MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

BRENO FELIPE MATOS LOPES

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BICAMADAS TRANSPARENTES E CONDUTORAS DE ZnO/ZnO:Al PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS FLEXÍVEIS.

Rio de Janeiro

2015

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

BRENO FELIPE MATOS LOPES

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BICAMADAS TRANSPARENTES E CONDUTORAS DE ZnO/ZnO:Al PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS FLEXÍVEIS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Profª. Leila Rosa de Oliveira Cruz - D.C.

Rio de Janeiro

2015

c2015

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha
Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmar ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

620.11 Lopes, Breno Felipe Matos

L864f Fabricação e caracterização de bicamadas transparentes e condutoras de ZnO/ZnO:Al para aplicação em dispositivos fotovoltaicos flexíveis / Breno Felipe Matos Lopes; orientado por Leila Rosa de Oliveira Cruz – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2015.

71p.: il.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2015.

1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2. Bicamadas ZnO/ZnO:Al. 3.Substratos flexíveis. 4.Células fotovoltaicas. I. Cruz, Leila Rosa de Oliveira. II. Título. III. Instituto Militar de Engenharia.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

BRENO FELIPE MATOS LOPES

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BICAMADAS TRANSPARENTES E CONDUTORAS DE ZnO/ZnO:Al PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS FLEXÍVEIS.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Profª. Leila Rosa de Oliveira Cruz – D.C.

Aprovada em 29 de Dezembro de 2015 pela seguinte Banca Examinadora:

_____

Profª. Leila Rosa de Oliveira Cruz – D.C. do IME – Presidente

_____

Prof. Carlos Luiz Ferreira – D.C. do IME

_____

Prof. Rodrigo Amaral de Medeiro – D.C. do IME

_____

Prof. Alexandre Mello de Paula Silva – D.C. do CBPF

Rio de Janeiro

2015

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, quero agradecer a Deus, pelo dom da vida e por me dar forças para superar minhas limitações.

A minha esposa, Manoella Menezes Carvalho Lopes, por estar sempre ao meu lado, por nunca me deixar desistir ou fraquejar, pelo seu amor e carinho. A minha mãe, Aniger Atina Matos Lopes, pela vida, apoio e confiança. A meus avós, Onofre Felipe Matos Lopes e Maria das Dores Matos Lopes, pelo amor e orientação em todos os momentos da minha vida. E a todos os meus tios(a) e primos(a), pela amizade, pelo incentivo e apoio.

Agradeço a minha orientadora, professora Leila Rosa de Oliveira Cruz, pela orientação segura, pelo apoio em todas as situações, fazendo de tudo para que os empecilhos fossem superados e a tese tivesse prosseguimento.

Agradeço em especial aos meus amigos e companheiros de mestrado Wesley, Alberto, Renan, Luane, Gisele e Rodrigo, pela ajuda, pelo companheirismo e pela atenção nos momentos complicados.

A todos os professores, pesquisadores e técnicos da Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, pelos conhecimentos adquiridos e pelo apoio técnico.

Ao Exército Brasileiro e ao Instituto Militar de Engenharia (IME), pela oportunidade de fazer o mestrado e por proporcionar as condições necessárias para o bom andamento do trabalho.

À CAPES, pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desse trabalho.

“O único lugar onde sucesso vem antes de trabalho é no dicionário”.

ALBERT EINSTEIN

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES 8
LISTA DE TABELAS 10
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS 11

1 INTRODUÇÃO 14
1.1 Posicionamento do trabalho e motivação 14
1.2 Objetivo 20

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 21
2.1 Óxido transparente condutor (TCO) 21
2.1.1 Óxido de zinco (ZnO). 23
2.2 Produção de filmes óxidos transparentes. 27
2.3 Substratos flexíveis para células solares de CdTe. 28

3 MATERIAIS E MÉTODOS 32
3.1 Deposição dos filmes ZnO/AZO 32
3.1.1 Preparação e limpeza dos substratos 32
3.1.2 Deposição por pulverização catódica 34
3.1.2.1 Deposição de AZO sobre vidro com diferentes potências 36
3.1.2.2 Deposição de AZO sobre vidro e Kapton com diferentes tempos de deposição 37
3.1.2.3 Deposição de AZO sobre vidro e Kapton à temperatura de 100ºC 38
3.1.2.4 Deposição de ZnO 38
3.1.2.5 Deposição da bicamada 39
3.2 Fabricação da célula solar 39
3.3 Caracterização dos filmes finos 40
3.3.1 Perfilometria 40
3.3.2 Caracterização elétrica 41
3.3.3 Espectroscopia óptica no UV-VIS 41
3.3.4 Microscopia de força atômica (AFM) 42

4 RESULTADOS 43
4.1 Propriedades dos filmes de ZnO 43
4.2 Propriedades dos filmes de AZO 45
4.2.1 Influência da potência de deposição nas propriedades dos filmes de AZO .. 45
4.2.2 Influência da espessura nas propriedades dos filmes de AZO 53
4.2.3 Influência do aquecimento do substrato nas propriedades dos filmes de AZO 56
4.3 Propriedades das bicamadas de ZnO/AZO/Kapton 57
4.4 Célula solar sobre as bicamadas de ZnO/AZO/Kapton 59

5 CONCLUSÕES 66

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS 67

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 68

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 1.1 Evolução dos recordes de eficiência das células solares (NREL).....18

FIG. 1.2 Diagrama esquemático de uma célula solar de filme fino de CdS/CdTe. 19

FIG. 2.1 Estrutura cristalina hexagonal compacta do ZnO tipo wurtzita.....24

FIG. 2.2 Esquema da formação de vacâncias de oxigênio e Zn intersticiais. 25

FIG. 2.3 Configurações de uma célula solar de filme fino: superstrato e substrato. 30

FIG. 3.1 (a) Equipamento de deposição por pulverização catódica; (b) Campânula cúbica em aço inoxidável 304; (c) Catodos dentro da campânula.....35

FIG. 3.2 Máscara de substratos utilizada nas deposições. 36

FIG. 3.3 (a) Fotografia frontal do sistema CSS em linha para fabricação das células solares de CdTe; (b) interior da campânula, mostrando-se cinco conjuntos de pares de aquecedores e o porta substrato giratório.....40

FIG. 3.4 Formas típicas de geometria para medidas elétricas sugeridas pelo fabricante. 41

FIG. 4.1 Transmitância do conjunto ZnO/vidro, com filmes de ZnO de diferentes espessuras. 44

FIG. 4.2 Resistência de folha de filmes de AZO depositados sobre vidro em função de potência de deposição. 46

FIG. 4.3 Propriedades elétricas de filmes de AZO depositados sobre vidro em função da potência de deposição. 47

FIG. 4.4 Transmitância dos conjuntos AZO/Vidro com filmes de AZO obtidos com diferentes potências.....47

FIG. 4.5 Transmitância dos filmes de AZO sobre vidro obtidos com diferentes potências. 49

FIG. 4.6 Obtenção da banda proibida de filmes de AZO depositados sobre vidro com 95W. 49

FIG. 4.7 Imagens de AFM da superfície de filmes de AZO depositados sobre vidro com potência de 45W. 51

FIG. 4.8 Imagens de AFM da superfície de filmes de AZO depositados sobre vidro com potência de 60W. 51
FIG. 4.9 Imagens de AFM da superfície de filmes de AZO depositados sobre vidro com potência de 95W. 51
FIG. 4.10 Imagens de AFM da superfície de filmes de AZO depositados sobre vidro com potência de 120W. 52
FIG. 4.11 Imagens de AFM da superfície de filmes de AZO depositados sobre vidro com potência de 180W. 52
FIG. 4.12 Transmitância do conjunto AZO/vidro, com filmes de AZO depositados a 95W, com diferentes espessuras.....55
FIG. 4.13 Transmitância dos conjuntos AZO/ Kapton®CS, com filmes de AZO depositados a 95W, com diferentes espessuras.....55
FIG. 4.14 Transmitância dos conjuntos AZO/ Kapton®CS, com filmes de AZO depositados a 100ºC e a 25ºC.....57
FIG. 4.15 Transmitância das bicamadas ZnO/AZO depositadas sobre vidro e KaptonCS.....59
FIG. 4.16 Coloração do Kapton®HN (à esquerda) e do Kapton®CS (à direita). ...61
FIG. 4.17 Transmitância dos substratos.....61
FIG. 4.18 Curva I x V de um dispositivo com configuração Kapton®HN/AZO/ZnO/CdS/CdTe/Au. 64
FIG. 4.19 Micrografia de um filme de CdTe tratado a 430°C em atmosfera de $CdCl_2$.....65

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1 Células solares de alta eficiência de CdTe.....30

TAB. 3.1 Propriedades das poliimidas Kapton®CS e Kapton®HN.....32

TAB. 3.2 Parâmetros de deposição de filmes de AZO sobre vidro com espessura projetada de 200nm (valor controlado no sensor de quartzo).....37

TAB. 3.3 Parâmetros de deposição do filme fino de ZnO.....38

TAB. 4.1 Propriedades de filmes de ZnO depositados sobre vidro.....44

TAB. 4.2 Propriedades de filmes de AZO depositados sobre vidro, com diferentes potências, para uma espessura projetada de 200 nm.....45

TAB. 4.3 Banda proibida de filmes de AZO depositados sobre vidro com diferentes potências. 50

TAB. 4.4 Rugosidade de filmes de AZO depositados sobre vidro com diferentes potências.....52

TAB. 4.5 Propriedades de filmes de AZO depositados sobre vidro com diferentes espessuras.....54

TAB. 4.6 Propriedades de filmes de AZO depositados sobre Kapton®CS com diferentes espessuras. 54

TAB. 4.7 Propriedades elétricas e ópticas de filmes de AZO depositados sobre Kapton®CS a 25ºC e 100ºC.....56

TAB. 4.8 Propriedades elétricas e ópticas de AZO e bicamadas (ZnO/AZO) em substratos de vidro e Kapton®CS. 58

TAB. 4.9 Temperatura de processamento das camadas de CdS/CdTe e condições físicas dos substratos de poliimida após deposição.....60

TAB. 4.10 Propriedades elétricas e óticas das bicamadas em substratos de Kapton®CS e Kapton®HN. 62

TAB. 4.11 Propriedades elétricas das bicamadas antes e depois de serem submetidas a 450ºC por 15 minutos.....62

TAB. 4.12 Propriedades elétricas das bicamadas antes e depois de serem submetidas a 650ºC por 15 minutos.....63

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

AZO - Óxido de Zinco Dopado com Alumínio

CIGS - Seleneto de Cobre Índio e Gálio

CSS - Sublimação em Espaço Reduzido

CTO - Estanato de Cádmio

ITO - Óxido de Índio Dopado com Estanho

MFA - Microscópio de Força Atômica

NP - Ácido Nítrico Fosfórico

NREL - National Research Energy Laboratory

RF - Rádio Frequência

TCO - Óxido Transparente Condutor

ZTO - Estanato de Zinco

SÍMBOLOS

T - Temperatura

P - Potência de deposição

t - Espessura

Δt - Tempo de deposição

Tx - Taxa de deposição

$R_{\square}$ - Resistência de folha

ρ - Resistividade

μ - Mobilidade

n - Concentração de portadores

T_r - Transmitância

λ - Comprimento de onda

p_d - Pressão de deposição

V_{oc} - Tensão em circuito-aberto

FF - Fator de preenchimento

J_{sc} - Densidade de corrente de curto-circuito

Eff - Eficiência solar

RESUMO

Este trabalho envolveu a fabricação de bicamadas de ZnO/ZnO:Al com alta transmitância e baixa resistividade elétrica, para serem usadas como eletrodos em células solares flexíveis de CdS/CdTe. A primeira camada foi de ZnO:Al com baixa resistividade, para aumentar a coleta de corrente, já a segunda camada, mais fina, foi de ZnO, com maior resistividade, para minimizar a corrente de fuga através de junções CdTe/ZnO:Al indesejáveis. Para obter os filmes de ZnO:Al e ZnO, foi utilizada a técnica de pulverização catódica com rádio frequência assistida por um campo magnético constante. Os filmes foram depositados em substratos flexíveis de poliimida, da DuPont™, comercialmente conhecidos por Kapton®. Foi investigado o efeito da potência de deposição nas propriedades ópticas, elétricas e estruturais do ZnO:Al. Posteriormente, foi analisada a influência da espessura das camadas nas propriedades elétricas e óticas. Valores de resistência de folha de 8Ω/sq e de transmitância de 75% na faixa do visível foram encontrados em filmes de ZnO:Al depositados em substratos de Kapton®CS. As bicamadas foram obtidas com a deposição de uma fina camada de ZnO sobre o ZnO:Al. Elas também apresentaram baixos valores de resistência de folha, demostrando que a inserção de uma fina camada de ZnO não impediu que a corrente fluísse majoritariamente pelo ZnO:Al. A transmitância não sofreu alterações significantes devido à inserção da camada de ZnO. Células solares utilizando a bicamada de ZnO/ZnO:Al em substratos de Kapton®HN foram produzidas, mas apresentaram valores de eficiência muito baixos. Porém, essa baixa eficiência não foi limitada pela bicamada. Sendo assim, a bicamada de ZnO/ZnO:Al é adequada para aplicação como contato frontal em células solares fotovoltaicas.

ABSTRACT

This work involves the manufacturing of ZnO/ZnO:Al bilayers with high transmittance and low electrical resistivity to be used as electrodes in CdS/CdTe flexible solar cells. The low resistivity ZnO:Al layer was used to enhance the current collection; the high resistivity ZnO layer was thinner and was inserted in order to minimize leakage currents through unwanted CdTe/ZnO:Al junctions. The ZnO:Al and ZnO thin films were deposited on flexible polyimide substrates (Kapton®, DuPontTM) by RF magnetron sputtering. The effect of the sputtering power on the optical, electrical and structural properties of the films was investigated. The influence of the thickness on the electrical and optical properties was also studied. Values of 8 Ω/sq and 75% were respectively found for the sheet resistance and transmittance of ZnO:Al films deposited on Kapton®CS substrates. ZnO/ZnO:Al bilayers were obtained by depositing a ZnO resistive thin layer over the ZnO:Al film. The bilayers also showed low sheet resistance values, which means that the insertion of the ZnO resistive layer didn't prevent the current from flowing mainly by the ZnO:Al layer. The transmittance didn't change after the insertion of the ZnO layer. Solar cells using the ZnO/ZnO:Al bilayer on Kapton® were produced, but showed low efficiency values. However, the low efficiency was not limited by the bilayer. Therefore, the bilayer of ZnO/ZnO:Al is adequate for being used as frontal contact in photovoltaic solar cells.

1 INTRODUÇÃO

1.1 POSICIONAMENTO DO TRABALHO E MOTIVAÇÃO

A geração de energia elétrica no país é quase 70% produzida por hidrelétricas (MME, 2015). Temos rios em abundância e muita água, mas é preciso que chova para manter estes rios e tudo funcionando. O coração da crise hídrica pela qual passa o Brasil está na falta de chuva em quantidade normal e suficiente do verão de 2013/2014. Com a crise hídrica e os apagões, investimentos nos setores eólico e solar se tornam cada vez mais em destaque. Isto significa que planos para introduzir a energia solar na matriz energética estão finalmente sendo considerados na busca de alternativas à geração de energia.

Para acelerar a entrada em produção de novas usinas solares o governo tem prometido incentivos fiscais para a produção de painéis fotovoltaicos e planeja introduzir novas regras para incentivar o uso destes painéis em edifícios com grandes áreas de cobertura (MME, 2015). Dois leilões de energia solar devem ser realizados em 2015. No primeiro leilão deste tipo, realizado no final de 2014, 31 usinas de energia solar foram escolhidas para fornecer uma capacidade total de 1.048MW até 2017 (MME, 2015).

Um sistema fotovoltaico é uma fonte de potência elétrica, na qual as células fotovoltaicas transformam a radiação solar diretamente em energia elétrica. As primeiras células solares comerciais foram fabricadas com semicondutores monocristalinos, ou multicristalinos, como o silício (Si). Estas células são consideradas de primeira geração. Em seguida, foram desenvolvidas células solares de filmes finos, como as de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), telureto de cádmio (CdTe) e seleneto de cobre índio gálio (CIGS), entre outras. Estas células compõem a classe da segunda geração.

Células de primeira e segunda geração são limitadas em termos de máxima eficiência teórica possível. Novos projetos de células solares foram desenvolvidos, como exemplo, o uso de materiais onde ocorre geração de múltiplos pares elétron-buraco, multijunções, células solares de portadores quentes, entre outros, que poderiam ter eficiência muito superior às de primeira e segunda geração, chegando

a eficiências teóricas acima de 70% (CONIBEER, 2007). São as chamadas células de terceira geração.

A FIG. 1.1 mostra a evolução da eficiência de células solares de diferentes gerações e estruturas em função do tempo. Este quadro vem sendo sempre atualizado pelo National Research Energy Laboratory (NREL), Colorado-USA. Ele mostra que a máxima eficiência obtida até hoje é de 25% utilizando células de primeira geração (silício monocristalino), 20% com células de segunda geração (CIGS) e 45% em células solares de terceira geração (utilizando multijunções).

As células solares de filmes finos de CdS/CdTe são formadas por uma heterojunção entre o telureto de cádmio (semicondutor tipo p) e o sulfeto de cádmio (semicondutor tipo n). A estrutura básica desta célula solar de filme fino é mostrada na FIG. 1.2 e consiste em um substrato (onde as camadas são depositadas), uma camada de material condutor transparente (contato frontal), uma camada de semicondutor tipo n (camada de janela), uma camada de semicondutor tipo p (camada absorvedora) e uma camada de material condutor (contato de fundo). A seguir, são descritas as funções de cada uma dessas camadas.

Substrato: Sua principal função é dar resistência mecânica à célula. Ele pode ser rígido, como o vidro, ou flexível, como filmes poliméricos. Além disso, como está localizado na parte frontal da célula, o substrato deve ser o mais transparente possível para radiações eletromagnéticas com comprimento de onda na faixa do visível.

Óxido transparente condutor (TCO): O contato frontal, assim como o substrato, deve ser o mais transparente possível na faixa do espectro visível. Esta camada constitui um dos contatos elétricos da célula solar, onde os elétrons fotogerados serão coletados e transmitidos para o circuito externo à célula solar, o que impõe que está camada possua a menor resistividade elétrica possível.

