



Mônica Cristina Riccio Ribeiro

**Modelagem termodinâmica da deposição de filmes finos de CdTe
pela co-evaporação dos elementos, em condições de transporte
isotérmico**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

Orientador: Roberto Ribeiro de Avillez
Co-orientadora: Leila Rosa de Oliveira Cruz

Rio de Janeiro, abril de 2005.



Monica Cristina Riccio Ribeiro

**Modelagem termodinâmica da deposição de filmes finos de CdTe
pela co-evaporação dos elementos, em condições de transporte
isotérmico**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Orientador

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC - Rio

Profa. Leila Rosa de Oliveira Cruz

Co-orientadora

Instituto Militar de Engenharia - IME

Prof. Fernando Cosme Rizzo Assunção

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC - Rio

Prof. Carlos Luiz Ferreira

Instituto Militar de Engenharia - IME

Prof. Sidnei Paciornik

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia– PUC - Rio

Prof. Sergio Álvaro de Souza Camargo Junior

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da PUC-Rio

Rio de Janeiro, 15 de abril de 2005

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização do autor, do orientador e da universidade.

Mônica Cristina Riccio Ribeiro

Graduou-se em Engenharia Metalúrgica na UFRJ (Universidade Federal do Rio de Janeiro) em 1990. Obteve o título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

Ficha Catalográfica

Ribeiro, Mônica Cristina Riccio

Modelagem termodinâmica da deposição de filmes finos de CdTe pela co-evaporação dos elementos, em condições de transporte isotérmico / Mônica Cristina Riccio Ribeiro ; orientadores: Roberto Ribeiro de Avillez, Leila Rosa de Oliveira Cruz. – Rio de Janeiro : PUC, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, 2005.

114 f. : il. ; 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia.

CDD: 669

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus filhos, Karina e Raphael, que me ensinaram a ver a vida de um jeito especial.

Agradecimentos

A elaboração de uma tese de doutorado é um produto coletivo embora sua redação, responsabilidade e stress sejam predominantemente individuais. Várias pessoas contribuíram para que este trabalho chegasse ao fim. A todas elas registro minha gratidão.

Ao meu orientador Avillez pela sua disponibilidade irrestrita, sua forma exigente, crítica e criativa de argüir as idéias apresentadas, creio que deram norte a este trabalho, facilitando o alcance de seus objetivos. Ao longo destes anos de doutorado, tive a oportunidade e o privilégio de renovar meus conhecimentos e vivenciar novas situações, que se tornaram lições valiosas para toda uma vida. Ao amigo Avillez agradeço a confiança no meu trabalho.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa - CNPq - que me concedeu uma bolsa durante a realização deste doutorado, fato este que muito contribuiu para viabilização desta tese.

Ao pessoal da secretaria do DCMM, que em clima de camaradagem e solidariedade, amenizou as intermináveis, e nem sempre proveitosas, horas em que fiquei no departamento ao longo do estudo. À Luzinete e Amarildo, que fizeram com que este trabalho se concretizasse de forma a observar as normas acadêmicas vigentes, também expresse meus agradecimentos.

Aos profissionais que fizeram essa tese comigo: Ronaldo Pedro da Silva (Raios-X), Maurício Monteiro (MEV), Marcos Henrique (LPDI), Henrique Duarte Filho (AFM) pela sua contribuição na análise de dados obtidos neste trabalho, sem a qual não terminaria essa tese.

A meus amigos que compreenderam a divisão meio tumultuada de tempo e atenção entre meus próprios estudos e a amizade.

Aos meus pais, pela sólida formação dada até minha juventude, que me proporcionou a continuidade nos estudos até a chegada a este doutorado, meus agradecimentos.

Um agradecimento muito especial a meu marido por tolerar minhas ausências e pela ajuda tão necessária.

Aos meus filhos Karina e Raphael que, como disse Mário Prata, ameaçavam:

“- Não vou mais estudar! Não vou mais na escola.

- Quero estudar mais, não. Olha vocês dois. Não fazem mais nada na vida. É só a tese, a tese, a tese. Não pode comprar bicicleta por causa da tese. A gente não pode ir para a praia por causa da tese. Tudo é pra quando acabar a tese. Até trocar o pano do sofá. Se eu estudar vou acabar numa tese. Quero estudar mais, não.

Não me deixam nem mexer mais no computador. Vocês acham mesmo que eu vou deletar a tese de vocês?

Pensando bem, até que não é uma má idéia!”

A minha sogra Dulce por ter sido mãe dos meus filhos tantas vezes. Sua dedicação e ajuda foi imprescindível para o término desse trabalho

A todos os que ficam exultantes com os meus "feitos" e torcem por minhas pequenas e sofridas conquistas, que, para eles, são sempre grandes vitórias.

