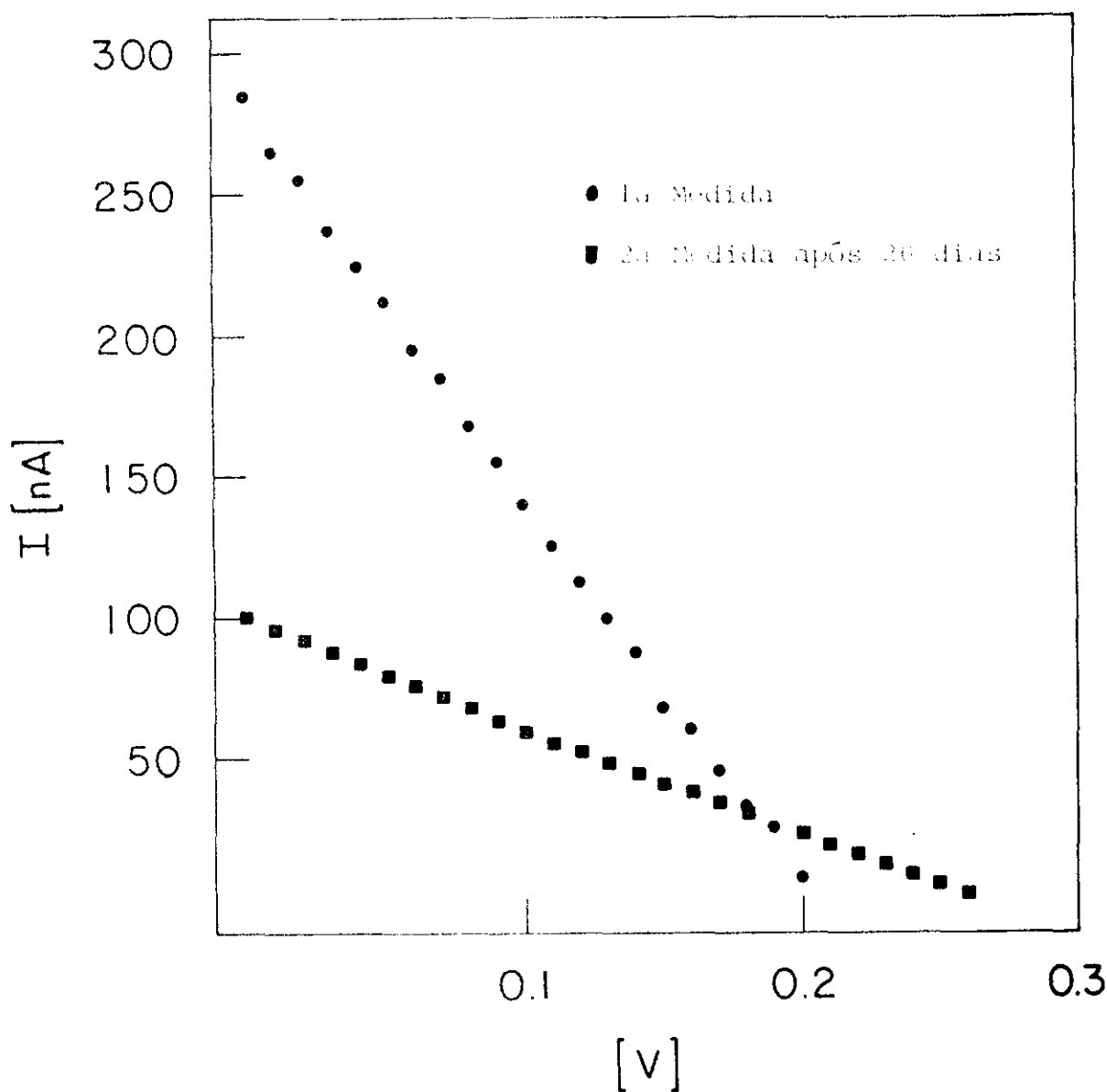


Fig. 20 - Envelhecimento da Junção $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ Amostra 6