Sulfeto de cádmio (CdS): Esta camada é a camada n da junção da célula solar e também deve permitir que a luz a atravesse com um mínimo de absorção. O CdS é um semicondutor tipo n com banda de energia proibida de 2,4eV não sendo capaz de transmitir todo o espectro visível para o CdTe (SIVARAMAN, 2003). Para facilitar a transmissão dos fótons para a camada absorvedora, esta camada tem uma espessura da ordem de 100nm (SIVARAMAN, 2003). Entretanto, possui afinidade

estrutural com o CdTe que contribui para o aumento da eficiência da célula solar, justificando seu uso.

Telureto de cádmio (CdTe): Esta camada é a camada p da célula solar, sendo responsável por absorver a maior parte da luz incidente na célula e gerar pares elétron-buraco. Esta camada possui um alto coeficiente de absorção para a radiação visível. O CdTe é um semicondutor tipo p com energia de banda proibida direta de aproximadamente 1,4eV (BONNET, 2000). Estas propriedades possibilitam que o CdTe absorva cerca de 90% da luz incidente antes que a mesma alcance mais de 1μm de profundidade na camada (BONNET, 2000). A camada tem espessura típica entre 5 e 10μm (FENG et al, 2005).

Tratamento térmico em presença de cloreto de cádmio ($CdCl_2$): Após a deposição do filme de CdTe, segue a etapa do tratamento térmico em presença de $CdCl_2$. Neste processo, o vapor é gerado a partir de uma fonte de $CdCl_2$, que pode ser um pó ou uma pasta de $CdCl_2$, e o conjunto CdTe/CdS/TCO/vidro é aquecido enquanto é exposto a este vapor. Este tratamento térmico-químico tem resultado em um aumento de eficiência da célula, devido a recristalização e crescimento de grão.

Ataque químico pré-contato: Após o tratamento térmico-químico, procede-se à realização de um ataque químico na superfície do CdTe. Esse ataque químico utiliza uma solução de ácidos nítrico e fosfórico (NP), para retirar as impurezas superficiais e tornar a superfície rica em telúrio (Te).

Contato de fundo: O contato de fundo da célula é a camada responsável por coletar os buracos foto-gerados na camada absorvedora e transmiti-las para o circuito externo à célula solar, completando o circuito elétrico. Geralmente esta camada é constituída de pasta de grafite ou filme fino de algum material metálico como ouro, prata, alumínio, cobre, entre outros (FENG et al, 2007).

As tecnologias fotovoltaicas baseadas em filmes finos são uma alternativa dentre as inúmeras possibilidades de geração de energia através da luz solar. Elas se destacam devido ao baixo gasto de matéria prima e apresentam estabilidade, eficiência e potência comparáveis a outros tipos de tecnologias fotovoltaicas.

Os TCOs são um importante componente do dispositivo, pois são usados como contato elétrico frontal, através do qual a luz solar incide. As propriedades óticas e elétricas destes filmes têm um importante papel na eficiência da célula solar. Para ser considerado um bom TCO, os filmes finos devem apresentar uma elevada

transmitância óptica (>80%) na região visível e baixa resistividade elétrica (menor ou igual a $10^{-3}\Omega$.cm). Os materiais mais usados como TCO são: óxido de índio dopado com estanho (In_2O_3:Sn), conhecido como ITO, óxido de estanho dopado com flúor (SnO_2:F) e óxido de zinco (ZnO).

O ZnO é um dos óxidos condutores transparentes mais estudados nos últimos anos, devido à combinação de algumas propriedades de interesse, como a alta estabilidade química, boas características elétricas, elevada transmitância óptica e elevado valor de banda proibida. Além disso, ele pode ser crescido em uma variedade de substratos e por meio de diversos métodos de deposição, além de ser mais abundante que os demais óxidos. O óxido de zinco dopado com alumínio (AZO) aparece como possível alternativa para substituir o SnO_2:F e o ITO, já sendo produzido em laboratório por pulverização catódica, com excelentes propriedades (TIWARI et al., 2001).

Neste trabalho optou-se por estudar as propriedades dos filmes de AZO, devido ao fato de buscarmos um filme fino de boa qualidade, como já citado acima, para aplicações em células solares flexíveis. Para se obter os filmes de AZO, foi utilizada a técnica de pulverização catódica com rádio frequência assistida por um campo magnético constante. Os filmes foram depositados em substratos flexíveis poliméricos de poliimida.

Existem parâmetros do processo de pulverização catódica que influenciam diretamente as propriedades dos filmes, como por exemplo, a pressão parcial de argônio, a taxa de deposição, a temperatura do substrato, a distância alvo substrato e a temperatura de tratamento térmico. O controle de tais parâmetros contribui para a melhoria das propriedades desejadas. O interesse desse estudo é encontrar os melhores parâmetros para fabricar filmes de AZO sobre substrato de poliimida que apresentem alta transparência na região do visível do espectro solar e alta condutividade elétrica, para posteriormente aplicar em células solares flexíveis de CdTe.

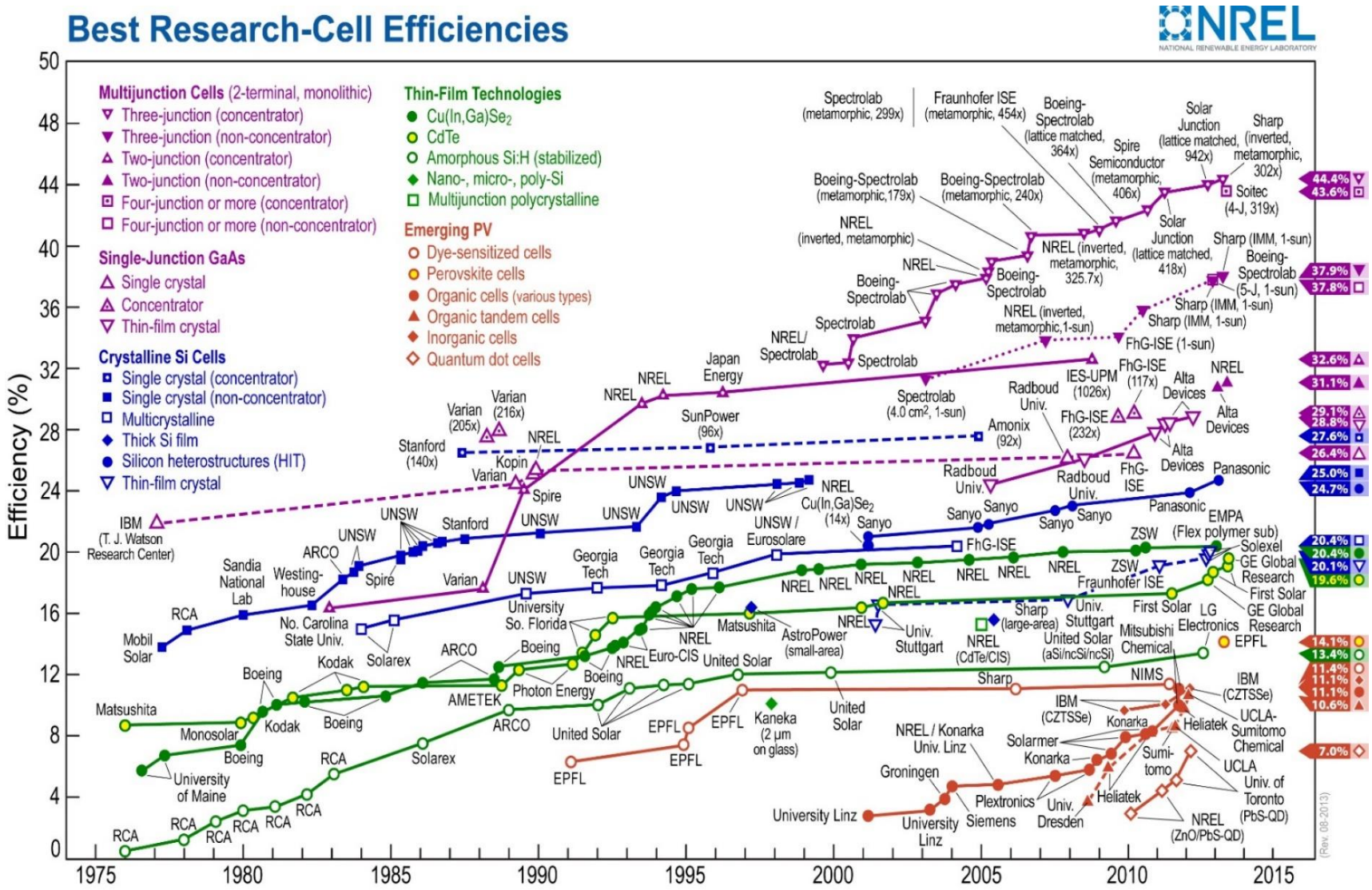

FIG. 1.1 Evolução dos recordes de eficiência das células solares (NREL).

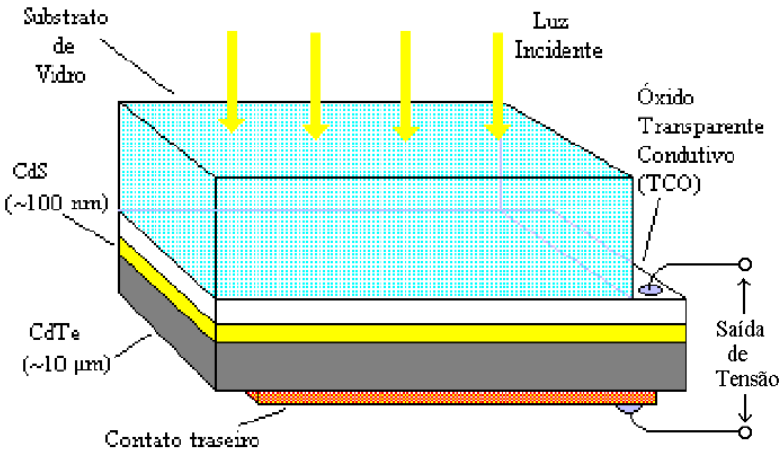

FIG. 1.2 Diagrama esquemático de uma célula solar de filme fino de CdS/CdTe.

Em 2001, Wu et al. introduziram uma pequena modificação na configuração convencional da célula solar de CdTe (FIG. 1.2), inserindo uma camada transparente altamente resistiva entre o TCO e o CdS. A camada resistiva era de estanato de zinco (ZTO) e a condutora era de estanato de cádmio (CTO). A principal vantagem da nova configuração (vidro/CTO/ZTO/CdS/CdTe/contato de fundo) foi a redução da probabilidade de formar junções localizadas CTO/CdTe, que possuem valores de tensão em circuito aberto (V_{oc}) menores que os da junção CdS/CdTe. Estas junções CTO/CdTe podem ocorrer quando o CdS tem uma espessura muito pequena. Desta forma, caso haja furos no CdS muito fino, com o uso de uma camada tampão de ZTO, estabelece-se uma junção localizada ZTO/CdTe, cujo valor de V_{oc} é semelhante ao da junção CdS/CdTe.

Outro benefício da camada tampão utilizada por Wu (2004) é que o ZTO age como uma barreira contra o ataque NP utilizado na formação do contato traseiro. Este ataque pode penetrar nas camadas de CdTe e CdS e entrar em contato com o CTO, colocando a célula em curto. A presença da camada tampão impede este curto. O ZTO também melhora a adesão do CTO com a camada de CdS, devido à interdifusão entre o ZTO e o CdS, formando um composto $Zn_xCd_{1-x}S$ de maior banda proibida. Esta interdifusão pode ocorrer tanto na etapa de deposição do CdS em altas temperaturas, como na etapa de tratamento térmico na presença de $CdCl_2$ (acima de 400ºC). Assim, há o alívio de tensão na interface ZTO/CdS e,

consequentemente, redução dos problemas de adesão, os quais podem ocorrer depois do tratamento térmico com $CdCl_2$.

Neste trabalho, foi testada a mesma configuração adotada por WU et al. (2001) com filmes dopados e não dopados de ZnO. Como TCO foi usado o AZO e como camada resistiva foi usado o ZnO. A camada de ZnO tem uma alta banda proibida, alta transmitância e apresenta resistividade maior que o AZO, propriedades que são semelhantes às da camada de CdS. Assim, o ZnO é um material adequado para se usar como camada tampão entre o AZO e o CdS.

1.2 OBJETIVO

Fabricar bicamadas de filmes finos de AZO/ZnO com alta transparência na região visível do espectro solar e alta condutividade elétrica, sobre substratos flexíveis transparentes, para serem usadas como eletrodos frontais em células solares de CdS/CdTe.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓXIDO TRANSPARENTE CONDUTOR (TCO)

As características necessárias a fim de utilizar um TCO como contato frontal em células solares de filme fino de CdTe são: transparência acima de 80% na região de comprimento de onda de interesse (400 a 800nm), baixa resistividade, da ordem de $2x10^{-4}\Omega.cm$, ou uma resistência superficial menor que 10Ω/sq, boa estabilidade à temperatura máxima na qual a camada subsequente será depositada, o que significa que não deve haver difusão dos elementos do TCO para as camadas depositadas posteriormente, e elevada energia de banda proibida (ROMEO et al., 2006).

Vários TCOs têm sido investigados por muitos anos. Os mais utilizados para aplicação em células de CdTe são o ITO e o SnO_2. O ITO apresenta resistividade média de $2x10^{-4}\Omega.cm$, menor que a do SnO_2, de $4x10^{-4}\Omega.cm$. Os dois possuem transmitância igual ou superior a 85%.

A escolha entre o ITO ou o SnO_2 como contato frontal é determinada inicialmente pela temperatura de deposição do CdS e do CdTe. Para processos de deposição do CdS ou CdTe realizados em baixas temperaturas (como eletrodeposição), o ITO é o material geralmente escolhido, devido à sua maior transmitância óptica para uma dada resistência de folha comparada ao SnO_2. Para processos de deposição de CdS ou CdTe em maiores temperaturas, como sublimação em espaço reduzido (CSS), o SnO_2 é o material escolhido, devido à sua maior estabilidade térmica (ALAMRI e BRINKMAN, 2000; BIRKMIRE e ESER, 1997).

O AZO apresenta valores de resistividade próximos aos do SnO_2 e a transmitância é ligeiramente mais elevada que as do ITO e do SnO_2. Portanto, o AZO, bem como outros TCOs à base de ZnO, são promissores para substituir o ITO como eletrodos transparentes devido as suas boas propriedades elétricas e ópticas. O AZO é muito utilizado com grande sucesso como a camada final em células de CIGS de configuração substrato. No entanto, as tentativas de utilizá-lo como TCO em células de CdTe crescidas sobre poliimida na configuração superstrato, onde é submetido a processamentos a altas temperaturas, não têm dado bons resultados. A

maior eficiência relatada de um dispositivo de poliimida/AZO/CdS/CdTe é de 8% em comparação com 12% de um dispositivo poliimida/SnO_2/CdS/CdTe (TIWARI et al., 2001). A menor eficiência dos dispositivos com AZO pode ser devido à sua instabilidade térmica em altas temperaturas (VIGIL-GALÁN et al., 2015). Já em processos onde a temperatura de deposição de CdS e CdTe são baixas (<450ºC), células com contato de AZO têm apresentado valores de eficiência de 15,6% sobre vidro e 12,4% sobre poliimida (PERRENOUD et al., 2011).

Pesquisas recentes apontam para o uso de bicamadas de TCOs em células solares, a fim de se aproveitarem as diferentes propriedades dos TCOs (FEREKIDES et al., 2004; PERRENOUD et al., 2011). A primeira camada é um TCO de baixa resistividade, para aumentar a coleta de corrente, e a segunda camada, mais fina, é um TCO de maior resistividade, para minimizar a corrente de fuga devido a furos na camada de CdS (CHOPRA et al., 2004).

Wu et al. (2001) utilizaram uma camada de 150-300nm de CTO, seguida de uma camada resistiva de 100-200nm de ZTO, em dispositivos CdS/CdTe. A utilização desta bicamada promoveu diminuição da resistência em série e aumento da resistência em paralelo do dispositivo, resultando assim em um fator de forma (FF) de 77,34%, maior valor reportado para células de CdTe até aquele momento. O decréscimo da resistência em série ocorreu porque a utilização do ZTO melhorou a adesão do CTO ao CdS. Já o aumento da resistência em paralelo ocorreu devido ao ZTO reduzir a probabilidade de formar junções CTO/CdTe. A bicamada permitiu também reduzir a espessura do CdS na célula, que reduz a perda de corrente na camada de CdS. Como resultado, a maior densidade de corrente relatada até aquele momento foi reportada (25,88mA.cm^{-2}).

Ferekides et al. (2004) utilizaram uma bicamada de SnO_2, uma resistiva e outra condutora, com espessura de 1µm e resistência de aproximadamente 7-8Ω/sq. Esta combinação resultou em uma melhora de mais de 15% na eficiência em comparação com células fabricadas com uma única camada condutora. A diferença mais significativa no desempenho destes dois dispositivos foi na tensão em circuito-aberto (V_{oc}), que foi cerca de 90mV mais elevada para o dispositivo fabricado com a bicamada. Houve também uma melhora de 5% no FF para o dispositivo fabricado com a bicamada.

O único estudo até o presente momento sobre bicamadas de AZO/ZnO utilizadas em células solares de CdTe foi de Perrenoud et al. (2011). Eles utilizaram uma bicamada de AZO/ZnO com espessura de 1µm e resistência de aproximadamente de 5Ω/sq. A heterojunção AZO/ZnO/CdTe mostrou um V_{oc} muito mais elevado do que AZO/CdTe, o que explica o efeito benéfico da camada. As maiores eficiências foram encontradas utilizando as bicamadas, com espessura da camada resistiva de ZnO entre 50-100nm e camada reduzida de CdS entre 60-120nm, resultando assim em células solares com eficiência de 15,6% no vidro e 12,4% no substrato flexível.

2.1.1 ÓXIDO DE ZINCO (ZNO)

O ZnO tem sido alvo de intensas pesquisas em várias áreas de aplicação como material semicondutor, visto o grande número de publicações existentes (ODO-NDONG et al., 2003), (ABDULLIN et al., 2004), (DEWALD et al., 2013), (KLUTH et al., 2005).

O atual interesse em se estudar o ZnO deve-se ainda às propriedades ópticas e elétricas que o mesmo apresenta e na possibilidade de se obter filmes finos. A partir disso, suas características justificam o seu amplo uso em diversas áreas, tais como: sensores de gás; display $OLED_S$; fotocatálise; células solares e dispositivos elétricos (BERGINSKI et al., 2008). Além disso, devido ao baixo custo, abundância do elemento químico zinco na natureza, boa estabilidade química e podendo ser produzido por diversas técnicas de deposição em uma variedade de substratos, o ZnO tem sido considerado um material promissor para substituir o ITO, na aplicação de filmes finos óxidos condutores transparentes.