Resumo

Riccio Ribeiro, Mônica Cristina. **Modelagem termodinâmica da deposição de filmes finos de CdTe pela co-evaporação dos elementos, em condições de transporte isotérmico.** Rio de Janeiro, 2005. 114p. Tese de Doutorado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O objetivo do presente trabalho é a deposição de filmes de telureto de cádmio a partir de duas fontes de materiais, Cd e Te, com base no uso de diagramas de potenciais termodinâmicos para avaliar as condições de deposição. Em especial, o método proposto permite avaliar a influência de contaminantes gasosos, tais como, oxigênio, sobre as fases condensadas. O método também pode ser aplicado para a deposição de outros compostos que sejam mais estáveis que os elementos que os compõem. O processamento utilizado na deposição utiliza uma técnica alternativa onde as temperaturas de fonte e de substrato são as mesmas.

Palavras-chave

filme fino; termodinâmica computacional; processo de deposição; telureto de cádmio

Abstract

Riccio Ribeiro, Mônica Cristina. **Thermodynamic modelling of CdTe thin film deposition by elemental co-evaporation, under isothermal transport.** Rio de Janeiro, 2005. 114p. DSC Thesis - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The objective of the present work is deposition of Cadmium Tellurides films from two sources of materials, Cd and Te, on the basis of the use of diagrams of thermodynamic potentials to evaluate the deposition conditions. In special, the considered method allows to evaluate the influence of gaseous contaminants, such as, oxygen, on the condensed phases. The method can be applied for the deposition of other compounds that are more stable than the constituent elements. The equipment used in the deposition uses an alternative technique where the temperatures of source and substrate are the same ones.

Keywords

thin film; computational thermodynamics; deposition process; cadmium telluride

Sumário

1	Introdução	15
1.1.	Motivação	15
1.2.	Objetivos	20
2	Revisão Bibliográfica	22
2.1.	Células solares de CdTe	22
2.1.1.	Histórico	22
2.1.2.	Estrutura	23
2.2.	Propriedades do CdTe	25
2.3.	Deposição de filmes finos por evaporação	30
2.3.1.	Nucleação e crescimento	32
2.3.2.	Co-deposição	36
2.3.3.	Influência de impurezas no processo de deposição	37
2.3.4.	A cinética de crescimento de cristais	39
2.3.5.	Morfologia de filme e densidade	41
2.4.	Técnica de sublimação em espaço reduzido (CSS) para deposição de filmes de CdTe	42
2.5.	Conceitos da teoria cinética	44
2.5.1.	Vaporização	45
2.5.1.1.	Distribuição do vapor	46
2.5.1.2.	Livre caminho médio	47
2.5.1.3.	Taxa de evaporação	49
	Fluxo molecular	49
	Fluxo viscoso	50

2.5.2. Modelo de fluxo de difusão	51
2.5.2.1. Fluxo molecular	51
2.5.2.2. Fluxo viscoso	53
2.5.2.3. Velocidade	54
2.5.2.4. Tempo de formação de uma monocamada de Cd e Te ₂ .	55
2.5.3. Modelo de fluxo total do gás	56
2.5.4. Gás residual (oxigênio) e taxas de transporte de massa	60
3 Resultados	63
3.1. Base de dados termodinâmicos	63
3.1.1. Reações com o CdO(s) e Te _x O _y (s)	64
3.1.1.1. Reações químicas	65
3.1.2. Reação de formação do CdTe sem a presença de gases residuais	66
3.2. Modelagem termodinâmica	69
3.2.1. Introdução	69
3.2.2. Diagrama de fases	70
3.2.3. Pressão de vapor	71
3.2.4. Diagrama de predominância	74
3.3. Método de deposição proposto: CSS diferenciado	78
3.3.1. Introdução	78
3.3.2. Sistema e processo de deposição	80
3.3.2.1. Equipamento de deposição	81
3.3.2.2. Cadinho de grafite	84
3.3.2.3. Substrato	86
3.4. Validação do método proposto	87
3.4.1. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	87
3.4.1.1. Medidas de Espessuras	87
3.4.1.2. Tamanho de grão	92
3.4.2. Difração de Raios-X	94
3.4.2.1. Análise dos espectros de raios-X	96
3.4.3. Microscópio de Força Atômica	99

3.4.3.1. Análise das figuras de AFM	99
4 Conclusões	105
5 Lista de referências	107

Lista de figuras

Figura 1 - Desenvolvimento do mercado mundial de fotovoltaicos em MWp[1].	16
Figura 2 - Mercado mundial de fotovoltaicos de diferentes materiais semicondutores em 1998 [1].	16
Figura 3 - Eficiência de conversão de materiais de células solares versus banda proibida para células de homojunção [1].	17
Figura 4 - Seqüência de filmes normalmente utilizada na célula solar a filme fino CdS/CdTe (“backwall”).	24
Figura 5 - Tabela periódica mostrando os elementos dos grupos II e VI	26
Figura 6 - Estrutura esfalerita	27
Figura 7 - Estrutura wurtzita hexagonal	27
Figura 8 - Diagramas esquemáticos das estruturas (a) hexagonal e (b) cúbica do CdTe. Em a, a orientação é tal que o plano basal do hexagonal compacto é horizontal e a seqüência AB-AB-AB é destacada. Em b, a orientação é tal que o plano compacto 111 é horizontal e a seqüência ABC-ABC-ABC é destacada. As estruturas das células unitárias estão sobrepostas nos diagramas [13].	27
Figura 9 -Variação de entalpia do CdTe a 0K para as estruturas esfalerita e wurtzita como função da pressão [12].	28
Figura 10 - A energia interna (eV/atom) do sistema como função da temperatura para o CdTe [12].	29
Figura 11 - O parâmetro de rede como função da temperatura para o CdTe na estrutura esfalerita [12].	29
Figura 12 - Esquema de deposição de filmes finos	30
Figura 13 - Mecanismo possível de deposição de CdTe - mecanismo de Eley-Rideal. Lado esquerdo: átomos de Cd(g) reagem com Te condensado para formar CdTe antes que o Te possa re-evaporar. O processo análogo - com Te ₂ (g) reagindo com Cd momentaneamente condensado, é indicado no lado direito [19].	32
Figura 14 - Ilustração esquemática dos modos de crescimento de (1) Volmer-Weber (VW) – crescimento 3D de ilhas, (2) Frank-van der Merwe (FM) - modo de crescimento 2D	