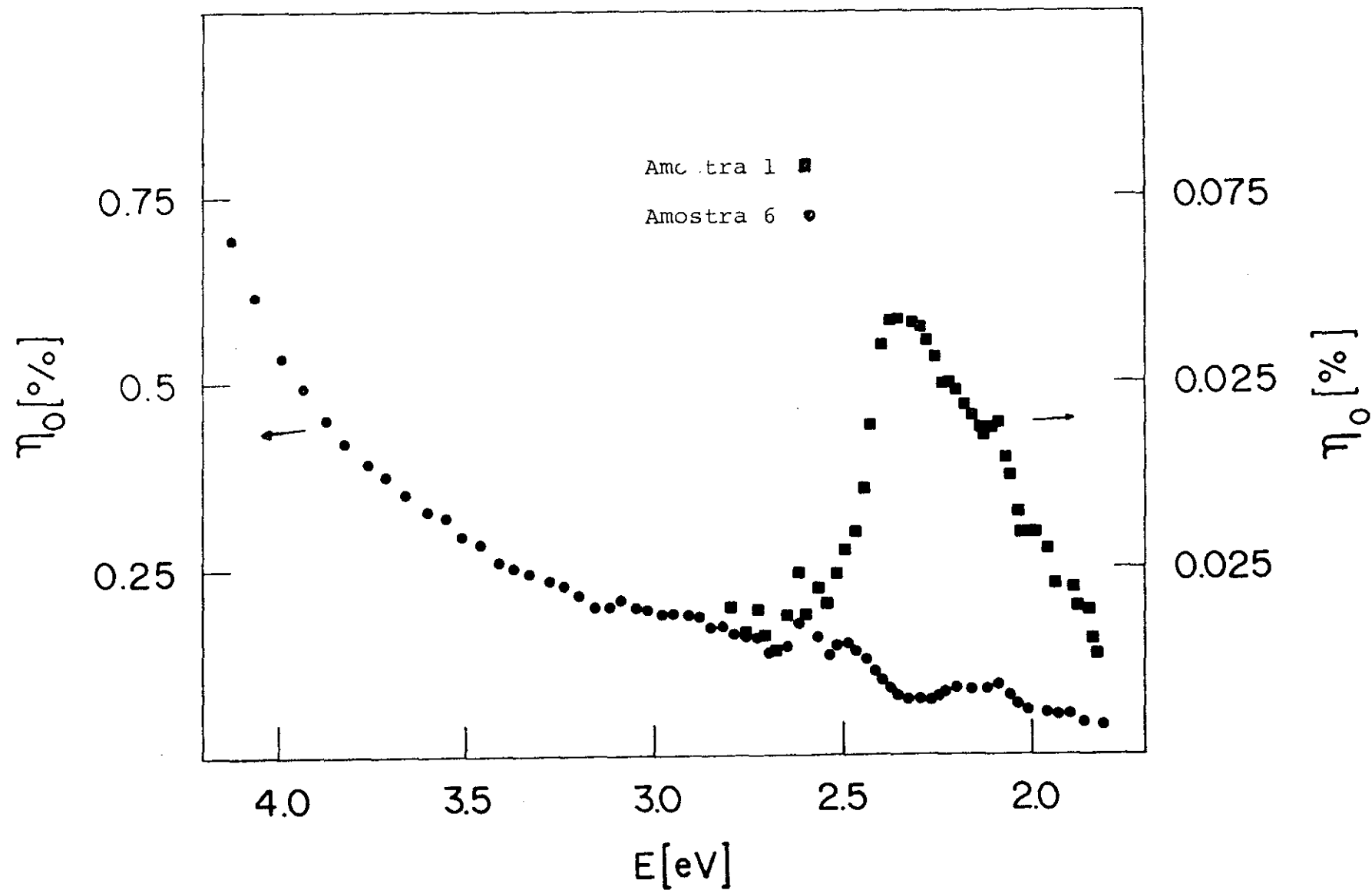


Fig. 18 - Eficiência Quântica de Conversão para duas Heterojunções CdS/Cu₂S

amostra 6 - "spray" sobre Cu + Zn, posterior cozimento no ar a 420°C por 2 $\frac{1}{2}$ horas e "dipping" de CuCl com pH 6.0 por 30 segundos.

amostra 1 - "Spray" sobre Cu + Zn e "dipping" de CuCl com pH 6.0 por 10 segundos

3.4.2 - A característica $V \times I$

Utilizando as mesmas amostras e uma lâmpada de halogênio, até 3.400°K , medimos a curva característica para diferentes potências de luz incidentes, a figura (19) mostra os resultados para a amostra (6), e também a deterioração da resposta $V \times I$ após 20 dias, as figuras (20) e (21) mostram os resultados para as amostras (6) e (1) respectivamente.

Todas as curvas apresentam $V \times I$ aproximadamente reta, característica de resistência em série alta, como foi mostrado na equação (15), fig.5.

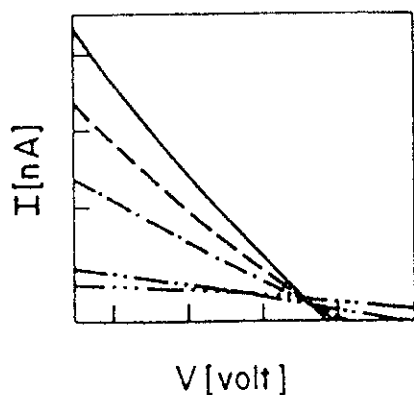


Fig. 19 - Variação da Corrente de Curto-Circuito com a Potência Incidente - Amostra 6

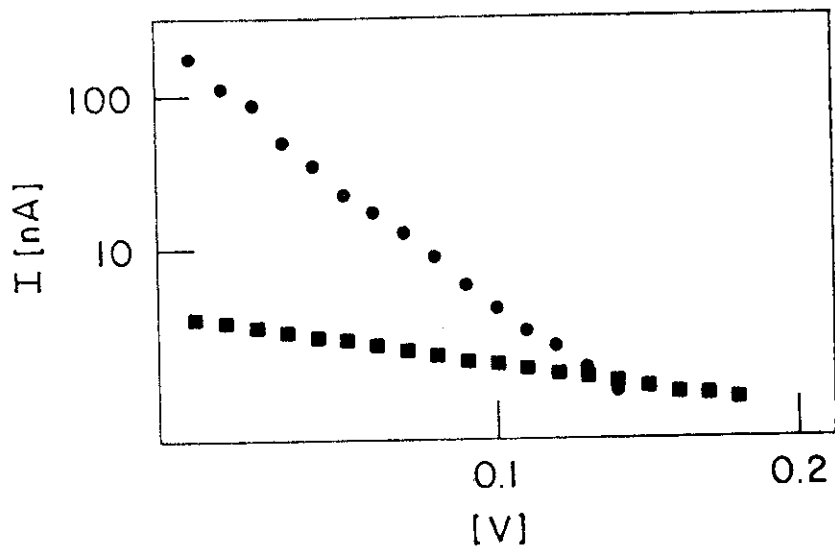


Fig.21 - Envelhecimento da Junção CdS/Cu₂S Amostra 1

1a Medida
2a Medida após 20 dias

CAPÍTULO 4 - CONCLUSÃO

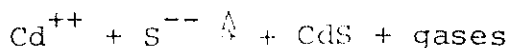
Neste trabalho foram utilizadas a técnica de Jordan, vaporização de uma solução aquosa contendo os ions Cd^{++} e S^{--} para a produção de filmes finos policristalinos de CdS, e a técnica de Clevite, crescimento topotaxial por troca iônica, para a obtenção do Cu_2S sobre o CdS, e formação da junção P/N.

Os filmes foram estudados separadamente quando possível e foi também medida a eficiência de conversão do dispositivo fabricado.

A técnica de Jordan possui dificuldade intrínsecas do método, notadamente quanto ao controle do tamanho da gota de solução, incidente sobre a amostra, e quanto a estabilidade e medida da temperatura na superfície da amostra.

Quanto ao tamanho da gota de solução, característica importante no processo de crescimento do filme, observamos ser necessária a fabricação de um bico ejetor fig. (23) bastante fino, com diâmetro interno de 0,26 mm, utilizar a vazão entre 1 e 2 ml/minuto e pressão do gás portador em torno de 1 kg/cm^2 .

Quanto a temperatura na superfície da amostra, observamos inicialmente a dificuldade de estabilizá-la, uma vez que a reação



é endotérmica ($\Delta H = 34 \text{ kcal/mol}$) e o gás portador frio provoca turbulência próximo a superfície da amostra. Assim para conseguir manter a temperatura estável o substrato deve ser de um metal bom condutor térmico, e com capacidade térmica alta,

isto é sua massa deve ser alta relativamente a do filme depositado.

A seguir pudemos constatar a dificuldade de se medir com precisão a temperatura na superfície da amostra, uma vez que a pressão aplicada no contato entre o termopar e amostra causa variação na medida e o uso de uma amostra padrão tem uma falha intrínseca pois assim medimos a temperatura no substrato e não na superfície do filme.