O ZnO é um semicondutor com energia da banda proibida direta, igual a 3,4eV, à temperatura ambiente, e que se cristaliza na estrutura hexagonal compacta do tipo wurtzita, com parâmetros de rede a = 0,3296nm e c = 0,52065nm. Os átomos estão coordenados tetraedricamente numa única direção. A estrutura possui camadas ocupadas por átomos de zinco que se alternam com camadas ocupadas por átomos de oxigênio, conforme ilustrado na FIG. 2.1. Ambos os átomos de zinco e oxigênio são coordenados por quatro íons de carga oposta sendo a ligação química do tipo iônica (PEARTON et al., 2005).

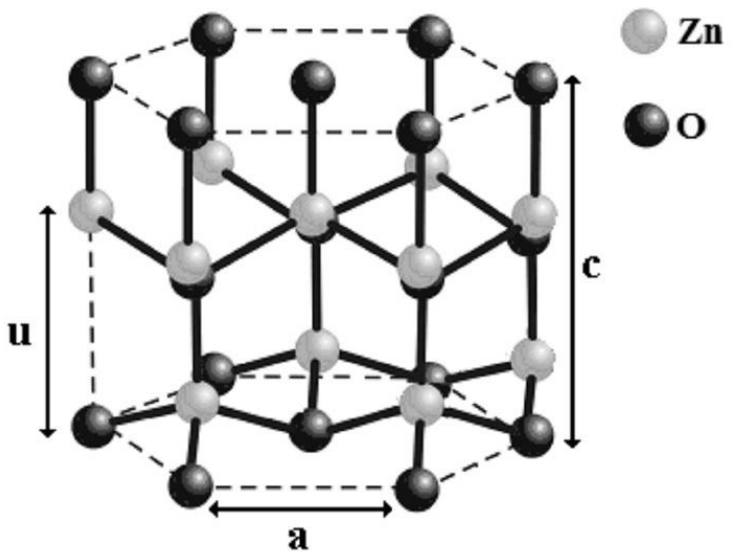

FIG. 2.1 Estrutura cristalina hexagonal compacta do ZnO tipo wurtzita.

Tipicamente o filme de ZnO é um semicondutor do tipo n, principalmente devido à ausência de alguns átomos de oxigênio na estrutura cristalina e ao deslocamento de átomos de Zn para os interstícios da rede cristalina, contribuindo para um desvio estequiométrico (FIG. 2.2).

Os íons intersticiais de zinco e as vacâncias de oxigênio atuam eletronicamente no ZnO de modo semelhante às impurezas doadoras em semicondutores extrínsecos (LOOK, 2001). Estes defeitos dão origem a novos níveis eletrônicos na banda proibida do semicondutor, causando o deslocamento do nível de Fermi. É importante ressaltar que, no estado estequiométrico e puro, este óxido seria um isolante, devido à alta banda proibida.

Estes defeitos podem proporcionar nos materiais dois tipos de condução, a condução do tipo n (através de elétrons) e a condução do tipo p (através de buracos eletrônicos). Para promover uma dopagem do tipo n, diversos tipos de átomos podem ser inseridos na rede. Elementos do grupo III, por exemplo, como Al, Ga e In atuam como elementos substitucionais para o Zn. Resistividades baixas, da ordem de $10^{-4}\Omega$.cm, podem ser obtidas na configuração ZnO-Al e ZnO-Ga preparados pelo método de pulverização catódica (SIM et al., 2010).

FIG. 2.2 Esquema da formação de vacâncias de oxigênio e Zn intersticiais.

É sugerido que os melhores dopantes do ZnO sejam aqueles que apresentem raio iônico próximo do raio do íon Zn^{2+} (0,74Å), entre eles, Al^{3+} e Ga^{3+}, com raios iônicos de 0,54 e 0,76Å, respectivamente (LUNAS et al., 2009).

No processo de dopagem do ZnO com átomos de alumínio, o dopante atua na rede como íon substitutivo, ou seja, a maior parte dos átomos se ioniza em Al^{3+} substituindo o Zn^{2+}, deixando um elétron livre para cada átomo de Al. Devido à diferença dos raios iônicos ser pequena, a deformação da rede cristalina devido a ocupação substitucional destes átomos também será pequena.

A. Spadoni e M.L. Addonizio (2015) investigaram o efeito da potência de deposição por pulverização catódica nas propriedades ópticas, elétricas e na estrutura dos filmes finos de AZO. As análises de difração raios x revelaram uma orientação preferencial de crescimento ao longo da direção (002), independentemente da potência. A resistividade variou de $1{,}1x10^{-3}$ a $5{,}6x10^{-4}\Omega$.cm, com o aumento da potência de 600W para 1200W. A menor resistividade foi encontrada com uma densidade de potência de 2,63W/cm^2. A diminuição da resistividade se deu devido ao aumento da concentração de portadores já que a mobilidade foi reduzida. Todos os filmes apresentaram uma transmitância acima de 80%, independentemente da potência.

C. Guillén e J. Herrero (2010) investigaram as propriedades ópticas, elétricas e microestruturais dos filmes de AZO com diversas espessuras, produzido por pulverização catódica em temperatura ambiente e tratado termicamente ao ar e a vácuo. Filmes com espessuras de 0,3µm apresentaram uma redução da resistividade maior que os filmes com espessuras de 1,1µm, devido ao tratamento térmico tanto em vácuo e ao ar a temperaturas de 100 e 200°C. Já em temperaturas superiores a 300°C a resistividade de todos os filmes aumentou. A transmitância de

todos os filmes independente do tratamento térmico e da espessura foi maior que 80%. A banda proibida dos filmes variou entre 3,56 e 3,64eV. As análises de difração de raios x revelaram uma orientação preferencial na direção (002) para todos os filmes independente do tratamento térmico, destacando-se mais para os filmes de maior espessura.

Rahmane et al. (2015) investigaram o efeito da espessura nas propriedades dos filmes de AZO depositados por pulverização catódica. Na análise de difração de raios x foi identificado que todos os filmes apresentaram uma orientação preferencial na direção (002). Os filmes apresentaram uma transmitância elevada (> 90%) na região do visível. Com o aumento da espessura a transmitância média dos filmes reduziu ligeiramente. A resistividade dos filmes diminuiu de 1,2 $x10^{-1}$ a 0,8 $x10^{-3}\Omega$.cm à medida que a espessura era aumentada de 20 a 1500nm. A diminuição da resistividade com o aumento da espessura do filme é explicada pela melhora da cristalinidade e pelo aumento da concentração de defeitos nos filmes mais espessos.

Sim et al. (2010) investigaram as características dos filmes finos de ZnO dopados com Al, Ga, e In depositados por pulverização catódica. Na análise de difração de raios x os filmes apresentaram orientação na direção (002), independentemente do dopante. O ZnO puro apresentou a maior rugosidade superficial. Os filmes apresentaram as seguintes resistividades $7,8x10^{-1}\Omega$.cm, $1,01x10^{-3}\Omega$.cm, $3,61x10^{-4}\Omega$.cm e $9,26x10^{-3}\Omega$.cm, para ZnO, AZO, GZO e IZO, respectivamente. Todos os filmes apresentaram transmitância superior a 85%.

Pei et al. (2006) investigaram as propriedades dos filmes finos de AZO sobre substratos flexíveis de PET depositados por pulverização catódica. A resistência de folha dos filmes de AZO sobre substratos de PET foi maior que sobre vidro, devido ao PET ser mais sensível à umidade e ter tendência a absorver oxigênio. Durante a deposição o oxigênio tende a sair do polímero e difundir para o filme, deteriorando suas propriedades elétricas. Para evitar essa deterioração eles introduziram uma camada tampão de Al_2O_3 entre o filme de AZO e o substrato, melhorando assim a resistividade dos filmes. Os filmes apresentaram uma transmitância de 80%. Para todos os substratos os filmes apresentaram uma orientação preferencial na direção (002).

Ding et al. (2012) investigaram as propriedades dos filmes de AZO, em atmosfera com $Ar+H_2$, a diferentes temperaturas. A análise de microscopia de força atômica mostrou que filmes crescidos entre 250 e 350ºC apresentaram a menor rugosidade. A rugosidade do filme também teve alteração significativa com o aumento da porcentagem de hidrogênio, mas o efeito não foi linear. A resistividade dos filmes diminuiu drasticamente quando a temperatura variou de 250 a 380ºC, e reduziu ligeiramente quando aumentou a percentagem de hidrogênio. A transmitância não apresentou dependência da temperatura do substrato e nem da percentagem de hidrogênio.

2.2 PRODUÇÃO DE FILMES ÓXIDOS TRANSPARENTES

A produção de filmes finos de TCOs pode ser realizada por diversas técnicas como ablação a laser (HENLEY et al., 2004), evaporação térmica (MTANGI et al., 2011), deposição por vapor químico, evaporação por feixe de elétrons (WU et al., 2000), método sol-gel (LIN et al., 2006) e pulverização catódica (DEWALD ET al., 2009). Dentre estas técnicas, destaca-se a pulverização catódica pela alta taxa de deposição, baixa temperatura do substrato, boa adesão do filme sobre o substrato e aparato simples.

A pulverização catódica é um processo de deposição de filmes finos, onde uma alta diferença de potencial deve ser aplicada entre os dois eletrodos paralelos em um ambiente com gás inerte a baixa pressão. Geralmente é utilizado gás argônio (Ar). Ao ser aplicada uma tensão elétrica, os elétrons gerados são acelerados através do campo elétrico, colidindo com os átomos do argônio, provocando sua ionização e gerando assim, uma descarga gasosa luminescente dentro da câmara.

No sistema de pulverização catódica com polarização contínua (DC), o alvo é conectado ao polo negativo (cátodo) de uma fonte de alta tensão. Durante a descarga luminescente, os íons gerados são acelerados pelo campo elétrico em direção ao eletrodo que possui polaridade oposta à carga do íon, produzindo assim uma corrente iônica no sistema. Estes íons são acelerados em direção ao alvo (cátodo), arrancando fisicamente átomos da superfície. Os átomos ejetados da superfície do alvo são arrancados através da colisão dos íons positivos com os átomos da superfície do alvo, que ao ganharem energia conseguem se desprender

da superfície. Os átomos são ejetados para todas as direções, inclusive sobre o substrato, formando um filme fino.

O processo de pulverização catódica com fonte de rádio frequência é parecido com o sistema DC. Nesse caso, o cátodo é conectado a uma fonte de tensão alternada em alta frequência, normalmente 13,56MHz, fazendo com que a polarização do alvo seja alternada. Uma das vantagens de se utilizar uma fonte de RF é a possibilidade de trabalhar com alvos cerâmicos (eletricamente isolantes) (WASA et at., 1992).

A técnica de pulverização catódica assistida por campo magnético consiste basicamente do uso de imãs colocados estrategicamente em relação ao cátodo, gerando um campo magnético que confina o plasma próximo à superfície do alvo. As linhas formadas pelo campo magnético fazem os elétrons descreverem orbitais helicoidais. O percurso realizado pelo elétron de forma helicoidal aumenta seu livre caminho médio. Dessa maneira, a probabilidade de colisões entre os elétrons e os átomos do gás aumenta significativamente, ocorrendo assim, um aumento na eficiência de ionização. Durante estas colisões, os elétrons perdem velocidade, porém, a ação de um campo elétrico acelera-os novamente antes de atingir a superfície do alvo, fazendo com que os elétrons voltem a descrever novamente o percurso helicoidal (OHRING, 1991).

O método de pulverização catódica com rádio frequência assistida por um campo magnético proporciona diversas vantagens: boa aderência dos filmes depositados sobre os substratos; filmes com densidade igual à do alvo; deposição de filmes de praticamente qualquer material, mesmo os isolantes ou refratários; e também é uma técnica em que permite a deposição de filmes a partir de alvos multicomponentes (ligas e compostos). Além disso, destaca-se pela melhora no processo de ionização e consequentemente aumento da taxa de deposição (LIU et al., 2007).

2.3 SUBSTRATOS FLEXÍVEIS PARA CÉLULAS SOLARES DE CDTE

Os substratos são a base de sustentação para os filmes finos. Eles podem ser rígidos ou flexíveis, sendo que os substratos flexíveis têm uma maior gama de aplicações devido à menor massa por área, em razão de uma menor espessura.

As células solares de filmes finos podem apresentar duas configurações: superstrato, onde a luz atravessa o substrato antes de atingir as camadas formadoras da célula, ou substrato, onde a luz é absorvida pelas camadas da célula sem passar pelo substrato (CHOPRA, 2004). A FIG. 2.3 mostra uma representação esquemática destas duas configurações.

Células solares de CdTe sobre vidro, com configuração superstrato, com eficiência acima de 15% foram fabricadas por vários métodos. Em 2001, o NREL reportou um recorde de eficiência de 16,5%, que se manteve por cerca de 10 anos (WU et al., 2001). Nos últimos dois anos, os valores de eficiência foram melhorados várias vezes pelas empresas First Solar e GE Global Research. Atualmente, o recorde de eficiência solar é de 21,0% (GREEN et al., 2015).

A TAB. 2.1 mostra as eficiências das células solares de CdTe obtidas por diferentes métodos em diversos laboratórios.

Neste trabalho vamos nos concentrar na implementação de substratos poliméricos. A substituição do vidro por substratos flexíveis requer que o substrato seja resistente à temperatura, para suportar a temperatura de deposição das camadas subsequentes do dispositivo, e seja transparente para deixar passar a maior quantidade de luz visível para as camadas das células solares.

Dentre as películas poliméricas mais usadas em trabalhos científicos encontra-se poliimidas de alta resistência térmica como Kapton® e UPILEX®. Entre os materiais de poliéster de alta temperatura, tem-se o MYLAR®. Dentre os polímeros mais comuns, encontra-se o PET de alta temperatura.

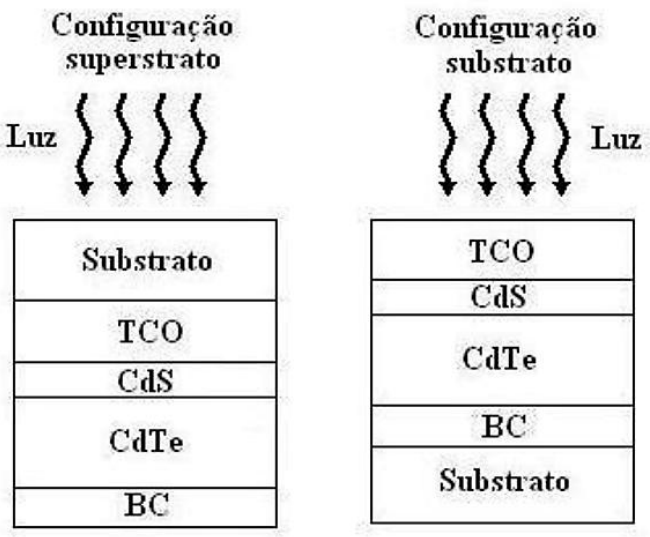

FIG. 2.3 Configurações de uma célula solar de filme fino: superstrato e substrato.

TAB. 2.1 Células solares de alta eficiência de CdTe.

Configuração	Substrato	Laboratório	Método de Dep.	Eff. (%)
Superstrato	Vidro	First Solar	VTD	21,0
Superstrato	Vidro	GE	CSS	19,6
Superstrato	Vidro	First Solar	VTD	19,0
Superstrato	Vidro	NREL	CSS	16,5
Superstrato	Vidro	Delaware	VTD	16,4
Superstrato	Vidro	Calyxo	APVTD	16,2
Superstrato	Vidro	South Florida	CSS	15,8
Superstrato	Vidro	Parma	CSS	15,8
Superstrato	Vidro	Empa	HVE	15,6
Superstrato	Vidro	NREL	CSS	14,0
Superstrato	Poliimida	Empa	HVE	13,8
Superstrato	Poliimida	Toledo	Pulverização	10,5
Substrato	Vidro	Empa	HVE	13,6
Substrato	Vidro	NREL	CSS	11,0
Substrato	Metal	Empa	HVE	11,5
Substrato	Metal	Toledo	Pulverização	7,8

CSS: Close-spaced sublimation; VTD: Vapor transport deposition; APVTD: Atmospheric pressure vapor transport deposition; HVE: High vacuum evaporation; Fonte: (Kranz et al. 2013).

Os valores máximos de temperatura operacional reportados para cada substrato polimérico são: 130ºC, para PET padrão; 185ºC, para PET de alta temperatura; 254ºC, para poliéster MYLAR®; 380ºC, para poliimida UPILEX®; e 430ºC, para poliimida Kapton®. Baseando-se nestas temperaturas e considerando as exigências de temperaturas dos processos de deposição do CdS, CdTe e tratamento térmico, Vigil-Galán et al. (2015) investigaram o comportamento das películas mais resistentes, tal como a perda de peso em temperaturas mais altas. As medições de resistência térmica foram realizadas na faixa de 450ºC - 650ºC. Os resultados mostraram que a maior perda de peso, em temperaturas acima de 500ºC, ocorreu na poliimida Kapton®. Além disso, a perda das propriedades elásticas ocorreu muito rapidamente.

A equipe do Laboratório de Filmes Finos do Empa, um instituto de pesquisa suíço, tem feito um trabalho pioneiro no desenvolvimento e otimização de um processo com temperaturas inferiores a 450ºC para fabricar células solares de alta eficiência de CdTe sobre poliimida Kapton®, obtendo eficiência de 13,8% (EMPA, 2011).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 DEPOSIÇÃO DOS FILMES ZNO/AZO

3.1.1 PREPARAÇÃO E LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Foram utilizados 3 tipos de substrato: vidro soda-lime, com 1mm de espessura, para fazer a caracterização elétrica do filme; poliimida comercial (Kapton® HN200), com 50µm de espessura, da Dupont; e poliimida não comercial, com 25µm de espessura, da série CS, ainda em desenvolvimento pela Dupont (Kapton® 100CS). As propriedades de cada poliimida estão mostradas na TAB. 3.1. A principal diferença entre as duas poliimidas está na coloração, o HN é amarelo, como todo o Kapton® convencional, e o CS não tem coloração, sendo transparente no visível.

TAB. 3.1 Propriedades das poliimidas Kapton®CS e Kapton®HN.

	Kapton® 100CS	Kapton® HN200
Espessura (µm)	25	50
Módulo de elasticidade (GPa)	6,55	2,50
Resistência à tração (MPa)	280	231
Tensão de escoamento (%)	44	82
Temperatura de transição vítrea (DMA, tan d, ºC)	349	400
Coeficiente de expansão térmica (ppm/°C, 50-250ºC)	5	20
Índice de refração	1,62	1,70
Transmitância em 550nm* (%)	80	45

*Medido pelo autor.