de camadas e (3) Stranski-Krastanov - modo composto de ilhas e camadas.	35
Figura 15 - Figuras esquemáticas de estruturas compostas no caso de (a) baixa e (b) alta concentração de componentes aditivos minoritários, e no caso de aditivos como o maior componente (c) [30].	36
Figura 16 - Impurezas podem melhorar (a) ou inibir (b) a molhabilidade [29]	38
Figura 17 - Desenho esquemático de um elemento superficial recebendo cobertura de uma fonte de pequena área	41
Figura 18 - Distribuição de vapores	45
Figura 19 - Geometria da câmara de evaporação	46
Figura 20 - Fluxo de átomos de cádmio e de telúrio em função da temperatura de evaporação.	53
Figura 21 – Tempo de formação de uma monocamada em relação a temperatura.	56
Figura 22 - $P_{Cd/CdTe}$ e $P_{Te_2/CdTe}$ em função da temperatura	58
Figura 23 - Variação de espessura do filme ao longo do substrato.	60
Figura 24 - Dados termodinâmicos obtidos a partir do programa Thermocalc [60]	67
Figura 25 – (a) Diagrama de predominância para as condições da deposição $T = 773K$ e $P = 0.1 Pa \approx 10^{-3} mbar$. (b) Diagrama $P \times T$ mostrando as fases mais estáveis.	68
Figura 26 - Diagrama de fases Cd-Te para pressão atmosférica [68]	71
Figura 27 - Pressões de vapor de Cd, Te_2 , e CdTe em equilíbrio com suas fases condensadas em função da temperatura.	72
Figura 28 - Pressão de vapor de Cd/CdTe, Te/CdTe e CdTe/CdTe	73
Figura 29 - Diagramas de potencial do gás oxigênio versus o potencial das espécies gasosas Te_2 e Cd mostrando as fases presentes: ■ gás, ■ CdO, ■ TeO_2 , ■ CdTe. As setas representam o aumento da pressão na câmara de reação.	76
Figura 30 - Diagramas de potencial do gás oxigênio versus o potencial das espécies gasosas Te_2 e Cd mostrando as fases presentes: ■ gás, ■ CdO, ■ TeO_2 , ■ CdTe. As setas representam o aumento da temperatura ($600K \rightarrow 700K \rightarrow 800K$) para uma mesma pressão de 0.1Pa na câmara de reação.	77
Figura 31 - Esquema do sistema de deposição onde ■ aço inoxidável 304, ■ termopar, ■ substrato de vidro, ■ cola, ■ cadinho de grafite, ■ forno ■ tubo de quartzo	81
Figura 32 - Temperatura do forno em função do tempo para a amostra depositada durante	

10 min (a) e durante 2 min (b).	83
Figura 33 - Cadinho de grafite apresentando 3 sulcos para colocação de materiais fontes. Pedacos de cádmio e pós de telúrio eram colocados sempre nas laterais, deixando o sulco do meio livre.	84
Figura 34 - Vistas laterais dos cadinhos (a) Configuração do cadinho para D20, D21 e D22 e (b) Configuração do cadinho para D23.	85
Figura 35 – Desenho esquemático da posição das fontes em relação ao substrato	88
Figura 36 - Perfil de fluxos para Cd e Te ao longo de um substrato de 27mm de comprimento	88
Figura 37- (a) Perfil de deposição para o CdTe. (b) Ampliação do gráfico (a) para observação do fluxo viscoso	89
Figura 38 - Micrografias SE obtidas no MEV: D20 (x3000), D21 (x3000), D22 (x5000) e D23 (x5000)	91
Figura 39 - Micrografias SE obtidas no MEV: D20 (x10000), D21 (x10000) e D22 (x5000) e D23(x30000)	93
Figura 40 - Espectro de raio-X das amostras de CdTe	96
Figura 41- Micrografias obtidas por AFM para deposição D20	101
Figura 42- Micrografias obtidas por AFM para deposição D21	102
Figura 43- Micrografias obtidas por AFM para deposição D22	103
Figura 44- Micrografias obtidas por AFM para deposição D23	104