Dos filmes de CdS produzidos pelo método utilizado pudemos, através de análise de propriedades estruturais, óticas e elétricas, observar que:

- são policristalinos sem orientação preferencial;
- tem a estrutura hexagonal (Greenockite);
- apresentam uma camada de grãos da ordem de micron, e sobre esta grãos maiores da ordem de $100\mu\text{m}$;
- apresentam transição eletrônica direta com banda de energias proibidas de 2.37eV ;
- formam contato ôhmico com zinco.

A utilização da técnica de Clevite para a obtenção do Cu_2S por sua vez nos permitiu observar a importância do pH da solução e do tempo de imersão do CdS policristalino, no estado final da junção, assim:

- se o pH for em torno de 3 o tempo de imersão deve ser da ordem de segundos, a homogeneidade de penetração do Cu_2S , será comprometida, além de favorecer a formação de curto circuitos através da junção;
- se o pH for em torno de 6 o tempo de imersão é da ordem de dezenas de segundos, e permite a obtenção das camadas homogêneas;

- a solução deve ser cuprosa para a obtenção da estequiometria desejada;
- a solução aquosa de CuCl 0,1M produz Cu_xS onde $1.96 > x > 1.86$;
- o composto produzido forma contato ohmico com ouro.

As medidas optoeletrônicas realizadas na junção por sua vez nos permitiram observar que:

- o dispositivo converte a radiação EM na faixa visível em eletricidade;
- a corrente fornecida pelo dispositivo é proporcional a potência de luz incidente;

Qualidades que mostram a existência do efeito fotovoltaico, no entanto, a célula construída é pouco eficiente para aplicações, como pode ser observado das demais características:

- a eficiência de conversão é bastante baixa;
- a resistência em série R_s da célula é alta;
- a voltagem de circuito aberto obtida 0,15V é menor que a esperada 0,5V;
- a corrente de curto circuito obtida ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) é muito menor que a esperada (mA/cm^2);
- o dispositivo apresenta envelhecimento quando exposto ao ar;
- a maior parte da corrente elétrica é gerada para iluminação com energia próximo ao "gap" do CdS.

Acreditamos que a má formação da camada de Cu_xS , sua pouca espessura e a alta resistência em série são as características dominantes na baixa eficiência de conversão obtida.

Como tem sido observado a perfeição do filme de sulfeto de Cadmio, CdS , e suas características superficiais são determinantes na qualidade do sulfeto cuproso, Cu_2S , crescido topotaxialmente.

Assim a presença de grãos na superfície do CdS , três ordens de grandeza maiores que a espessura desejada para o filme de Cu_2S , $0,1\mu\text{m}$, pode ser responsável pela formação de filmes descontínuos e inomogêneos.

Quanto a espessura do Cu_2S cabe dizer que foi tentado um novo "dipping" nas células e afim de aumentar a espessura, e este provocou a formação de curto-circuitos na junção.

APÊNDICE A

Transições Eletrônicas Próximas a Transição Fundamental

Se a radiação em incidente na amostra for descrita por seu potencial vetor na forma

$$\vec{A} = A_0 \exp i (\omega t + N \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}) \hat{a} \text{ ou } \vec{A} = A_0 (\lambda, z) \hat{a} \quad (1)$$

onde ω é a frequência da onda

N o índice de refração complexo $N = n - ik$

q o momento da onda

Pode-se a partir deste definir o vetor de Poynting

$$\begin{aligned} \vec{S} &= \vec{E} \times \vec{H} \\ (S) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon'}{\mu}} E_0^2 \end{aligned} \quad (2)$$

Utilizando-se a equação de continuidade da energia do campo E.M. temos que

$$\Delta U = - \vec{\nabla} \cdot \vec{S} \quad (3)$$

que traduz a energia consumida em uma distância dz de penetração.

Efetuada observa-se que

$$\Delta U = \frac{\alpha n \omega^2 \pi}{2c} |A_0 (\lambda, z)|^2 \quad (4)$$

Por outro lado suponha-se que:

P - é a probabilidade de que sob influência da radiação incidente um elétron faça a transição de um estado inicial a outro excitado, ou a densidade de transições por unidade de volume, unidade de tempo

Assim temos que

$$\Delta U = p h \nu \quad (5)$$

$$\alpha h \nu = \frac{2\pi h^2 c}{n |\Lambda_0|^2} P \quad (6)$$

Esta equação relaciona então o coeficiente de absorção α com a probabilidade de transição, a energia da radiação incidente e constantes do material. Nota-se que já é implícito antes de considerarmos o esquema de bandas do material a dependência inversa com a energia do foton, $h\nu$.

O fator "P" é que carrega a informação quanto a forma das bandas do material, e o tipo de interação que os portadores sofrerão.

A probabilidade de ocorrer a transição por sua vez é dependente das densidades de estados no nível inicial e no nível final, uma δ de Dirac que exprima o fato de somente serem permitidas transições tal que $E_f - E_i = h\nu$, e o quadrado do elemento de matriz das funções de onda inicial e final.

Assim temos:

$$P_{if}(h\nu) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_f | H | \psi_i \rangle \right|^2 \rho_{h\nu} \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (7)$$

fazendo $E_f - E_i = E_m$

e a soma sobre todos os possíveis estados iniciais e finais temos (ref.32)

$$(\alpha h\nu) = \frac{4\pi^2 \hbar c}{n} \sum_m \left\{ \frac{|\langle \psi_m | H | \psi_0 \rangle|^2}{|\Lambda_0|^2} \rho_m(k) \right\} \delta(h\nu - E_m) \quad (8)$$

A investigação da forma do elemento de matriz nos levará a compreensão melhor das diferentes transições possíveis, juntamente com a densidade de estados ρ_m , vejamos então o elemento de matriz.

Se não supomos qualquer interação como espalhamento por fonons ou impureza, ou interação Coulombiana entre o par fotogerado temos:

$$H_{if} = \int_{\text{cristal}} \psi_f^* \left[-\frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} \right] \psi_i d^3r \quad (09)$$

onde em um sistema de N elétrons em um cristal inicialmente com todos na banda de valência, com momento kh temos:

$$\psi_i = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) \dots \psi_{vkh}(r_1) \dots \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_n) \dots \psi_{vkh}(r_n) \dots \psi_N(r_n) \end{vmatrix} \quad (10)$$

é a função de onda do estado fundamental do sistema:

e quando 1 elétron é promovido a B.C. forma-se um estado excitado cuja função de onda do sistema é:

$$\phi_{kekh} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) \dots \psi_{cke} \dots \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_n) \dots \psi_{cke} \dots \psi_N(r_n) \end{vmatrix} \quad (11)$$

$$\psi_f = \sum_{kekh} C_n(ke, kh) \psi_{kekh} \quad (12)$$

onde é feita a soma sobre todos os momentos iniciais e finais.