Antes de iniciar as deposições foi necessário fazer a limpeza dos substratos, com o intuito de remover impurezas, para não haver perda de adesão entre substrato e material depositado.

Para a limpeza das lâminas de vidro foi adotada a seguinte sequência;

1. Utilização de luvas para evitar a contaminação do substrato pelas impurezas das mãos (gordura e partículas);
2. Utilização de um tecido de algodão embebido de éter de petróleo para remover a gordura proveniente do manuseio do vidro;
3. Remoção do éter, mergulhando-se os substratos em um béquer contendo uma solução de água destilada e detergente neutro Extran MA 02 fabricado pela MERCK e aquecendo-se até a temperatura de ebulição da solução;
4. Imersão do béquer anterior no equipamento de agitação ultrassônica por 10 minutos, para a retirada de impurezas da superfície do substrato;
5. Substituição da solução de água destilada e detergente por água destilada pura, até que não houvesse mais a formação de espuma, ou seja, até que não houvesse mais detergente. Feito isso, o béquer era imerso novamente no equipamento de agitação ultrassônica por mais 10 minutos;
6. Secagem do substrato por jato de ar;
7. Secagem do substrato na estufa por 5 minutos. Após esse tempo os substratos estavam prontos para serem usados.

Para a limpeza dos substratos de poliimida Kapton® 100CS e Kapton® HN200 foi adotada a seguinte sequência:

1. Utilização de luvas para evitar a contaminação do substrato pelas impurezas nas mãos (gordura e partículas);
2. Imersão dos substratos em um béquer contendo uma solução de água destilada e detergente neutro Extran MA 02 fabricado pela MERCK;
3. Imersão do béquer anterior no equipamento de agitação ultrassônica por 10 minutos, para a retirada de impurezas da superfície do substrato;
4. Substituição da solução de água destilada e detergente por água destilada pura até que não houvesse mais a formação de espuma, ou seja, até que não houvesse mais detergente. Feito isso, o béquer era imerso novamente no equipamento de agitação ultrassônica por mais 10 minutos;
5. Secagem do substrato por jato de ar;

6. Secagem do substrato na estufa por 5 minutos. Após esse tempo os substratos estavam prontos para serem usados.

3.1.2 DEPOSIÇÃO POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA

Neste trabalho, um equipamento de pulverização catódica com rádio frequência assistida por um campo magnético constante, projetado e montado no laboratório de filmes finos do IME, mostrado na FIG. 3.1, foi utilizado para a deposição dos filmes finos de AZO e ZnO.

O equipamento é composto por uma campânula cúbica de 40cm de aresta, fabricada em aço inoxidável 304 (FIG. 3.1b). A porta da campânula possui um visor de vidro Pirex® para acompanhar o processamento dos filmes. As tampas das laterais possuem passantes de vácuo (*Feedthrough*) para conectar medidores de pressão, entradas de gases e válvulas. A tampa da face superior possui três catodos fabricados pela MEIVAC para alvos de três polegadas de diâmetro. Esses catodos permitem uma inclinação do eixo que permite direcionar o foco dos catodos para o porta substrato localizado no centro da campânula (FIG. 3.1c). A tampa da face inferior da campânula possui uma base porta-substrato com aquecedor acoplado.

O sistema de bombeamento é composto por uma bomba mecânica seca tipo Scroll, modelo XDS 10, e uma bomba turbo molecular modelo EDX 200, ambas da EDWARDS. Para o monitoramento da espessura o equipamento possui um monitor de espessura do tipo oscilador de cristal de quartzo STM-100, desenvolvido pela SYCON INSTRUMENTS, que permite monitorar a taxa de deposição e a espessura dos filmes durante o seu crescimento.

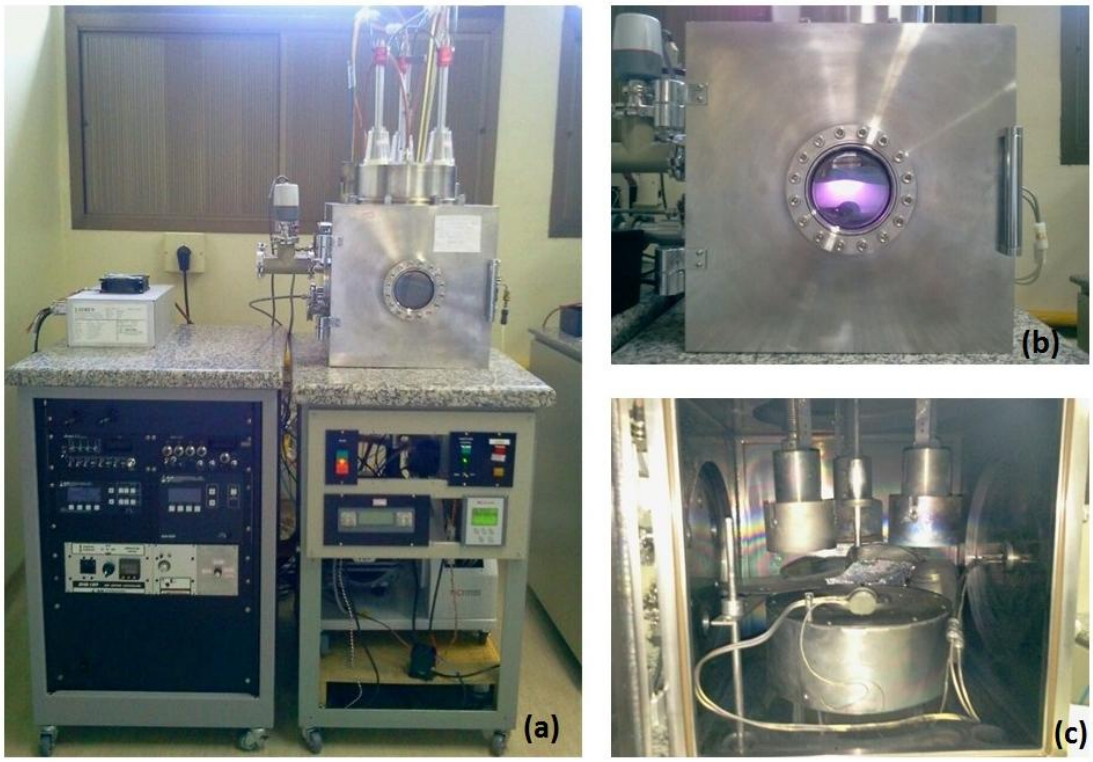

FIG. 3.1 (a) Equipamento de deposição por pulverização catódica; (b) Campânula cúbica em aço inoxidável 304; (c) Catodos dentro da campânula.

Foram utilizados dois alvos circulares, ZnO:Al e ZnO, da AJA International, com diâmetro de 7,62cm e espessura de 0,32cm. A distância alvo substrato foi de 7,5cm.

Após a limpeza, os substratos foram posicionados sobre um suporte (FIG. 3.2), que continha uma máscara com dimensões estabelecidas. O suporte com os substratos foi colocado dentro do equipamento e, em seguida, o sistema foi selado e bombeado até uma pressão base de $2x10^{-6}$Torr.

Foram realizadas 3 purgas com pressão de 25mTorr de argônio por cerca de um minuto cada, a fim de garantir uma atmosfera residual inerte. O plasma foi iniciado a uma potência de 5W, a uma pressão de 25mTorr. Iniciado o plasma, a potência foi aumentada à taxa de 5W/min até atingir 25W, onde a pressão de 25mTorr pode ser reduzida até a pressão de deposição de 1,00±0,05mTorr.

Após atingir o valor de potência desejado em cada deposição, foi estipulado um tempo de 5 minutos para limpeza do alvo e estabilização da taxa de deposição. Durante este tempo, a deposição sobre os substratos era impedida por meio de um anteparo (shutter) localizado entre o alvo e os substratos; enquanto isso, a taxa de

deposição era monitorada em um sensor de quartzo localizado ao lado dos substratos. O suporte dos substratos era rotacionado para que a deposição fosse uniforme.

Para o início da deposição o shutter foi aberto. Ao se obter a espessura desejada, indicada no cristal de quartzo, o shutter era fechado dando fim ao processo de deposição. Em seguida a potência era reduzida a uma taxa de 5W/min até o desligamento.

Para a deposição da camada de ZnO sobre a de AZO, polarizava-se o alvo de ZnO e o procedimento descrito acima era repetido. A troca de polarização dos catodos era realizada por uma chave eletrônica, que mantinha sempre um catodo selecionado e os outros dois catodos com uma carga de 50ohms para evitar que ficassem com o circuito aberto e atrapalhassem o casamento da impedância do catodo que estava sendo usado.

FIG. 3.2 Máscara de substratos utilizada nas deposições.

3.1.2.1 DEPOSIÇÃO DE AZO SOBRE VIDRO COM DIFERENTES POTÊNCIAS

As primeiras deposições de AZO foram feitas sobre substrato de vidro à temperatura ambiente, variando-se a potência de deposição e mantendo-se a espessura do filme crescido sobre o cristal de quartzo em 200nm, com o intuito de manter também constante a espessura do filme sobre o substrato. Esta espessura foi escolhida arbitrariamente como um valor inicial para investigar as propriedades

dos filmes. Os parâmetros da deposição são apresentados na TAB. 3.2. Nesta tabela p_d é a pressão de deposição, T é a temperatura, P é a potência de pulverização e Δt é o tempo de deposição.

TAB. 3.2 Parâmetros de deposição de filmes de AZO sobre vidro com espessura projetada de 200nm (valor controlado no sensor de quartzo).

Filme	p_d (mTorr)	T (ºC)	P (W)	Δt (min)
AZO-45W	1	25	45	137
AZO-60W	1	26	60	75
AZO-95W	1	27	95	32
AZO-120W	1	27	120	25
AZO-180W	1	28	180	15

3.1.2.2 DEPOSIÇÃO DE AZO SOBRE VIDRO E KAPTON COM DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO

De acordo com a caracterização dos filmes da primeira série de deposição (seção 3.1.2.1), que será apresentada posteriormente na seção 4.2, foram depositadas novas amostras de AZO sobre substratos de vidro e Kapton®CS, com potência de deposição de 95W.

O objetivo desta série de deposição foi avaliar a influência da espessura dos filmes e do tipo de substrato nas propriedades dos filmes. Para isso, variou-se o tempo de deposição de 53 a 148 min. Como estes filmes seriam usados em contatos frontais das células solares, tentou-se obter o filme mais espesso possível (portanto, com menor resistência de folha), sem comprometer a transmitância à radiação visível.

3.1.2.3 DEPOSIÇÃO DE AZO SOBRE VIDRO E KAPTON À TEMPERATURA DE 100ºC

O objetivo desta série foi avaliar a influência de um leve aquecimento do substrato nas propriedades do filme. Para isso foram depositadas a 100ºC novas amostras de AZO/vidro e AZO/Kapton®CS. Os parâmetros de deposição adotados nesta série, foram selecionados daqueles que forneceram os filmes com maior e menor resistividade da seção 3.1.2.2.

3.1.2.4 DEPOSIÇÃO DE ZNO

A deposição de ZnO foi necessária para verificar as propriedades do ZnO e os parâmetros de deposição para que pudéssemos fabricar as bicamadas.

Não houve uma investigação dos melhores parâmetros de deposição do ZnO porque o que se pretendia era unicamente um filme resistivo, transparente no visível e com espessuras de ordem de 100nm.

Os parâmetros de deposição são apresentados na TAB. 3.3.

TAB. 3.3 Parâmetros de deposição do filme fino de ZnO.

Parâmetros	**Valor**
Pressão de deposição (mTorr)	1
Potência de deposição (W)	120
Temperatura da base porta-substrato (ºC)	25
Espessura média dos filmes (nm)	120
Tempo de deposição (min)	25

3.1.2.5 DEPOSIÇÃO DA BICAMADA

As bicamadas de ZnO/AZO/Kapton foram depositadas seguindo o mesmo processo de deposição adotado na seção 3.1.2.2 para a deposição de AZO e o mesmo processo de deposição adotado na seção 3.1.2.4 para a deposição do ZnO.

3.2 FABRICAÇÃO DA CÉLULA SOLAR

As células solares foram depositadas sobre as amostras da seção 3.1.2.5. A técnica utilizada para a deposição das camadas de CdS e CdTe foi a sublimação em espaço reduzido (CSS), cujos detalhes estão descritos nos trabalhos publicados pelo grupo do laboratório de filmes finos do IME (LFF-IME) (PINHEIRO, 2012). Resumidamente, o substrato é colocado a uma distância de 2mm das fontes de CdS e CdTe. As temperaturas da fonte e do substrato são controladas independentemente, mas a temperatura da fonte interfere na do substrato devido à proximidade fonte-substrato.

O equipamento de CSS, utilizado no presente trabalho, foi desenvolvido no LFF-IME e uma característica importante é que ele utiliza um sistema em linha como mostrado na FIG. 3.3, onde há uma capacidade de movimentação do substrato por meio do suporte giratório. Essa característica foi de grande importância para a escolha desse sistema, devido à capacidade de manter o substrato longe da região de aquecimento, posicionando-o somente quando as condições desejadas eram atingidas, diminuindo assim o tempo de exposição do Kapton®CS às altas temperaturas.

Assim, as células foram fabricadas inserindo o conjunto ZnO/AZO/Kapton na posição “6” da FIG.3.3b e rotacionando este conjunto entre os reatores “1” a “3”, até a etapa do tratamento térmico.

Os parâmetros básicos de controle das etapas de deposição/tratamento utilizados para produção das células foram: temperatura do substrato (T_{sub}); temperatura da fonte - CdTe, CdS ou $CdCl_2$ (T_{fo}); pressão (p_d); e tempo de deposição (Δt). O gás utilizado foi o argônio (Ar). Assim, foram utilizados os seguintes parâmetros:

i) Deposição da camada de CdS:

T_{fo} = 750°C, T_{sub} = 450°C, p_d = 10 Torr (Ar), Δt = 10 min.

ii) Deposição da camada de CdTe:

T_{fo} = 650°C, T_{sub} = sem aquecimento, p_d = 2 Torr (Ar), Δt = 21 min.

iii) Tratamento da camada de CdTe na presença de vapor de $CdCl_2$:

T_{fo} = 430°C, T_{sub} = 430°C, p_d = 50 Torr de Ar e tempo de tratamento = 5 min.

(a) (b)

FIG. 3.3 (a) Fotografia frontal do sistema CSS em linha para fabricação das células solares de CdTe; (b) interior da campânula, mostrando-se cinco conjuntos de pares de aquecedores e o porta substrato giratório.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS

3.3.1 PERFILOMETRIA

Para medir a espessura foi utilizado o perfilômetro Veeco Dektak 150. Este equipamento possibilita a obtenção de espessuras de filmes finos e espessos, uma

vez que é capaz de detectar variações na espessura de 100Å a 655kÅ, com resolução de 10Å. A variação do relevo do filme é obtida através da varredura da agulha sobre a superfície da amostra. Esta variação é armazenada na memória de um computador.

Para que sejam possíveis medidas de espessura através do perfilômetro, é necessário que se fabrique um degrau entre a superfície do filme e do substrato. Para isso foram coladas finas fitas de Kapton antes da deposição. Após a deposição essas fitas foram retiradas deixando assim em seu lugar áreas sem deposição de filme, facilitando a análise de vários degraus em várias áreas do substrato.

3.3.2 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Para efetuar a caracterização elétrica dos filmes utilizou-se um equipamento desenvolvido pela BIO-RAD (HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM HL 5500), que utiliza o método Van der Pauw. As medidas são coletadas em um computador e posteriormente impressas. Dentre as geometrias sugeridas pelo fabricante, mostradas na FIG. 3.4, optou-se pelo trevo de quatro folhas.

FIG. 3.4 Formas típicas de amostras para medidas elétricas sugeridas pelo fabricante.

3.3.3 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA NO UV-VIS

Com a utilização do espectrofotômetro CARY 5000, da Varian, foram obtidos os espectros de transmitância dos filmes de AZO e ZnO.

O espectrofotômetro é um equipamento utilizado para fazer medidas de transmitância, absorbância e reflectância. Na configuração utilizada para medidas de transmitância, a medida se dá através de uma fonte de radiação, que emite sobre a superfície da amostra, ondas eletromagnéticas de comprimento de onda específico,

e de um fotodetector, que capta a intensidade de energia luminosa que conseguiu atravessar a amostra. O cálculo da transmitância é feito pelo software e os valores de transmitância são plotados em um gráfico em função do comprimento de onda.

3.3.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Para a obtenção da rugosidade e topografia das superfícies dos filmes foram realizadas análises através do Microscópio de Força Atômica da marca Park Systems modelo XE7. A técnica AFM permite analisar a morfologia superficial de filmes finos com resolução nanométrica, proporcionando correlaciona-las com os parâmetros de crescimento.

4 RESULTADOS

4.1 PROPRIEDADES DOS FILMES DE ZNO

Baseado no trabalho de Perrenoud et al. (2011), que fez um detalhado estudo da espessura ideal da camada resistiva de ZnO, decidiu-se adotar o valor de 100nm para esta camada.

As propriedades desejadas para uma camada tampão de ZnO de espessuras próximas de 100nm são, alta transmitância na luz visível e alta resistividade. Na TAB. 4.1 são apresentadas as propriedades elétricas e ópticas das amostras de ZnO depositadas sobre vidro em diferentes tempos.

Nesta tabela e nas que se seguem, P é a potência de pulverização, t é a espessura dos filmes, Δt é o tempo de deposição, Tx é a taxa de deposição, $R_{\square}$ é a resistência de folha, ρ é a resistividade, μ é a mobilidade, n é a concentração de portadores do material e T_r é a transmitância média do conjunto filme-substrato na região do visível. O valor da taxa de deposição foi calculado a partir da razão entre a espessura e o tempo de deposição.

Observa-se que as espessuras ficaram próximas ao valor projetado de 100nm, com tempo de deposição de aproximadamente 25min.

A resistividade do ZnO não pode ser obtida pelo equipamento BIO-RAD (HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM HL 5500), devido a sua limitação em medir resistências de folha maiores que 1MΩ/sq, podendo-se concluir que o ZnO apresentou uma resistência de folha no mínimo cinco ordens de grandeza acima da resistência de filmes de AZO. Estes serão, portanto, os filmes utilizados como camada tampão na fabricação das bicamadas.

Os espectros de transmitância da FIG. 4.1 mostram que o conjunto ZnO/vidro apresenta uma transmitância no visível da ordem de 83%. A absorção fundamental do filme ocorre abaixo de 400nm. A segunda absorção observada ao redor de 350nm, refere-se ao substrato, conforme mostra a curva pontilhada.