As funções de onda ψ_{nk} podem ser escritas como funções de Bloch $\psi_{nk} = u_{nk} \exp i \vec{k} \cdot \vec{r}$

utilizando-se isto em (12), (11) e (10) e efetuando (09) vem que: (Ref. 31)

$$H_{on} = A_0 \sum_{k \neq k_h} C_n(k, k_h) H_{cv}(k, k_h)$$

onde

(13)

$$H_{cv}(k, k_h) = \left[d^3_r u_{cke}^* \left(-\frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} \right) u_{vkh} \delta(k + k_h) \right]$$

caso se suponha que $H_{cv}(k)$ varia muito pouco em torno do valor de k correspondente ao mínimo de separação entre as bandas, k_0 , o elemento de matriz permite a expansão de Taylor abaixo

$$H_{cv}(k) = H_{cv}(k_0) + (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{\nabla}_k H_{cv}(k) \Big|_{k=k_0} + \dots \quad (14)$$

ou seja

$$(15) H_{on} \approx A_0 H_{cv}(k_0) \delta k \sum_k C(k) + A_0 \vec{\nabla}_k H_{cv}(k) \Big|_{k=k_0} \cdot \delta(k) \sum_k C(k) \vec{k}$$

caso $H_{cv}(k_0)$ seja diferente de zero ou seja a transição não é proibida pela simetria do cristal podemos desprezar os demais termos da expansão, caso contrário $H_{cv}(k_0) = 0$ o termo seguinte será de maior relevância.

Substituindo em (08) temos:

caso a transição em k_0 seja permitida

$$|\alpha_{hv}| = \sum_m \frac{4\pi^2 \hbar c}{\eta} |H_{cv}(k_0)|^2 \sum_k |C(k)|^2 \delta(k) \rho_m \delta(hv - E_m) \quad (16)$$

caso seja proibida

$$|\alpha_{hv}| = \sum_m \frac{4\pi^2 \hbar c}{\eta} \left| \frac{\partial}{\partial k} H_{cv}(k) \right|_{k_0}^2 \sum_k |C(k)|^2 (\vec{k} - \vec{k}_0)^2 \delta k \rho_m \delta(hv - E_m) \quad (17)$$

Note-se que independentemente da densidade de estados ρ_m , se supomos que as bandas são parabólicas próxima a

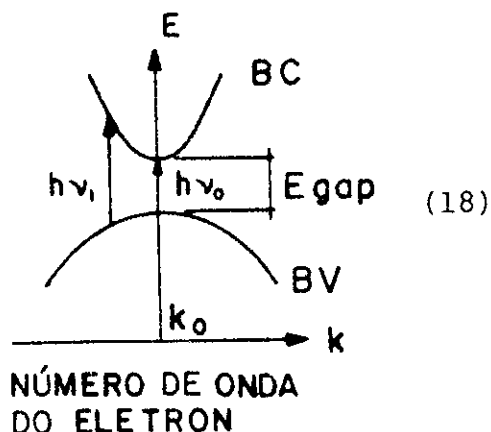
transição fundamental, a transição proibida terá um fator $(k-k_0)^2$, ou seja proporcional a $E = \frac{\hbar^2 (k - k_0)^2}{2m}$ a mais que a transição permitida.

Verificamos agora como se comporta a densidade de estados inicial e final para o caso em que a transição é indireta, ou seja há interação com fonons e o caso em que tal não acontece, transição direta, supondo que as bandas são parabólicas

TRANSIÇÕES DIRETAS

$$E_v = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h}$$

$$E_c = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$$



onde m_e e m_h são as massas reduzidas do elétron e do buraco respectivamente.

se definimos $\vec{r} = \frac{1}{2} (\vec{r}_e - \vec{r}_h)$ (19)

$$\mu = \frac{m_e - m_h}{m_e + m_h} \quad \text{a massa reduzida dos elétrons e buracos}$$

temos:

$$\frac{p^2}{2\mu} \phi_m = (E_m - E_g) \phi_m \quad (20)$$

a absorção ocorre para $E_m = \hbar\nu = E_g + \frac{\hbar^2 k_m^2}{2\mu}$ (21)

a densidade final do estados é dada por

$$\rho_m = \frac{1}{2\pi^2} (2\mu/\hbar^2)^{3/2} (\hbar\nu - E_g)^{1/2} \quad (22)$$

substituindo-se em (16) e (17) temos que:

$$(\alpha h\nu) \approx B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{para transições diretas permi} \quad (23)$$

tidas no mínimo de separação
das bandas

$$(\alpha h\nu) \approx B(h\nu - E_g)^{3/2} \quad \text{para transições diretas tais} \quad (24)$$

que a transição em $k = k_0$ é
proibida

TRANSIÇÕES INDIRETAS

Caso sejam tomadas algumas precauções com o elemento de matriz, que neste caso devem forçosamente levarem consideração os detalhes da interação com fonons, as transições indiretas manterão uma dependência de $\alpha h\nu$ com $(h\nu - E_{gap})$ do tipo descrita em (16) e (17) ref. 31.

Neste caso a densidade de estados final $\rho(h\nu)$ é dada por:

$$\rho(h) = \int_0^\infty dE_c \int_0^\infty \rho_c \rho_v \delta(E_c - E_v - h\nu) dE \quad (25)$$

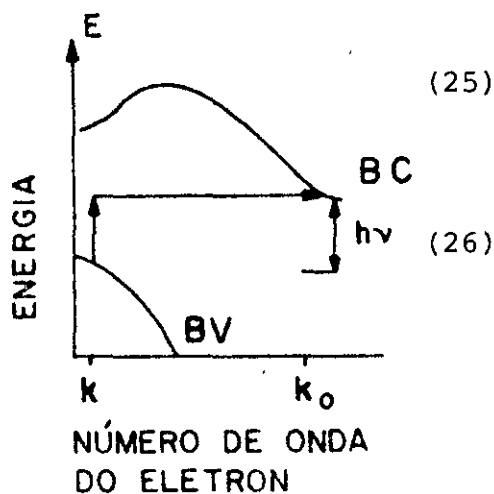
$$\rho(h) = \int_0^{h\nu - E_g} \rho_c \rho_v dE_c \quad (26)$$

e com a suposição de bandas parabólicas temos analogamente ao caso anterior

$$\rho_c = 1/2\pi^2 (2m_e/h^3)^{3/2} E_c^{1/2} \quad (27)$$

$$\rho_v = 1/2\pi^2 (2m_h/h^3)^{3/2} E_v^{1/2}$$

TRANSIÇÃO INDIRETA



fazendo a integração obtemos:

$$\rho(h\nu) = 1/4\pi^4 (2/h^2)^3 (m_e \cdot m_h)^{3/2} \pi/4 (h\nu - E_g)^2 \quad (28)$$

ou seja

$$(\alpha h\nu) = C(h\nu - E_g)^2 \quad (29)$$

para transições indiretas permitidas as em $k = k_0$.

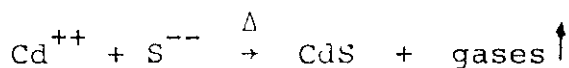
$$(\alpha h\nu) = C(h\nu - E_g)^3 \quad (30)$$

para transições indiretas proibidas em $k = k_0$

APÊNDICE B

Vaporização, a Técnica de Jordan

A técnica proposta por Jordan para a produção de filmes policristalinos de CdS através da reação (fig.22).



tem algumas dificuldades inerentes ao processo: como a reação é endotérmica ($\Delta H = 34 \text{ kcal/mol}$) e o gás portador é frio, torna-se muito difícil manter estável a temperatura do substrato, além disto o próprio processo de vaporização provoca uma distribuição inhomogênea de gotículas, o que dificulta a produção de mais de uma amostra por vez.

Foram testadas neste trabalho 3 técnicas diversas para a produção dos filmes cada qual com suas vantagens e desvantagens, no que concerne aos pontos expostos acima o que analisamos a seguir.

1a.Técnica - Nossa primeira tentativa foi com pistolas comerciais de pinturas, esta técnica que envolvia o manuseio pessoal do equipamento, no que se refere ao controle a temperatura do substrato é bastante precisa, porém expõe o operador a toxidade do experimento, e também não permite a produção de mais de uma amostra por vez o que por sua vez reduz a probabilidade de amostras preparadas da mesma maneira.

2a.Técnica - Utilizamos uma montagem similar a utilizada por Perontin e tal (ref.21), ou seja, um bico ejedor girante sobre um suporte com várias amostras, esta técnica enquanto nos permite a feitura de várias amostras simultaneamente, e que recebem igual fluxo de líquido, tem o inconveniente de

não manter constante a temperatura das amostras, além de envolver um mecanismo cinemático bastante complexo e sujeito a falhas, sobretudo em um sistema experimental. Cabe dizer que das três técnicas tentadas esta seria sem dúvida a melhor, e mais própria para trabalhos de pesquisa, uma vez que produz amostras preparadas de maneira idêntica que podem então servir para várias experiências a fim de se caracterizar a qualidade das amostras produzidas. É um sistema bem próximo da automação descrita por JORDAN, Tolouse, 1977, e apropriado para a indústria.

3a.Técnica - O terceiro sistema que montamos envolve características das anteriores, neste obtemos bom controle de temperatura controlando a vazão do líquido e a potência cedida ao suporte, sem contato direto do operador, ao mesmo tempo que conseguimos produzir mais de uma amostra no mesmo experimento, ainda que em número menor que no sistema rotativo: Foi neste sistema que produzimos as amostras que completaram o ciclo total até a obtenção do efeito fotovoltaico e nele deteremos para explicação dos vários componentes, cabe dizer que o bico ejetor, a vazão de líquido e o suporte de amostras são os mesmos que utilizamos no 2º processo, as amostras provenientes deste não concluíram com sucesso todo o processo devido a um equívoco na escolha da solução de "dipping" explicado no decorrer desta monografia.

Vasão de Solução - O controle da vazão da solução é feito com um kit de soro comercial, em gotas por minuto, a estimativa é feita sabendo se o volume inicial de solução e monitorando se o tempo que leva para vaporizar. Utilizamos a vazão entre 1 e 2 ml/minuto e o tempo de depósito em torno de 120 minutos.

O bico ejetor - Esta parte do equipamento foi to-

talmente fabricada por nós uma vez que não existiam no mercado bicos para "spray" com as dimensões desejadas.

A figura 23 mostra os detalhes do modelo utilizado, construído utilizando duas agulhas hipodermicas interpenetrantes, 25/10 e 25/5, o resultado final foi um bico com diâmetro interno de 0,26mm e que produz um jato fino de abertura de 17°. A peça metálica é de latão e o sistema é ajustável tanto na abertura do feixe como na posição relativa entre as agulhas o que controla também o tamanho da gotícula.

Suporte de amostras e controle de temperaturas - Utilizamos um suporte de aço inox de diâmetro 16cm, sobre o qual eram postas as amostras de cobre onde seria feito o depósito e uma amostra padrão de temperatura. O aquecimento da chapa é obtido por uma resistência que cede 600 Watts, com corrente em torno de 5 Amp., capaz de manter a temperatura em torno de 300°C durante o processo. A uniformidade de temperatura da chapa é um dos pontos críticos da montagem, e uma série de alternativas podem ser utilizadas, a mais eficiente foi o isolamento térmico das extremidades com lã de vidro, mesmo assim o controle fino de temperatura das amostras durante o processo de "spray" em nosso caso não foi melhor que $\pm 5^{\circ}\text{C}$ nos melhores casos, acreditamos tratar-se de uma dificuldade intrínseca do processo devido a problemas de turbulência e contato do termopar, cromel - alumel com a superfície das amostras.

Substrato - Os substratos utilizados para a deposição do spray foram ora cobre zincado, ora lâminas de microscópio, para medidas na célula e transmissão ótica respectivamente.