TAB. 4.1 Propriedades de filmes de ZnO depositados sobre vidro.

Amostras	P (W)	Δt (min)	t (nm)	Tx (nm/min)	R□ (Ω/sq)	ρ (Ω.cm)	μ (cm^2/Vs)	n ($x10^{20}cm^{-3}$)	T_r^* (%)
ZnO-120V	120	27	120	4,4	>1M	--	--	--	83
ZnO-110V	120	25	110	4,4	>1M	--	--	--	83

* Transmitância do conjunto ZnO/vidro.

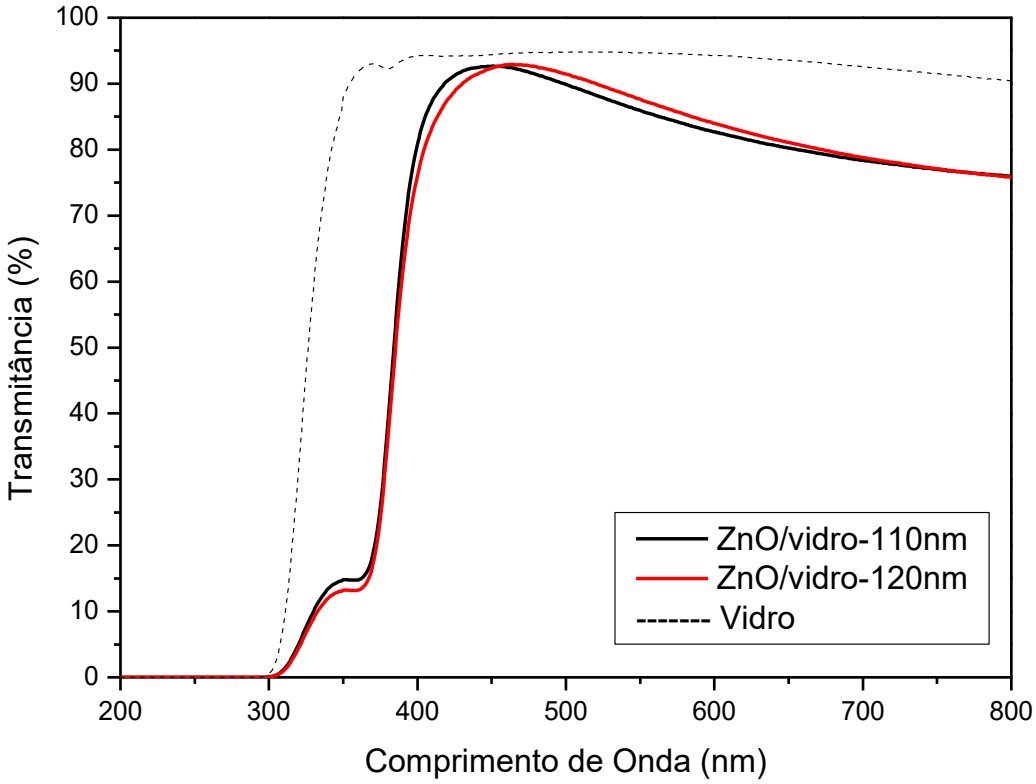

FIG. 4.1 Transmitância do conjunto ZnO/vidro, com filmes de ZnO de diferentes espessuras.

4.2 PROPRIEDADES DOS FILMES DE AZO

4.2.1 INFLUÊNCIA DA POTÊNCIA DE DEPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES DOS FILMES DE AZO

A potência da pulverização catódica é responsável por acelerar os íons de argônio que promovem a pulverização do alvo no catodo. Mantendo-se os demais parâmetros constantes, a taxa de deposição pode ser controlada através desta potência. A elevação da potência aumenta a taxa de deposição porque dá mais energia aos íons de argônio no plasma, aumentando o bombardeamento do alvo e também a energia das moléculas que chegam ao substrato. Este comportamento é claramente observado na TAB. 4.2, que também apresenta as características elétricas e ópticas de filmes de AZO depositados sobre vidro com diferentes potências.

TAB. 4.2 Propriedades de filmes de AZO depositados sobre vidro, com diferentes potências, para uma espessura projetada de 200 nm.

Filme	P (W)	Δt (min)	t (nm)	Tx (nm/min)	R□ (Ω/sq)	ρ (Ω.cm)	μ (cm^2/Vs)	n ($x10^{20}cm^{-3}$)	T_r^* (%)
AZO-45W	45	137	165	1,2	218	$3,5x10^{-3}$	7,5	2,5	85
AZO-60W	60	75	180	2,4	164	$2,9x10^{-3}$	8,4	3,2	85
AZO-95W	95	32	175	5,4	70	$1,2x10^{-3}$	12,9	3,7	85
AZO-120W	120	25	185	7,4	96	$1,7x10^{-3}$	11,7	3,0	84
AZO-180W	180	15	185	12,3	156	$2,8x10^{-3}$	8,7	2,4	84

* Transmitância do conjunto AZO/vidro.

Observa-se que as espessuras ficaram próximas ao valor projetado de 200nm, podendo-se dizer que na média a espessura foi de 180nm. Verifica-se também que à medida que a potência é aumentada, a resistência de folha tende a diminuir. A partir de 95W, o valor da resistência de folha volta a aumentar, como demonstrado

na FIG. 4.2. Isto mostra que, nas condições de deposição apresentadas na seção 3.1.2.1, a potência de 95W está associada à taxa de deposição ótima, ou seja, aquela que forneceu filmes com menor resistividade, sendo esse comportamento explicado pelo maior número de portadores e maior mobilidade mostrado na FIG. 4.3. É importante destacar o aumento inicial observado na concentração de elétrons, o que pode ser atribuído a variações na concentração do dopante e de vacâncias de oxigênio no filme, ou seja, a concentração e a posição do Al na rede do ZnO, assim como a concentração de vacâncias de oxigênio, podem ter variado em função da potência de deposição, levando a variações na concentração de elétrons.

A FIG. 4.4 mostra os espectros de transmitância dos conjuntos AZO/vidro obtidos com diferentes potências. Observa-se que a transmitância, na região do visível, não apresenta variações significativas em função da potência de deposição, apresentando um valor médio de 85%.

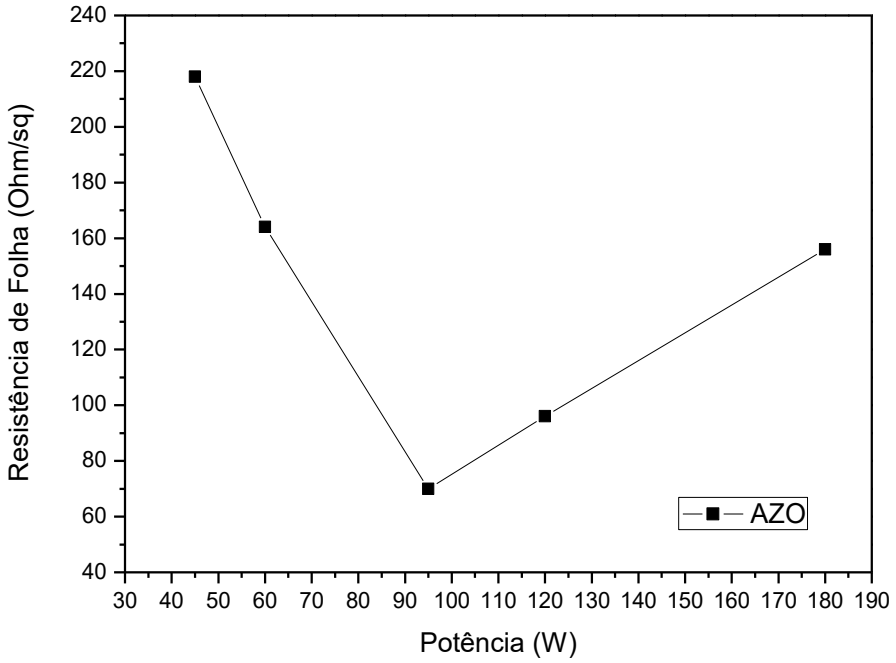

FIG. 4.2 Resistência de folha de filmes de AZO depositados sobre vidro em função de potência de deposição.

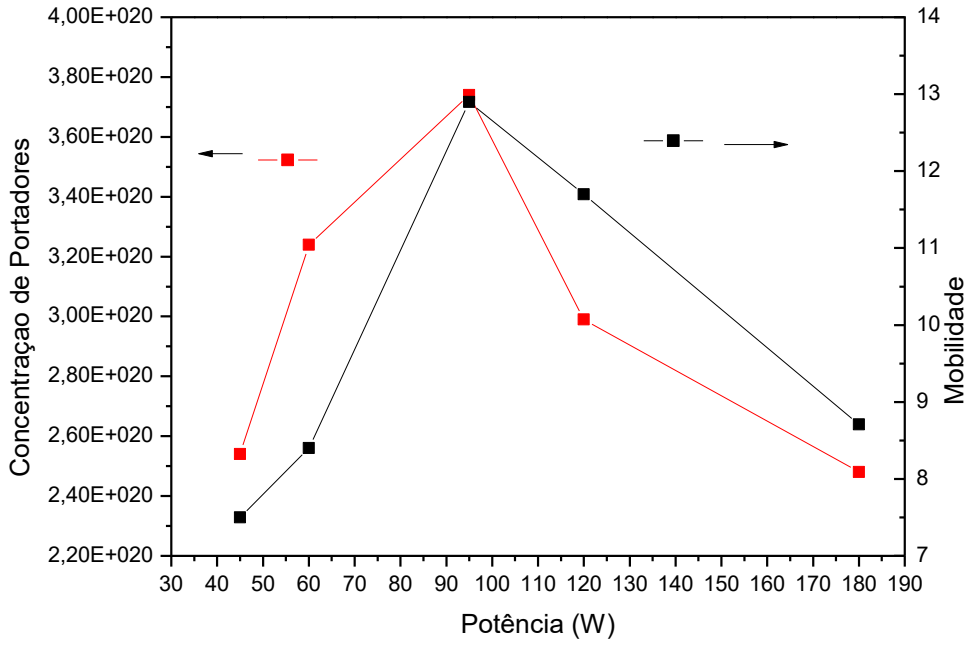

FIG. 4.3 Propriedades elétricas de filmes de AZO depositados sobre vidro em função da potência de deposição.

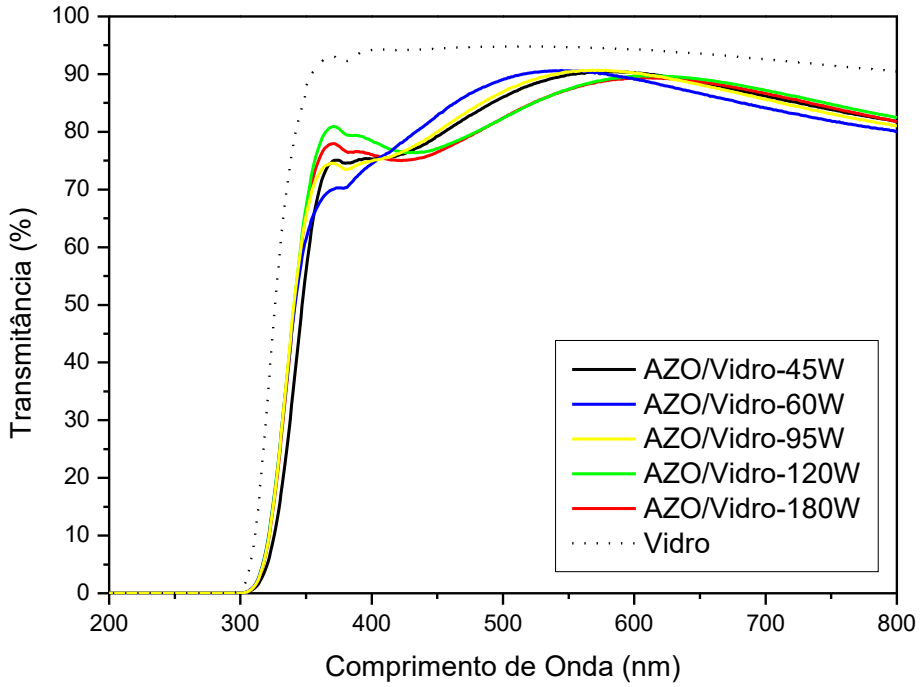

FIG. 4.4 Transmitância dos conjuntos AZO/Vidro com filmes de AZO obtidos com diferentes potências.

A FIG. 4.5 mostra a transmitância dos filmes obtidos com diferentes potências (o efeito do substrato foi retirado dividindo-se os valores mostrados na FIG. 4.4 pela transmitância do substrato). Os valores de banda proibida foram obtidos na região de absorção fundamental utilizando a equação:

$$\alpha = C\left(hv - E_g\right)^{1/2} \qquad \text{EQ. 1}$$

onde: α é o coeficiente de absorção, C é uma constante, h é a constante de Planck, v é a frequência da luz e E_g é a energia da banda proibida. O coeficiente de absorção é obtido através da EQ. 2, válida para filmes transparentes:

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln T_{rf} \qquad \text{EQ. 2}$$

onde, t é a espessura do filme e T_{rf} é a transmitância óptica do filme. Plotando o gráfico de $[\alpha\,(hv)]^2$ em função da energia incidente (hv), a banda proibida pode ser obtida pela extrapolação da reta da EQ. 1 (FAHRENBRUCH, et al., 1983). A FIG. 4.6 ilustra o método aplicado para a obtenção dos valores de banda proibida.

A TAB 4.3 apresenta os valores de banda proibida para os filmes de AZO. Valores de banda proibida de 3,20eV foram encontrados para os filmes de ZnO e valores entre 3,64 e 3,80eV foram encontrados para os filmes de AZO. Esse aumento na banda proibida esta associado ao aumento observado na concentração de elétrons. Este efeito é previsto na literatura pelo modelo de Burstein-Moss (BURSTEIN, 1954), que diz que à medida que a concentração de elétrons é aumentada, os elétrons preenchem estados de energia dentro da banda de condução que empurra o nível de Fermi para dentro da banda de condução. Uma vez que todos os estados abaixo do nível de Fermi estão ocupados observa-se um aumento na banda proibida.

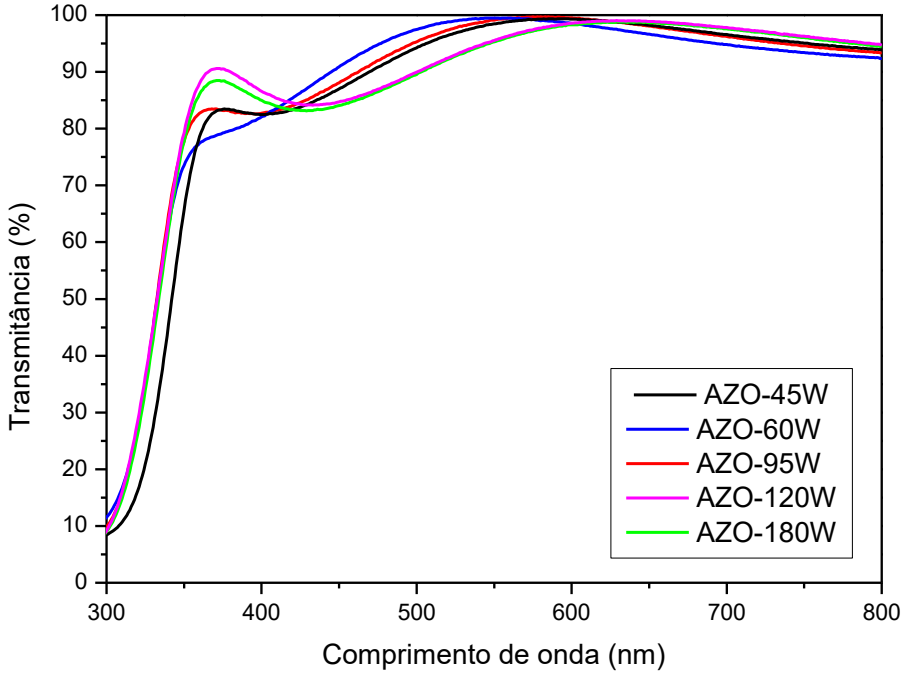

FIG. 4.5 Transmitância dos filmes de AZO sobre vidro obtidos com diferentes potências.

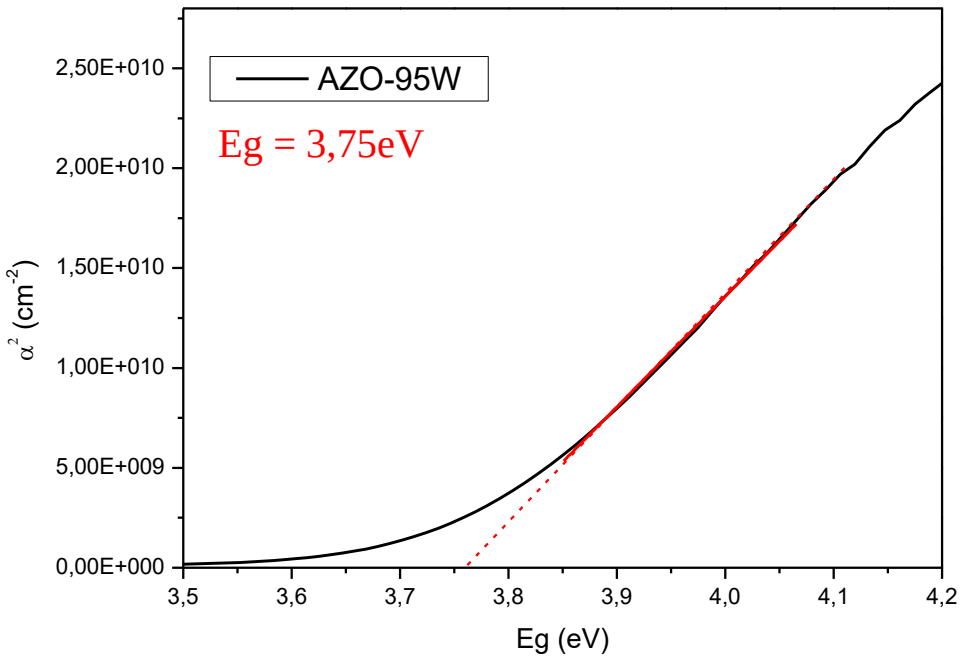

FIG. 4.6 Obtenção da banda proibida de filmes de AZO depositados sobre vidro com 95W.

TAB. 4.3 Banda proibida de filmes de AZO depositados sobre vidro com diferentes potências.

Filme	P (W)	Eg (eV)	n ($x10^{20}cm^{-3}$)
AZO-45W	45	3,64	2,5
AZO-60W	60	3,73	3,2
AZO-95W	95	3,75	3,7
AZO-120W	120	3,80	3,0
AZO-180W	180	3,77	2,4

Imagens de AFM são apresentadas nas FIG. 4.7 a 4.11. Os filmes foram investigados pelo modo contato, fazendo varreduras de áreas de $1000nm^2$ e $500nm^2$. Pode-se notar que, independente da potência utilizada, não há variação de tamanho de grão. Os filmes são nanométricos com grãos da ordem de 20nm.

Os valores de rugosidade podem ser observados na TAB. 4.4. Observa-se que para a potência de 45W, onde a taxa de deposição é muito baixa, os filmes possuem a maior rugosidade, devido as moléculas chegarem com pouca energia, impedindo que elas se movimentem e se acomodem na condição de menor energia. À medida que a taxa aumenta, a rugosidade diminui para valores em torno de 5nm, voltando a aumentar para taxas muito elevadas. Este aumento da rugosidade em taxas de deposição mais elevadas, pode estar relacionado a uma adsorção desordenada, ou seja, a grande quantidade de moléculas chegando simultaneamente ao substrato impede que estas se fixem na condição de menor energia. Observa-se que a menor rugosidade, em média 5nm, foi alcançada nos filmes depositados com potências de 95 e 120W, os quais apresentaram as maiores mobilidades. Como o tamanho de grão não variou com a potência, conclui-se que a rugosidade foi a característica morfológica que interferiu na mobilidade. Com isso, o filme depositado com 95W apresentou a menor resistividade, devido à maior mobilidade e à maior concentração de portadores.

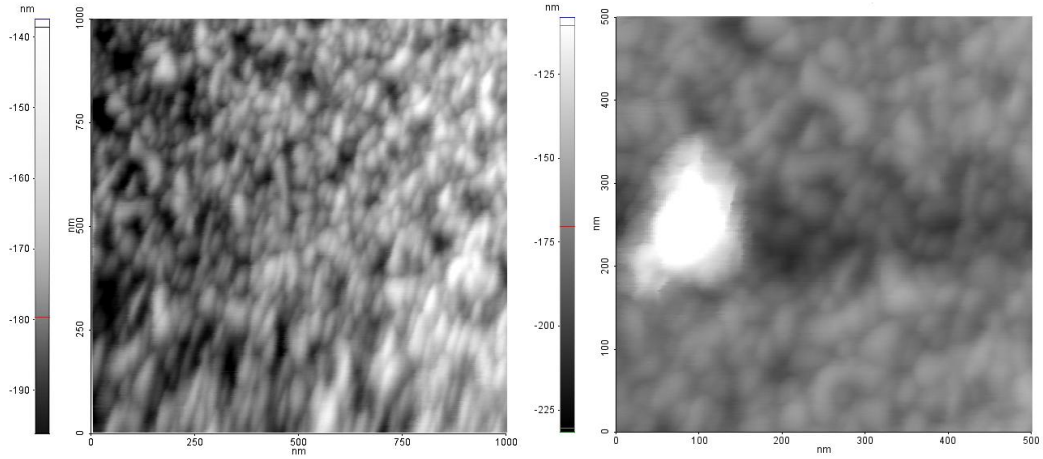

FIG. 4.7 Imagens de AFM da superfície de filmes de AZO depositados sobre vidro com potência de 45W.

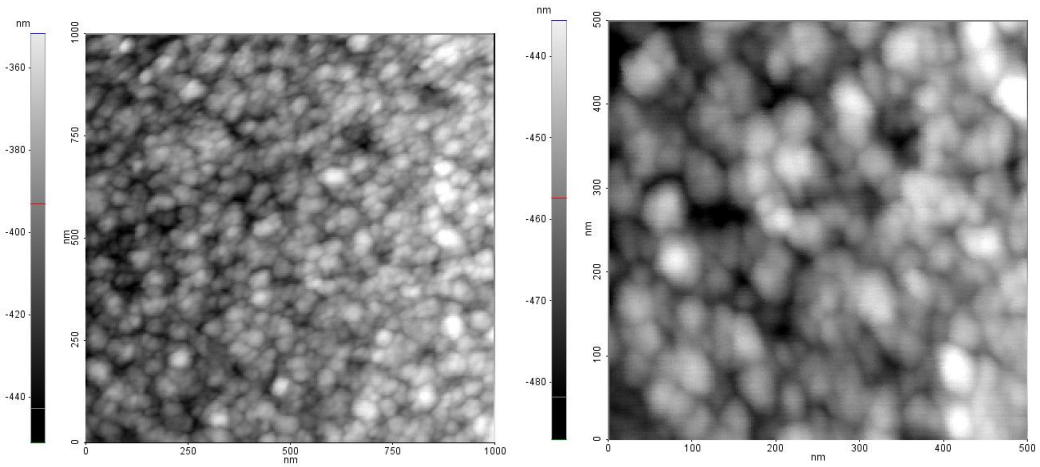

FIG. 4.8 Imagens de AFM da superfície de filmes de AZO depositados sobre vidro com potência de 60W.

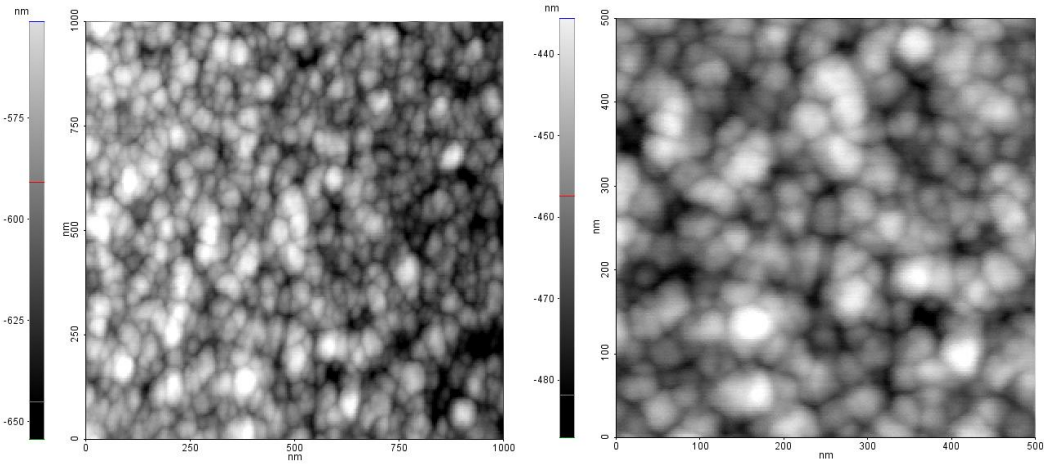

FIG. 4.9 Imagens de AFM da superfície de filmes de AZO depositados sobre vidro com potência de 95W.

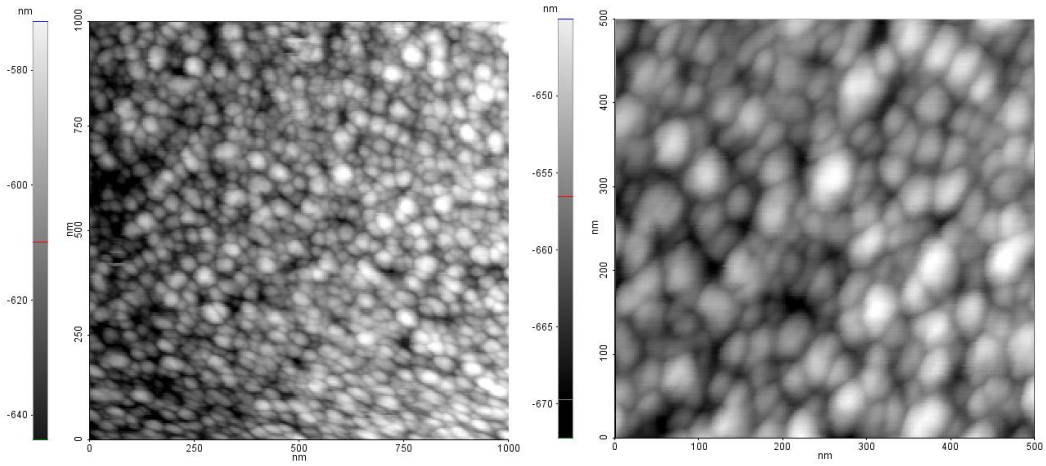

FIG. 4.10 Imagens de AFM da superfície de filmes de AZO depositados sobre vidro com potência de 120W.

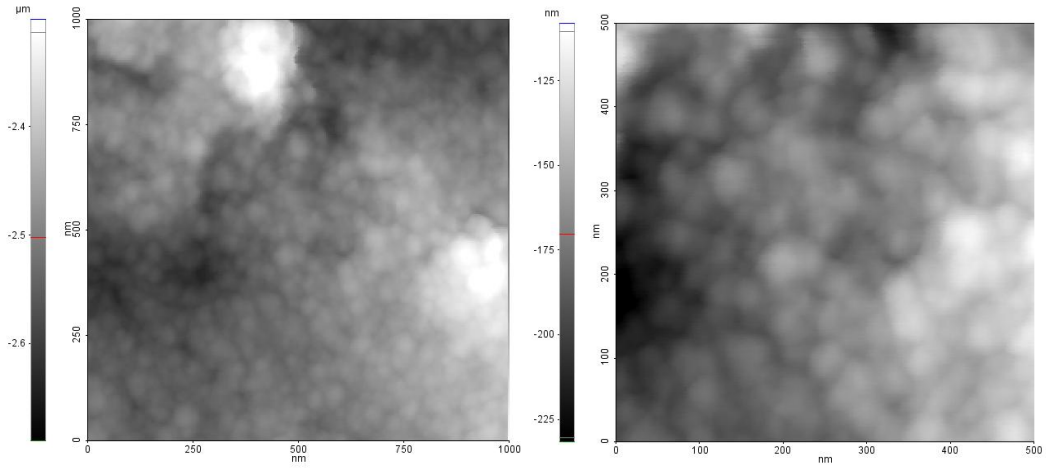

FIG. 4.11 Imagens de AFM da superfície de filmes de AZO depositados sobre vidro com potência de 180W.

TAB. 4.4 Rugosidade de filmes de AZO depositados sobre vidro com diferentes potências.

Filme	Tx (nm/min)	Rugosidade R_{rms} (nm)
AZO-45W	1,2	33,5
AZO-60W	2,4	7,6
AZO-95W	5,4	5,5
AZO-120W	7,4	4,8
AZO-180W	12,3	18,3

4.2.2 INFLUÊNCIA DA ESPESSURA NAS PROPRIEDADES DOS FILMES DE AZO

Para este estudo, escolheu-se fixar a potência a 95W (taxa constante), a qual forneceu filmes de menor resistividade. Então, os tempos de cada deposição foram variados e amostras foram produzidas sobre vidro e Kapton®CS. As TAB. 4.5 e 4.6 mostram as propriedades elétricas e a transmitância média na região do visível.

As medidas de espessura só foram feitas nos filmes depositados no substrato de vidro, devido à grande dificuldade de se manter os substratos flexíveis fixos na mesa de medida do perfilômetro. Por isso, foi considerado que a espessura do AZO depositado sobre o Kapton®CS era igual à do AZO depositado sobre vidro, visto que os dois eram colocados lado a lado no equipamento de deposição.

Observa-se que, como esperado, a resistência de folha diminui à medida que a espessura é aumentada, independente do substrato. Isto se deve basicamente ao aumento de espessura, visto que a taxa e a potência de deposição permanecem constantes. Nota-se que os valores de resistência de folha dos filmes mais finos depositados sobre substratos de vidro são menores que os sobre Kapton®CS. Esse comportamento, segundo Pei et al. (2006), pode ser devido ao fato de substratos poliméricos serem mais sensíveis a umidade e terem tendência de absorver oxigênio e, por isso, durante a deposição, o oxigênio tende a sair do polímero e difundir para o filme, deteriorando suas propriedades elétricas. Outro motivo, mais provável, é que o substrato Kapton®CS seja mais rugoso do que o vidro, prejudicando a mobilidade dos portadores em filmes de menor espessura.

As FIG. 4.12 e 4.13 apresentam os espectros de transmitância dos conjuntos filme-substrato com espessuras de 290 a 810nm para os substratos de vidro e kapton, respectivamente. Observa-se que o vidro e o Kapton®CS apresentaram transmitâncias na faixa do visível de 90% e 85%, respectivamente. Já os conjuntos AZO/vidro e AZO/KaptonCS apresentaram transmitâncias médias na faixa do visível de 80% e 75%, respectivamente, independentemente da espessura do filme. Por isso, adotou-se o valor de 810nm para a espessura do AZO na produção das bicamadas de ZnO/AZO/KaptonCS.

Uma observação importante nas FIG. 4.12 e 4.13 é que as oscilações das franjas de interferência estão localizadas no mesmo comprimento de onda, ou seja, as espessuras dos filmes depositados sobre vidro e Kapton são similares. Observa-

se também que estas oscilações estão mais acentuadas na FIG. 4.13, indicando que, nas amostras depositadas sobre Kapton, a rugosidade seja maior.

TAB. 4.5 Propriedades de filmes de AZO depositados sobre vidro com diferentes espessuras.

Amostras	P (W)	Δt (min)	t (nm)	Tx (nm/min)	R□ (Ω/sq)	ρ (Ω.cm)	μ (cm^2/Vs)	n ($x10^{20}cm^{-3}$)	T_r^* (%)
AZO-290V	95	53	290	5,4	40	1×10^{-3}	14,4	3,7	80
AZO-425V	95	80	425	5,3	26	1×10^{-3}	13,4	4,1	80
AZO-610V	95	115	610	5,3	12	7×10^{-4}	15,7	5,1	80
AZO-810V	95	148	810	5,4	7	5×10^{-4}	19,6	5,4	78

* Transmitância do conjunto AZO/vidro.

TAB. 4.6 Propriedades de filmes de AZO depositados sobre Kapton®CS com diferentes espessuras.

Amostras	P (W)	Δt (min)	t (nm)	Tx (nm/min)	R□ (Ω/sq)	ρ (Ω.cm)	μ (cm^2/Vs)	n ($x10^{20}cm^{-3}$)	T_r^* (%)
AZO-290K	95	53	290	5,4	53	1×10^{-3}	11,8	3,4	77
AZO-425K	95	80	425	5,3	35	1×10^{-3}	10,3	4,5	75
AZO-610K	95	115	610	5,3	22	1×10^{-3}	12,1	3,9	74
AZO-810K	95	148	810	5,4	8	6×10^{-4}	18,4	5,0	74

* Transmitância do conjunto AZO/Kapton®CS.

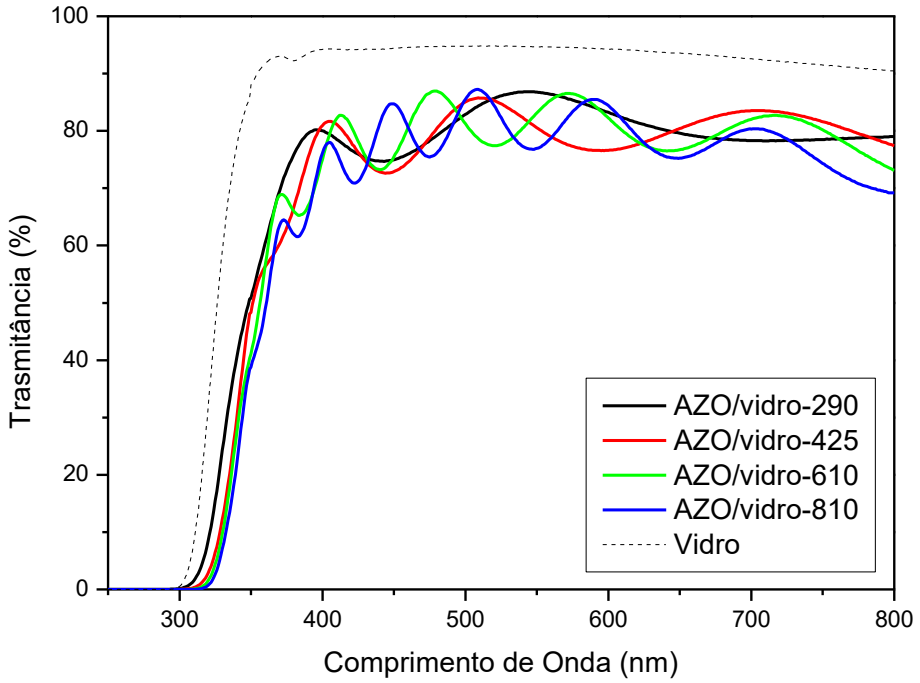

FIG. 4.12 Transmitância do conjunto AZO/vidro, com filmes de AZO depositados a 95W, com diferentes espessuras.

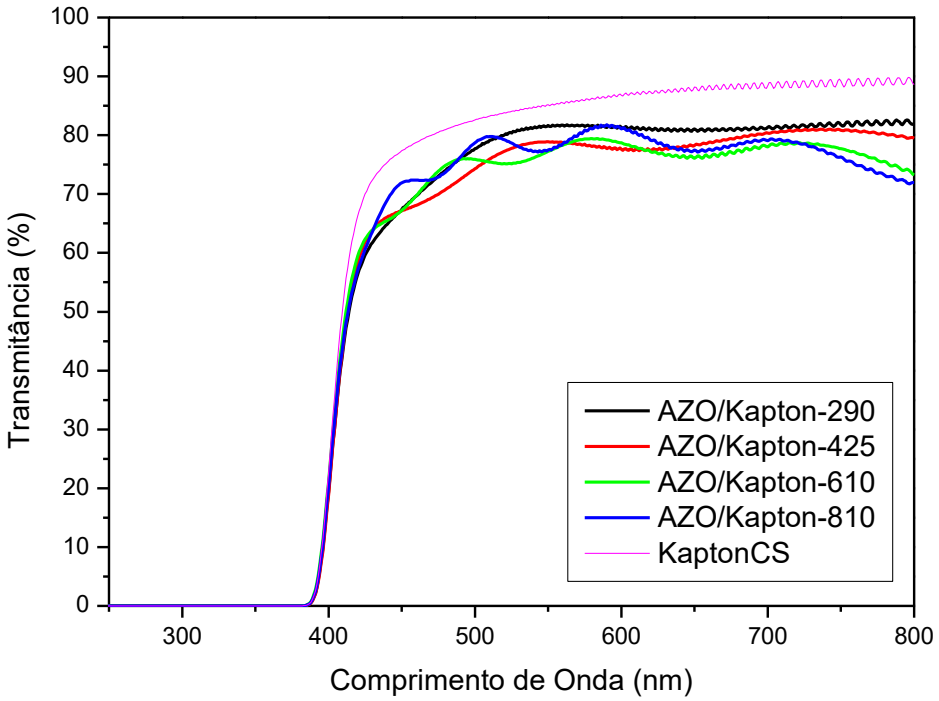

FIG. 4.13 Transmitância dos conjuntos AZO/ Kapton®CS, com filmes de AZO depositados a 95W, com diferentes espessuras.