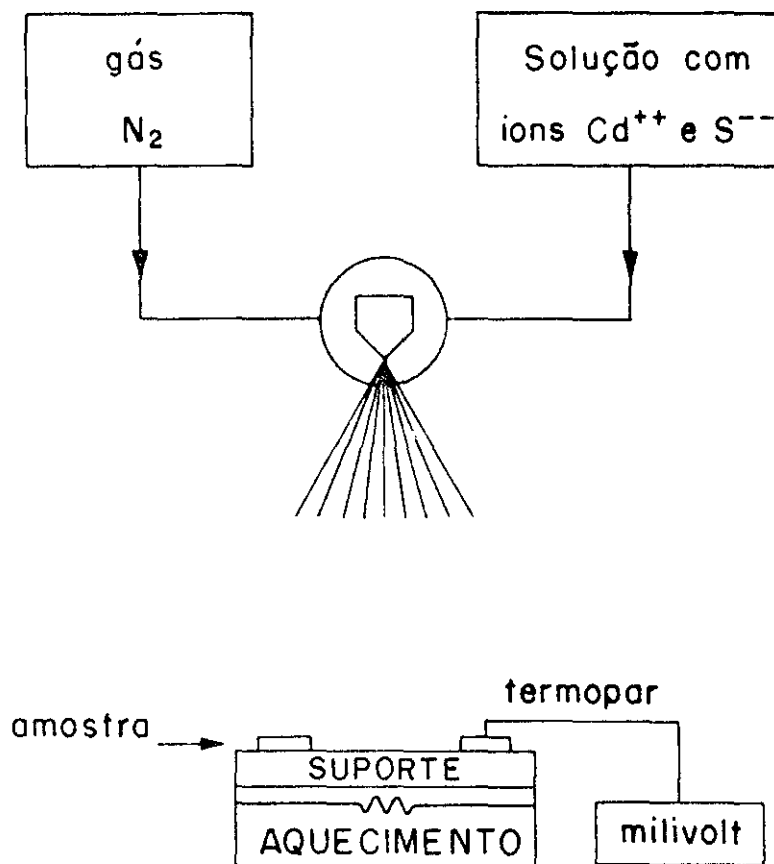


Fig. 22 - Esquema da Montagem para Produção CdS Policristalino por Vaporização

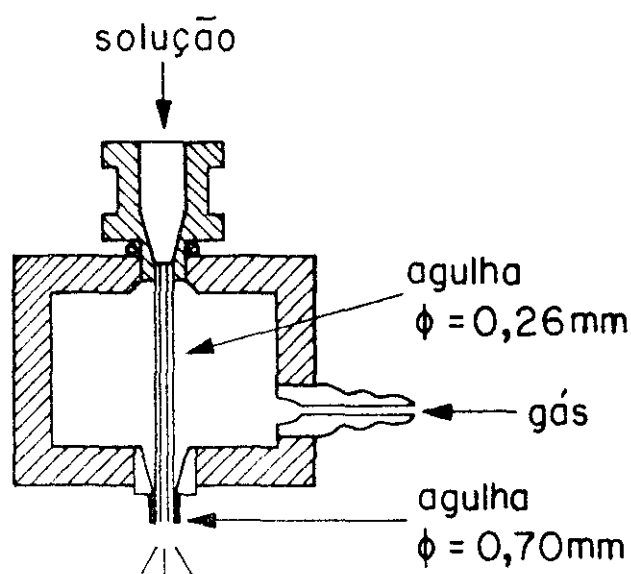


Fig. 23 - Detalhe do Bico Efetor Utilizado no Processo de Vaporização

APÊNDICE C

A Evaporadora

A evaporadora utilizada neste trabalho foi totalmente construída em nosso grupo. A fotografia anexa, fig.(24), mostra seu aspecto externo, e a seguir passamos a descrição dos componentes.

Trata-se de uma evaporadora de filamento, adaptada para evaporação em atmosfera controlada, M.A. Fantini ref (32), e a vácuo até 10^{-5} torr, acoplada ao sistema de vácuo descrito no apêndice F.

A campandula é de Pyrex, com raio de 135 mm e vedada no contato com a base através de um anel de borracha / "oring".

A base de aço inox é provida de uma série de entradas, cujas funções descrevemos:

- entrada para gas
- medidor de baixo vácuo (0-20 torr) Speedivack tipo CG3
- medidor de médio vácuo (2 a 10^{-3} torr) variam TC 0531
- medidor de alto vácuo, Penning 8, Edwards
- eletrodos (até 150 Amp) Edwards Mod 6 D max 10KV (DC)
- saída para sistema de vácuo.

O esquema elétrico foi planejado para correntes da ordem de 50 Amp, necessárias para evaporar materiais de alto ponto de fusão. É utilizado um variac de 1,6 kw cuja corren

te máxima permitida é 12 Amp, acoplada a um transformador 1/5, conforme mostrado na figura (25)

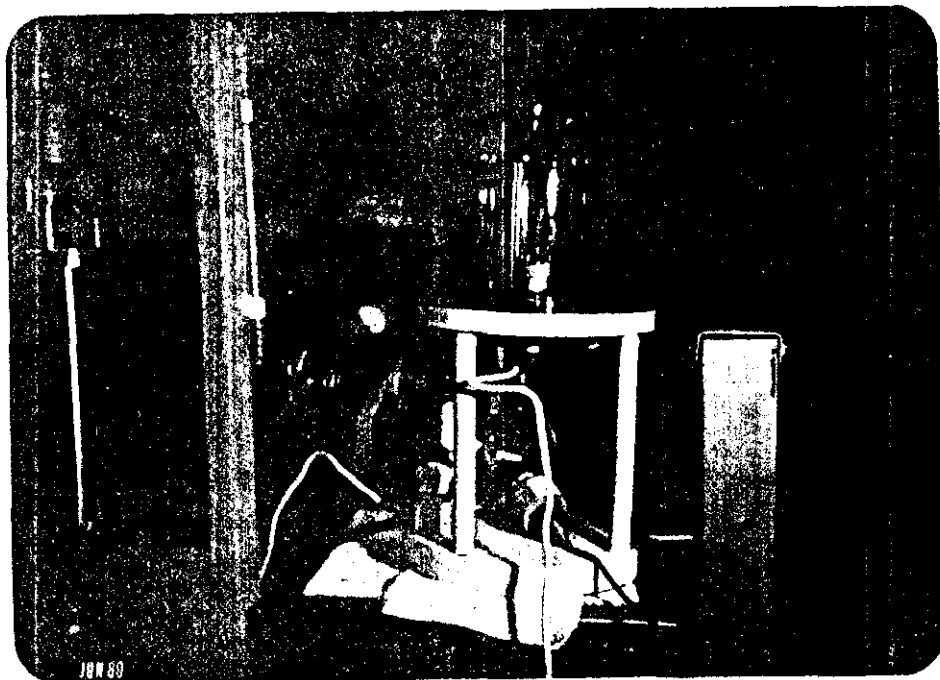


Fig. 24 - Aspecto Externo da Evaporadora Construída e Utilizada

Esquema elétrico

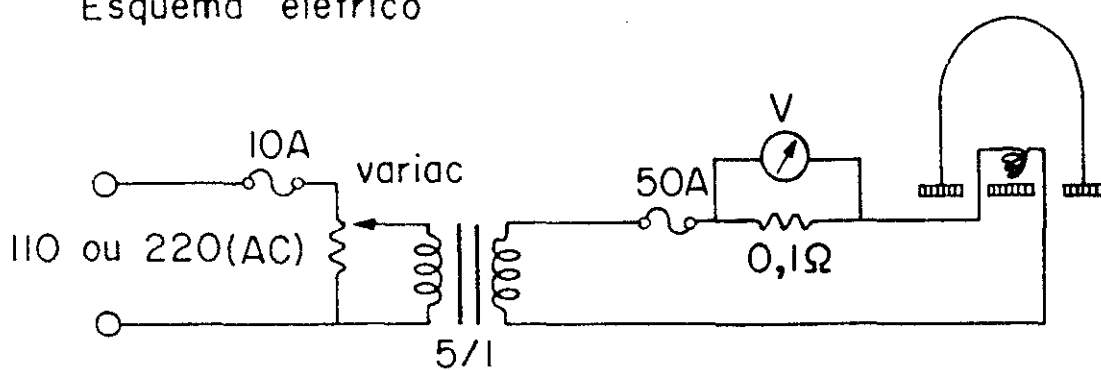


Fig. 25 - Esquema Elétrico Planejado para Evaporação de Materiais com Altoponto de Fusão

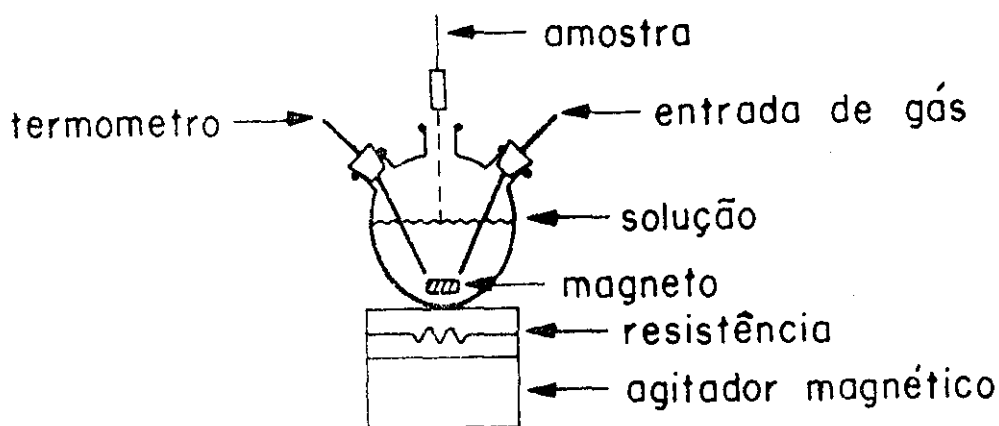
APÊNDICE D

Montagem para crescimento do Cu_2S pela técnica de Clevite "dipping"

Os requisitos de montagem utilizada para o processo de "dipping" estão ligados a temperatura da solução, homogeneidade e qualidade do Cu_2S .

A solução utilizada foi de CuCl , 0,1M e $\text{pH} = 6.0$, o tempo de imersão de 10 a 30 segundos, e a montagem feita para a experiência inclui, como mostrado na fig (26):

- um becker de Wilson com 3 bocas e capacidade para até 500 ml
- um termômetro de coluna de Mercúrio
- um borbulhador de Argônio, para retirar o oxigênio da solução e dificultar a formação do óxido de cobre.
- um agitador magnético comercial, para esquentar a solução até a temperatura de operação, 90°C , e homogenizar a reação na superfície do CdS



(Figura 26) - Montagem para crescimento de Cu_2S pela Técnica de Clevite

APÊNDICE E

Eletrodeposição de zinco

A montagem utilizada para a eletrodeposição de filmes de zinco sobre CdS, foi adaptada a partir da utilizada por J.R. Moro, ref (23), e tem sido útil para feitura de contactos ôhmicos (homogêneos e aderentes) com diferentes geometrias, pontuais, estrias e pentes.

A montagem é constituída de uma fonte de corrente para correntes de(mAmp e Amp); uma cuba de vidro onde fica a solução um contra eletrodo (anodo) de zinco comercial e um agitador magnético que serve para homogenizar o depósito.

As características técnicas da experiência são as seguintes:

- banho eletrolítico ref(28)

300 g/l	Sulfato de zinco	$Zn SO_4 + 7H_2O$	puresa 99.1%
15 g/l	Cloreto de sódio	NaCl	" 99.5%
30 g/l	Cloreto de Alumínio	$AlCl_3 + 6H_2O$	" 99.5%
15 g/l	Ácido Bórico	H_3BO_3	" 99.8%

- densidade de corrente $80mA/cm^2$

- tempo de depósito, de 1 a 2 minutos

- temperatura 20 a 25 C

- pH da solução 3,8 a 4,6

Com estas características é possível obter conforme desejado, com pouca sofisticação tecnológica e com baixo custo, camadas uniformes, reprodutivas e de espessura controlada: Em nosso caso produzimos, filmes de espessura em torno de 30 μm