4.2.3 INFLUÊNCIA DO AQUECIMENTO DO SUBSTRATO NAS PROPRIEDADES DOS FILMES DE AZO

Para estudar o efeito de um aquecimento nas propriedades dos filmes de AZO, foram depositados filmes em substratos de Kapton®CS a 100ºC, com as mesmas condições de deposição dos filmes AZO-290K e AZO-810K da TAB. 4.6, os que apresentaram a maior e menor resistência de folha, respectivamente. Os resultados estão apresentados na TAB. 4.7, que mostra também, para comparação, as propriedades dos respectivos filmes depositados à temperatura ambiente, apresentadas anteriormente na TAB. 4.6. Os espectros de transmitância destes filmes são apresentados na FIG. 4.14.

Nota-se que o filme de AZO não apresentou melhora em suas propriedades ópticas e elétricas em virtude do aquecimento do substrato. Aquecimentos superiores a 100ºC não foram estudados devido ao tempo de deposição ser longo, o que poderia deformar o substrato de poliimida.

TAB. 4.7 Propriedades elétricas e ópticas de filmes de AZO depositados sobre Kapton®CS a 25ºC e 100ºC.

Amostras	T (ºC)	P (W)	t (nm)	Δt (min)	Tx (nm/min)	R□ (Ω/sq)	ρ (Ω.cm)	μ (cm^2/Vs)	n ($x10^{20}cm^{-3}$)	T_r* (%)
AZO-290K	25	95	290	53	5,4	53,5	1×10^{-3}	11,8	3,4	77
AZO-290K	100	95	290	52	5,3	41,2	1×10^{-3}	14,2	4,0	77
AZO-810K	25	95	810	148	5,4	8,4	6×10^{-4}	18,4	5,0	74
AZO-810K	100	95	810	150	5,4	8,3	6×10^{-4}	19,4	4,6	74

* Transmitância do conjunto ZnO/Kapton®CS.

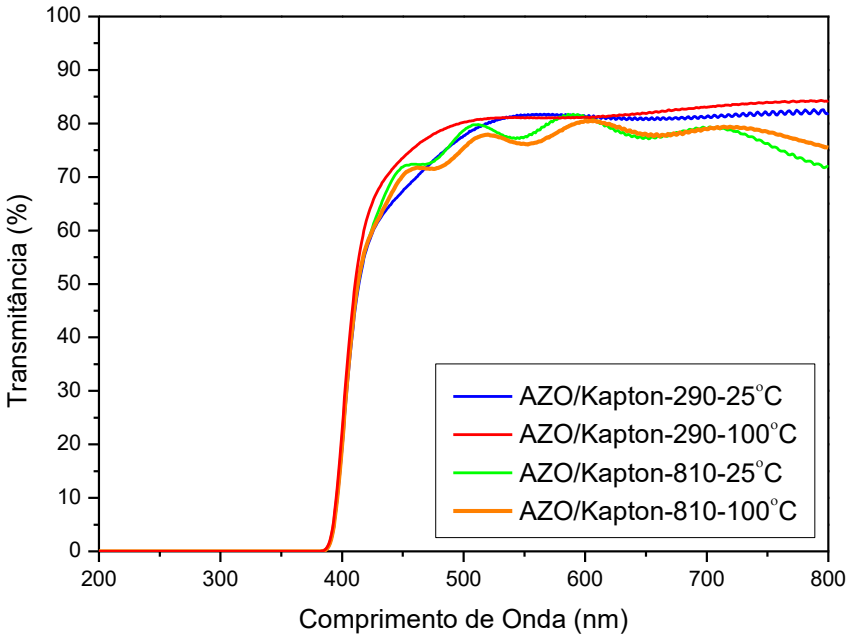

FIG. 4.14 Transmitância dos conjuntos AZO/ Kapton®CS, com filmes de AZO depositados a 100ºC e a 25ºC.

4.3 PROPRIEDADES DAS BICAMADAS DE ZNO/AZO/KAPTON

Como citado anteriormente, a utilização de um TCO com maior resistividade sobre um TCO de menor resistividade tem sido muito pesquisada devido aos bons resultados obtidos, onde as células com configuração de bicamadas (ZnO/AZO/Kapton) apresentam valores de eficiência superiores às de configuração simples (AZO/Kapton) (PERRENOUD et al., 2011). Mas, mesmo com uma camada resistiva (ZnO) sobre o contato frontal (AZO), a bicamada deve apresentar valores de resistência de folha baixos e alta transmitância na região do visível para continuar sendo viável sua utilização como contato frontal nos dispositivos fotovoltaicos.

Como pode ser observado na TAB 4.8, as bicamadas crescidas sobre vidro apresentaram valores de resistência de folha e resistividade menores que os encontrados nas bicamadas crescidas em Kapton®CS, tal como foi observado para os conjuntos AZO/vidro e AZO/Kapton®CS. Observa-se também que os valores de resistência de folha das bicamadas são menores que os apresentados pela camada de AZO. Isso se deve ao fato de o ZnO, mesmo sendo isolante, contribuir com uma pequena fração da condução de corrente, ainda que a corrente flua majoritariamente pela camada de AZO. A resistência total destas duas camadas em paralelo, portanto, é menor que a menor resistência (ou seja, a do AZO). A TAB. 4.8 também

mostra que uma camada tampão de espessura igual a 1/7 da espessura da camada condutora ocasiona uma pequena queda de transmitância na região do visível de 78% para 76%, no vidro, e de 74% para 68%, no Kapton®CS. Os espectros de transmitância dos conjuntos ZnO/AZO/Kapton são apresentados na FIG. 4.15.

Conclui-se então que as bicamadas de ZnO/AZO produzidas sobre Kapton®CS podem ser consideradas viáveis para a utilização em contato frontal de células solares de CdTe, visto que apresentaram baixos valores de resistência de folha 12Ω/sq, e uma transmitância da ordem de 70%.

TAB. 4.8 Propriedades elétricas e ópticas de AZO e bicamadas (ZnO/AZO) em substratos de vidro e Kapton®CS.

Amostras	R□ (Ω/sq)	ρ (Ω.cm)	μ (cm^2/Vs)	n ($x10^{20}cm^{-3}$)	T_r^* (%)
AZO(900nm)/Vidro	7,3	$6x10^{-4}$	19,4	4,2	78
ZnO(100nm)/AZO(900nm)/Vidro	5,7	$6x10^{-4}$	19,7	3,9	76
AZO(750nm)/KaptonCS	16,3	$1x10^{-3}$	13,5	3,3	74
ZnO(100nm)/AZO(750nm)/KaptonCS	12,0	$1x10^{-3}$	14,9	3,7	68

* Transmitância do conjunto filme-substrato.

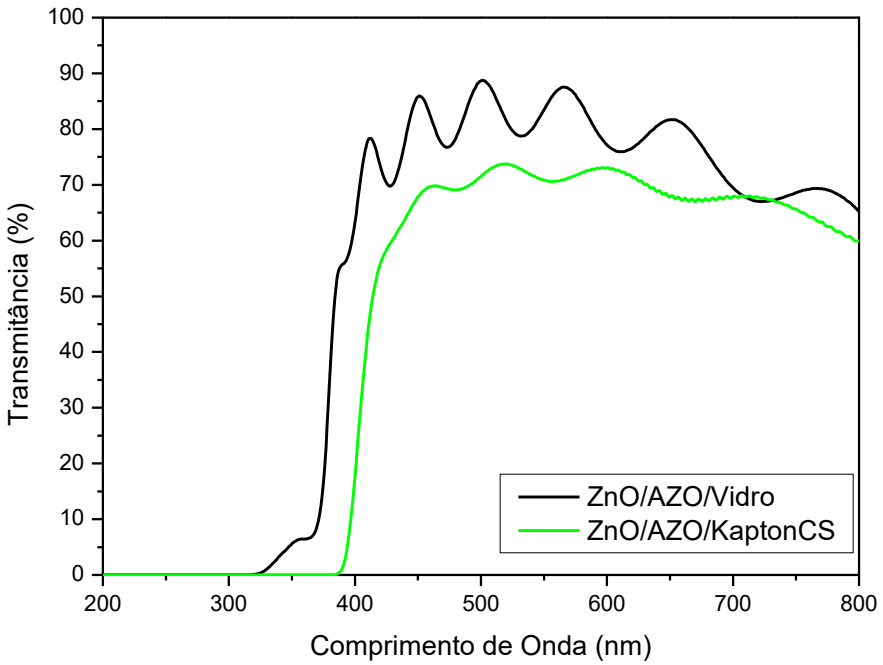

FIG. 4.15 Transmitância das bicamadas ZnO/AZO depositadas sobre vidro e KaptonCS.

4.4 CÉLULA SOLAR SOBRE AS BICAMADAS DE ZNO/AZO/KAPTON

Para a fabricação das células em substratos de poliimida, tentou-se investigar a mínima temperatura necessária para o processamento das camadas de CdS e CdTe no sistema CSS. Embora este processamento já estivesse otimizado para os substratos de vidro (PINHEIRO, 2012), foi necessário adaptá-lo para os substratos de Kapton®. Os resultados são apresentados na TAB. 4.9. Nesta tabela, T_{fo} é a temperatura das fontes de CdTe e CdS. Como mostrado na TAB. 4.9, o Kapton®CS não resistiu a temperaturas superiores a 550°C. Na temperatura de 450ºC, o Kapton®CS se manteve estável, mas não ocorreu a deposição do CdTe sobre o substrato. A técnica CSS envolve temperaturas de fonte e de substrato elevadas e, por isso, conclui-se que para utilizar o substrato Kapton®CS na fabricação de células de CdTe, outras técnicas de deposição que envolvam temperaturas menores que 450ºC devem ser adotadas.

A alternativa então foi utilizar um Kapton® que suportasse maiores temperaturas por mais tempo, como o Kapton®HN, com espessura de 50µm. Como pode ser visto na TAB. 4.9, o Kapton®HN suportou muito bem as temperaturas de sublimação das camadas de CdS e CdTe, sem apresentar deformação. Porém, esse apresenta uma

coloração amarela muito mais forte que a do Kapton®CS, como demostrado na FIG. 4.16, acarretando assim, uma perda de transmitância na região do visível.

Os espectros de transmitância dos substratos são apresentados na FIG. 4.17. O vidro, substrato mais utilizado na literatura, apresenta uma transmitância de 90% na faixa do visível, absorvendo em comprimentos de onda abaixo de 320-300nm. Nota-se que o substrato Kapton®CS tem uma transmitância média na faixa do visível de 85%, absorvendo em comprimentos de onda abaixo de 420-400nm. Já o Kapton®HN tem uma transmitância média de 65%, apresentando uma absorção em comprimentos de onda abaixo de 600-550nm.

TAB. 4.9 Temperatura de processamento das camadas de CdS/CdTe e condições físicas dos substratos de poliimida após deposição.

Substrato	Fonte	T_{fo} (°C)	Δt (min)	Deposição	Condição do Kapton
Kapton®CS	CdTe	450	10	Não	Normal
Kapton®CS	CdTe	550	10	Sim	Deformou
Kapton®CS	CdTe	650	10	Sim	Degradou
Kapton®HN	CdTe	550	10	Sim	Normal
Kapton®HN	CdTe	650	10	Sim	Normal
Kapton®HN	CdTe	650	21	Sim	Normal
Kapton®HN	CdS	600	5	Não	Normal
Kapton®HN	CdS	750	5	Sim	Normal

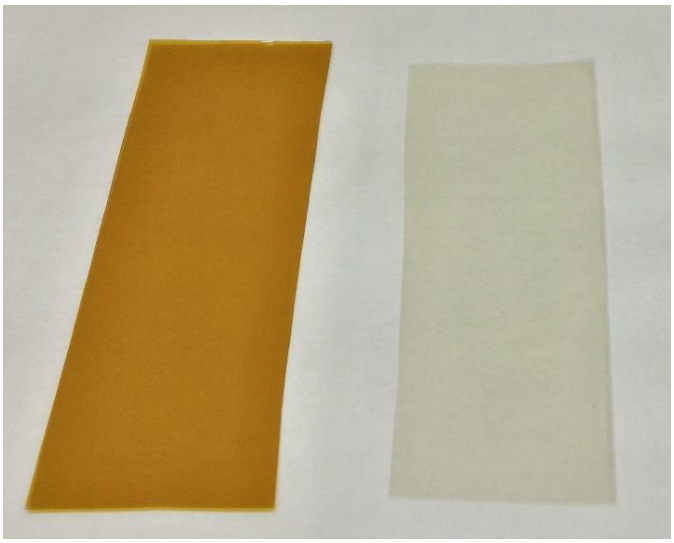

FIG. 4.16 Coloração do Kapton®HN (à esquerda) e do Kapton®CS (à direita).

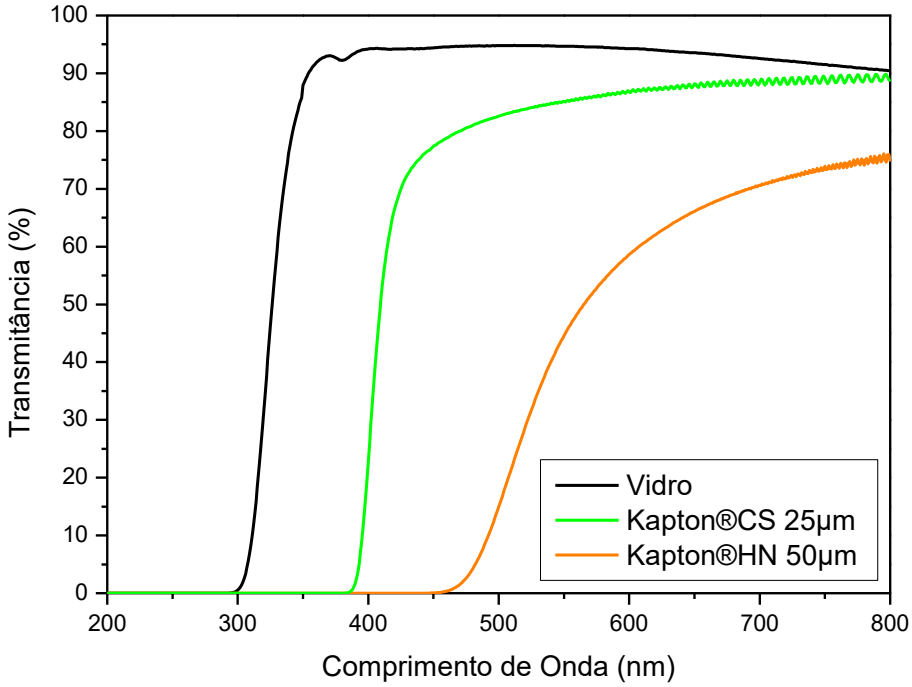

FIG. 4.17 Transmitância dos substratos.

Então, para dar sequência à fabricação das células, foram produzidas bicamadas de ZnO/AZO sobre os substratos de Kapton®HN da mesma forma que as bicamadas apresentadas na seção 4.5. A TAB. 4.10 mostra que o valor de resistividade obtido sobre Kapton®HN é igual ao valor obtido sobre Kapton®CS. Já a transmitância foi baixa devido à forte coloração amarela do substrato.

Antes da deposição da célula, testes de estabilidade térmica das bicamadas sobre vidro e Kapton®HN foram realizados, em condições que simulavam a deposição. As TAB. 4.11 e 4.12 mostram as propriedades elétricas das bicamadas antes e depois de serem expostas à fonte do sistema CSS a 450ºC e 650ºC. Observa-se que a resistência de folha da bicamada aumentou com a temperatura, para ambos os substratos. No entanto, este aumento não configura uma degradação das propriedades elétricas do filme na mesma proporção.

TAB. 4.10 Propriedades elétricas e óticas das bicamadas em substratos de Kapton®CS e Kapton®HN.

Amostras	$R_\square$ (Ω/sq)	ρ (Ω.cm)	μ (cm^2/Vs)	n ($x10^{20}cm^{-3}$)	T_r^* (%)
ZnO(100nm)/AZO(750)/kaptonCS	12	$1x10^{-3}$	15	3,7	68
ZnO(100nm)/AZO(750)/kaptonHN	13	$1x10^{-3}$	15	3,6	57

* Transmitância do conjunto filme-substrato.

TAB. 4.11 Propriedades elétricas das bicamadas antes e depois de serem submetidas a 450ºC por 15 minutos.

Amostra	T_{fo} (ºC)	$R_\square$ (Ω/sq)	ρ (Ω.cm)	μ (cm^2/Vs)	n ($x10^{20}cm^{-3}$)
ZnO(100nm)/AZO(750nm)/KaptonHN	25	24	$1,9x10^{-3}$	10,5	3,0
ZnO(100nm)/AZO(750nm)/KaptonHN	450	47	$3,7x10^{-3}$	7,6	2,1
ZnO(100nm)/AZO(750nm)/Vidro	25	25	$2,0x10^{-3}$	10,1	3,0
ZnO(100nm)/AZO(750nm)/Vidro	450	32	$2,5x10^{-3}$	9,3	2,5

TAB. 4.12 Propriedades elétricas das bicamadas antes e depois de serem submetidas a 650ºC por 15 minutos.

Amostra	T_{fo} (ºC)	R□ (Ω/sq)	ρ (Ω.cm)	μ (cm^2/Vs)	n ($x10^{20}cm^{-3}$)
ZnO(100nm)/AZO(750nm)/KaptonHN	25	13	$1,0x10^{-3}$	14,4	4,0
ZnO(100nm)/AZO(750nm)/KaptonHN	650	33	$2,5x10^{-3}$	12,2	1,9
ZnO(100nm)/AZO(900nm)/Vidro	25	5	$5,1x10^{-3}$	12,8	9,4
ZnO(100nm)/AZO(900nm)/Vidro	650	6	$5,1x10^{-3}$	19,9	6,1

Neste teste de estabilidade, as bicamadas sofreram um tratamento térmico, realizado em baixo vácuo, em atmosfera de oxigênio e Ar. O decréscimo observado na concentração de portadores pode estar relacionado ao preenchimento das vacâncias da estrutura do ZnO pelo oxigênio. Já a redução da mobilidade no Kapton®HN pode ser devido ao fato de o Kapton suportar menos temperatura que o vidro.

A FIG. 4.18 mostra a curva I x V de uma célula representativa, com configuração Kapton®HN/AZO/ZnO/CdS/CdTe/Au. Os parâmetros medidos foram: tensão de circuito aberto (V_{oc}) = 452mV, densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) = 5,72mA/cm^2, fator de preenchimento (FF) = 25,6% e eficiência de 0,66%.

Para efeito de comparação, células solares com a configuração poliimida/AZO/ZnO/CdS/CdTe/Au fabricadas por PERRENOUD et al. (2011) via evaporação térmica a vácuo, em baixas temperaturas (<450ºC), apresentaram valores de V_{oc} = 803mV, J_{sc} = 20,6mA/cm^2, FF= 73,5% e eficiência de 12,7%.

Deve-se ressaltar que a bicamada de ZnO/AZO utilizada como contato frontal não foi o motivo da baixa eficiência da célula solar, visto que ela apresentou valores de resistividade baixos, mesmo depois de exposta às altas temperaturas de processamento das camadas seguintes da célula.

A curva I x V sugere que não foi formada uma junção, visto que ela é linear e não exponencial. Isto pode ser indicativo de um curto circuito entre os contatos. A FIG. 4.19 mostra a micrografia de um filme de CdTe após o tratamento térmico. Ela

sugere que o tratamento não foi eficiente para densificar o filme, o que favoreceria um curto entre os contatos elétricos da célula.

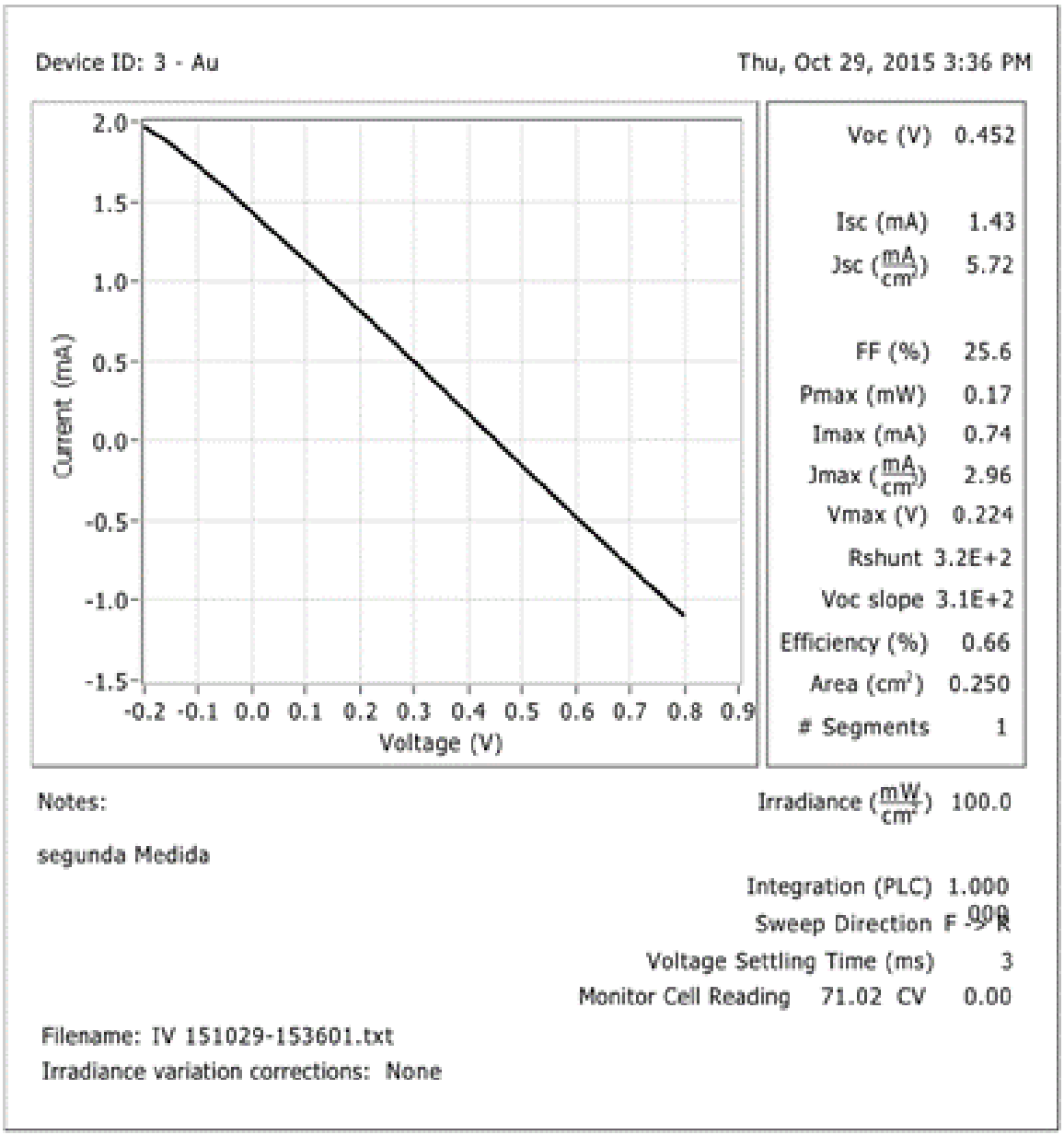

FIG. 4.18 Curva I x V de um dispositivo com configuração Kapton®HN/AZO/ZnO/CdS/CdTe/Au.

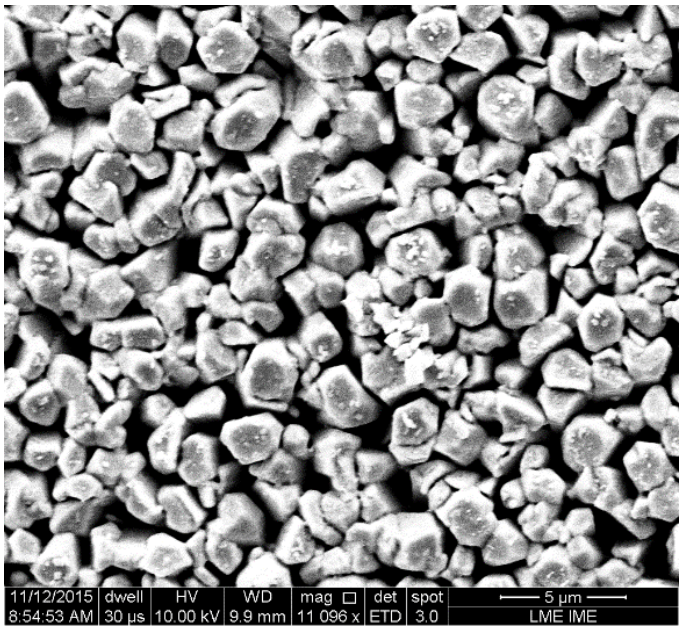

FIG. 4.19 Micrografia de um filme de CdTe tratado a 430°C em atmosfera de $CdCl_2$.

5 CONCLUSÕES

A potência de deposição de 95W forneceu filmes de AZO sobre vidro com a menor resistividade. Essa menor resistividade foi devido à menor rugosidade e provavelmente à melhor distribuição de vacâncias e dopantes, proporcionando a melhor microestrutura. Isto sugere que nos substratos de Kapton isto tenha se repetido.

O aumento observado na banda proibida dos filmes de AZO está diretamente relacionado ao aumento da concentração de portadores, de acordo com o efeito Burstein-Moss.

As bicamadas de ZnO/AZO depositadas nesse trabalho podem ser utilizadas como contato frontal para células solares visto que apresentaram baixos valores de resistividade e alta transparência à luz visível.

O substrato Kapton®100CS, em desenvolvimento na Dupont, não pode ser utilizado no processamento CSS, devido às altas temperaturas. Porém, pode ser usado em outros processamentos, desde que as condições de crescimento das células sejam abaixo de 450ºC.

As células solares produzidas sobre Kapton®HN não apresentaram bons resultados, porém esse comportamento não foi limitado pelo contato de ZnO/AZO. Provavelmente, a microestrutura do CdTe favoreceu o curto entre os contatos.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Analisar a rugosidade dos filmes de AZO em Kapton, para comparação com a rugosidade dos filmes de AZO em vidro.

Investigar a influência da espessura do filme de ZnO na bicamada, a fim de obter uma espessura que proporcionasse uma cobertura total da camada de AZO e que permitisse uma alta transmitância.

Melhorar a eficiência da célula solar em substratos de Kapton®HN, melhorando os parâmetros de deposição do CdS, CdTe e tratamento térmico.

Produzir células solares sobre a bicamada de ZnO/AZO em Kapton®100CS, utilizando a técnica de pulverização catódica.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLIN, KH. A., AIMAGAMBETOV A.B., BEISENKHANOV N.B., ISSOVA A.T., MUKASHEV B.N., TOKMOLDIN S. ZH. **Electrical and optical properties of zinc oxide thin films grown by reactive magnetron sputtering method**. Materials Science and Engineering, v.109, p.241-244, 2004.

ALAMRI, S. N., BRINKMAN, A. W. **The effect of the transparent conductive oxide on the performance of thin film CdS/CdTe solar cells**. Journal of Physics D: Applied Physics, v.33, L1–L4, 2000.

BERGINSKI, M., HÜPKES, J., REETZ, W., RECH, B., WUTTIG, M. **Recent development on surface-textured ZnO:Al films prepared by sputtering for thin-film solar cell application**. Thin Solid Films, v.516, p.5836-5841, 2008.

BIRKMIRE, R. W., ESER, E**. Polycrystalline thin films solar cells: Present status and future potential**. Annual Review of Materials Science, v.27, p.625-653, 1997.

BONNET, D. **CdTe Thin-Film PV Modules.** In: Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications. Editores: Tom Markvart e Luis Castafier. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 2003.

CONIBEER, G. **Third-generation photovoltaics**. Materials Today, v.10, No.11, p. 42-50, 2007.

CHOPRA, K. L., PAULSON, P. D., DUTRA, E. V. **Thin-Film Solar Cells: An Overview**. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, v.12 p.69- 92, 2004.

DEWALD, W. et al. **Optimization of process parameters for sputtering of ceramic ZnO:Al2O3 targets for a-Si:H/µc-Si:H solar cells**. Thin Solid Films, v. 518, p.1085-1090, 2009.

DING, J. N.; TAN, C. B.; YUAN, N. Y.; FENG, X. W.; CHANG, X. Y.; YE, F. **The Preparation and Properties of Al-Doped ZnO Thin Films as Transparent Electrodes for Solar Cell.** Physics Procedia, v.32, p.789–794, 2012.

E. BURSTEIN. **Anomalous Optical Absorption Limit in InSb**. American Physical Society, v.93 p.632-633, 1954.

EMPA. **Efficiency record for flexible CdTe solar cell due to novel polyimide film**. Empa, n. di, p.11–13, 2011.

FAHRENBRUCH, A.L.; BUBE R.H. **Fundamentals of solar cells.** (1st ed.) Academic Press, New York 1983.

FENG, L., WU, L., LEI, Z., LI, W., CAI, Y., CAI, W., ZHANG, J., LUO, Q., LI, B., ZHENG, J. **Studies of key technologies for large area CdTe thin film solar cells**. Thin Solid Films, v.515, p.5792-5797, 2007.

FENG, L., ZHANG, J. LI, B., CAI, W., CAI, Y., WU, L., LI, W., ZHENG, J., YAN, Q., XIA, G., CAI, D. **The electrical, optical properties of CdTe polycrystalline thin films deposited under Ar–O_2 mixture atmosphere by close-spaced sublimation**. Thin Solid Films, v.491, p.104-109, 2005.

FEREKIDES, C. S.; BALASUBRAMANIAN, U.; MAMAZZA, R.; VISWANATHAN, V.; ZHAO, H.; MOREL, D. L. **CdTe thin film solar cells: Device and technology issues**. Solar Energy, v.77, n. 6, p.823–830, 2004.

GREEN, M.A., EMERY, K., HISHIKAWA, Y., WARTA, W., DUNLOP, E.D. **Solar cell efficiency tables (version 46).** Progress in photovoltaics, p.805-812, 2015.

GUILLÉN, C.; HERRERO, J. **Optical, electrical and structural characteristics of Al:ZnO thin films with various thicknesses deposited by DC sputtering at room temperature and annealed in air or vacuum**. Vacuum, v.84, n. 7, p.924–929, 2010.

HENLEY, S.J., ASHFOLD, M.N.R., CHERNS D. **The growth of transparent conducting ZnO films by pulsed laser ablation.** Surface and Coatings Technology, v.177-178, p. 271-276, 2004.

KRANZ, L., BUECHELER, S., TIWARI, A.N. **Technological status of CdTe photovoltaics**. Solar Energy Materials & Solar Cells, v.119, p. 278-280, 2013.

KLUTH, O. et al. **Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behavior**. Thin Solid Films, v.442, p.80-85, 2003.

LOOK, D. C. **Recent advances in ZnO materials and devices**. Materials Science and Engineering B, v.80, n.1-3, p.383-387, 2001.

LUNAS, F. R. **Caracterização de filmes finos de ZnO dopados com Al e Mn depositados em substrato vítreo pelo método spray pirólise**. 2009. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.

LIN, S-S. et. al. **The effect of r.f. power and substrate temperature on the properties of ZnO films**. Surface & Coatings Technology, v. 176, p.173-181, 2004.

LIU, H. F. et al. **Effects of substrate on the structure and orientation of ZnO thin film grown by rf-magnetron sputtering.** Journal of Applied Physics, v.102, n. 083529, p.529-536, 2007.

MME. Disponível em: http://www.mme.gov.br (capturado em 07 de maio de 2015)

MTANGI, W. et al. **A comparative study of the electrical properties of Pd/ZnO Schottky contacts fabricated using electron beam deposition and resistive/thermal evaporation techniques.** Journal of Applied Physics, v. 110, p. 094504-1-5, 2011.

OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**. Second Edition. London: Academic Press, 2002.

OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**. San Diego: Academic Press, 1991.

ONDO-NDONG, R., FERBLANTIER, G., PASCAL-DELANNOY, F., FOUCARAN, A., **Structural properties of zinc oxide thin films prepared by r.f. magnetron sputtering**. Materials Science and Engineering B, v.97, p.68-73, 2003.

PEARTON S. J., NORTON, D. P., IP, K, HEO, Y.W., STEINER T., **Recent progress in processing and properties of ZnO**. Progress in Materials Science, v.50, p. 293-340, 2005.

PEI, Z. L.; ZHANG, X. B.; ZHANG, G. P.; GONG, J.; SUN, C.; HUANG, R. F.; WEN, L. S. **Transparent conductive ZnO:Al thin films deposited on flexible substrates prepared by direct current magnetron sputtering**. Thin Solid Films, v.497, n. 1-2, p.20–23, 2006.

PERRENOUD, J.; KRANZ, L.; BUECHELER, S.; PIANEZZI, F.; TIWARI, A. N. **The use of aluminium doped ZnO as transparent conductive oxide for CdS/CdTe solar cells**. Thin Solid Films, v.519, n. 21, p.7444–7448, 2011.

PERRENOUD, J.; SCHAFFNER, B.; BUECHELER, S.; TIWARI, A. N. **Fabrication of flexible CdTe solar modules with monolithic cell interconnection**. Solar Energy Materials and Solar Cells, v.95, n. SUPPL. 1, p.S8–S12, 2011.

PINHEIRO, W. A. **Otimização do processo css para produção de células solares de filmes finos de CdS / CdTe**. 2012.

RAHMANE, S.; AIDA, M. S.; DJOUADI, M. A.; BARREAU, N. **Effects of thickness variation on properties of ZnO:Al thin films grown by RF magnetron sputtering deposition**. Superlattices and Microstructures, v.79, p.148–155, 2015.

ROMEO, A.; KHRYPUNOV, G.; KURDESAU, F.; ARNOLD, M.; BÄTZNER, D. L.; ZOGG, H.; TIWARI, A. N. **High-efficiency flexible CdTe solar cells on polymer substrates.** Solar Energy Materials and Solar Cells, v.90, n. 18-19, p. 3407–3415, 2006.

SIM, K. U.; SHIN, S. W.; MOHOLKAR, A. V.; YUN, J. H.; MOON, J. H.; KIM, J. H. **Effects of dopant (Al, Ga, and In) on the characteristics of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering system**. Current Applied Physics, v. 10, n. SUPPL. 3, p. S463–S467, 2010.

SIVARAMAN, G. **Characterization of Cadmium Zinc Telluride Solar Cells**, M.S. Thesis, University of South Florida, 2003.

SPADONI, A.; ADDONIZIO, M. L. **Effect of the RF sputtering power on microstructural, optical and electrical properties of Al doped ZnO thin films**. Thin Solid Films, v.589, p.514–520, 2015.

TIWARI, A. N.; ROMEO, A.; BAETZNER, D.; ZOGG, H. **Flexible CdTe solar cells on polymer films**. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, v. 9, n. 3, p.211–215, 2001.

VIGIL-GALÁN, O.; JIMÉNEZ-OLARTE, D.; CONTRERAS-PUENTE, G.; COUREL, M. **SnO2 buffer layer deposition for thin film solar cells with superstrate configuration.** Journal of Renewable and Sustainable Energy, v.7, n.1, p. 013115, 2015.

WASA, K; HAYAKAWA,S. **Handbook of sputter deposition technology**. Noyes Publications, 97-98 1992.

WU, X. **High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells**. Solar Energy, v. 77, n. 6, p.803–814, 2004.

WU, X.; ASHER, S.; LEVI, D. H.; KING, D. E.; YAN, Y.; GESSERT, T. A.; SHELDON, P. **Interdiffusion of CdS and Zn2SnO4 layers and its application in CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells**. Journal of Applied Physics, v. 89, n. 8, p.4564–4569, 2001.

WU, X., KEANE, J. C. DHERE, R. G. DEHART, C. ALBIN, D. S. DUDA, A. GESSERT, T. A. ASHER, S. LEVI, D. H. SHELDON, P. **16.5%-Efficient CdS/CdTe Polycrystalline Thin-Film Solar Cell.** 17th European PVSEC, p. 995-1000, 2001.

WU, H.Z., HE, K.M., QIU, D.J., HUANG, D.M. **Low-temperature epitaxy of ZnO Films on Si(0 0 1) and silica by reactive e-beam evaporation**. Journal of Crystal Growth 217, p.131-137, 2000.