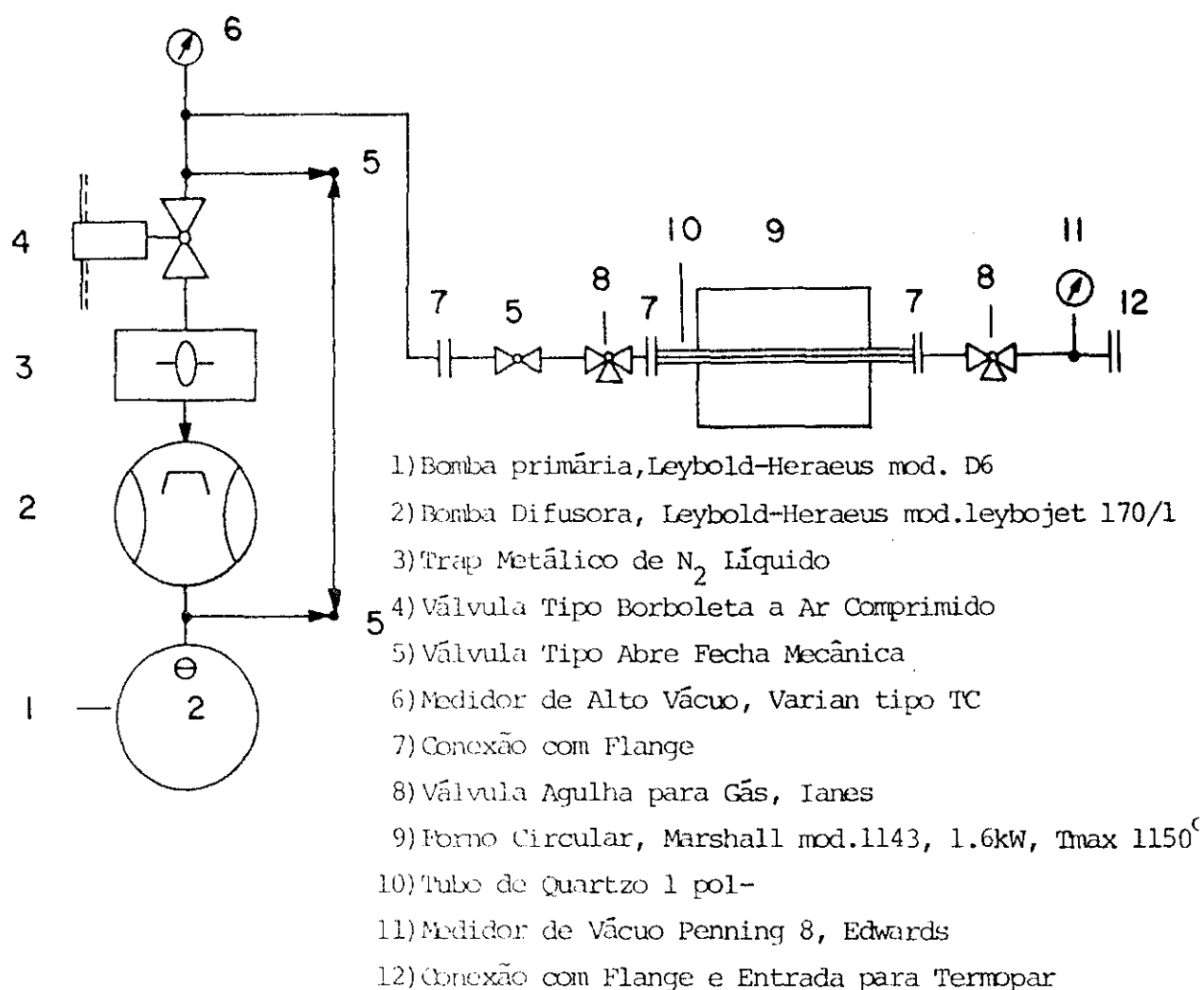
APÊNDICE F

Sistema de tratamentos Térmicos com atmosfera controlada

A montagem utilizada no crescimento de monocristais, e tratamentos térmicos é constituída de um forno tubular que atinge até 1150°C e um sistema de vácuo capaz de produzir no interior de um tubo de quartzo pressões até 10^{-5} torr.

O forno Marshall, com potências máxima 1.6 kw, - foi adaptado sobre um carrinho e um trilho afim de facilitar sua movimentação ao longo do tubo de quartzo. As conexões deste com o sistema de vácuo e entradas de gas são mostradas juntamente com os componentes da bomba de vácuo na fig (27)

Fig. 27 - Sistema de vácuo e tratamentos térmicos



REFERÊNCIAS

- (01) - D.C. Reynolds et al Phys, Rev. 96, 533, (1954)
- (02) - J.F. Jordan 11th Photovoltaic specialists Conference (1975)
- (03) - S.M.SZE, Physics of Semiconductors Devices, J. Wiley (1969)
- (04) - W.Schockley Electrons and Holes in Semiconductors ed
Robert e Krieger N. York (1976)
- (05) - W.D. Gill e R.H. Bube J. Appl. Phys. 41,3731, (1970)
- (06) - G. Bordure et al Solar Energy Mat. 2,229, (1979)
- (07) - F.A. Shirland Adv. En. Conv. 6,201, (1962)
- (08) - N.G- Dehre Thin Solid Films 60,257, (1979)
- (09) - M. Savelli e J. Bougnot in Topics in Applied Physics vol
31 ed Springer-Verlag (1979)
- (10) - R. Sato, H.Ito, S. Yamashita Japan J. Appl: Phys 3,626,
(1964)
- (11) - Hansen Constitution of Binary Alloys pg 437
- (12) - S.J. Czyzak, Craig, Mc Cain e Reynolds J. Appl. Phys
23, 932, (1952)
- (13) - L.C. Greene e D.C. Reynolds Jour. Chem Phys. vol 29 nº 6
1375 (1958)

- (14) - N.K. Abrikosof Semiconducting II-VI, IV-VI e V-VI compounds
ed Soviet Physics
- (15) - J. Greene 19 Oficina Brasileira de Microeletronica, UNICAMP
S.P. (1979)
- (16) - J.J. Oakes, I.G. Greenfield e L.D. Partain 11th Photovoltaic
Specialists Conference N. York (1975)
- (17) - J.F. Jordan Cont. Conf. on Solar Electricity Toulouse
France 1976
- (18) - N.G. Dehre Comunicação pessoal
- (19) - W. Weith e A. Dajon Comptes Rendus 230,947, (1950)
- (20) - J. Vedel e E. Castel International Conference on Solar
Electricity Toulouse France (1976)
- (21) - J. Marucchi, M. Perontin, Oudecoumar, J. Bougnot e M.
Savelli 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference
Washington DC 1978
- (22) - L.B. Valdes Proc of the IRE 42/1, 420, (1954)
- (23) - W.M. Latimer e J.H. Hildebrand Reference Book of Inorganic
Chemistry Ed Macmillan 1965
- (24) - T.S. Velde En Conv. 14, nº 3/4, 111, (1975)

- (25) - J.J. Loffersky International Conference on Solar
Electricity Toulouse France 1976
- (26) - T.S. Velde e J. Dieleman Philips Res. Resp. 28, 573, (1973)
- (27) - R.H. Bube Photoconductivity of Solids Ed J. Wiley (1960)
- (28) - Trad. A.P. Foldes Galvanotecnica Prática vol. 1 Ed USP
Poligono (1970)
- (29) - A.C. Bordeaux Tese de Mestrado UNICAMP (1977)
- (30) - Barnett et al IEEE Trans. on Elect. Dev. ED 25 vol 3, 377,
(1978)
- (31) - E.J. Johnson in Semiconductors and Semimetals vol 3
Ed Academic Press N. York (1967)
- (32) - M. A. Fantini, Tese de Mestrado UNICAMP (1980) IFGW
- (33) - J.R. More, Tese de Mestrado UNICAMP (1979) IFGW