

Estudo e caracterização de filme fino de CdTe obtido por eletrodeposição

Francisco Anderson de Sousa Lima

fco.andersonsl@gmail.com
Secretaria de Educação
Básica do Ceará e Faculdade
Católica Rainha do Sertão

Rui Carlos Barros da Silva

rui.carlos@uece.br
Universidade Estadual do
Ceará

Marcos Antônio Araújo Silva

marcos@fisica.ufc.br
Universidade Federal do
Ceará

Resumo

Este trabalho apresenta o estudo e a caracterização de filme fino de CdTe obtido através do processo eletrolítico de deposição. O filme de CdTe foi eletrodepositado sob diferentes valores de potencial sobre substrato de Ti. Para este efeito, utilizaram-se as técnicas de voltametria cíclica, de microscopia eletrônica de varredura (MEV), de espectroscopia de análise da energia dispersiva por raios-X (EDX) e difratometria de raios-X (DR-X). É verificado que os filmes depositados nos diferentes potenciais apresentam aspecto morfológico semelhante, em forma globular. Foi constatado que, em valores de potencial de deposição menores que -200 mV, ocorre a deposição de estrutura dendrítica. Todavia, este fato não ocorre para valores de potencial igual a -150, -165 e -180 mV. A análise por EDX revelou que a razão estequiométrica atômica Cd/Te é de 1:1. É verificado que o filme de CdTe apresenta apenas a fase CdTe; tem-se os picos de difração associados aos planos (111) e (311) de maiores intensidades relativas, indicando certa orientação preferencial de crescimento do eletrodepósito. Pode-se concluir que na eletrodeposição de CdTe tem-se a forte influência do potencial, caracterizando a formação de filme fino em -180 mV. E, por outro lado, é constatado que os eletrodepósitos crescidos nos diferentes valores de potencial apresentam orientação de crescimento preferencial.

Palavras-chave: Filmes finos. CdTe. Eletrodeposição.

Abstract

The technique used to deposit thin films on a substrate metal is cathodic electrodeposition, which has the advantages of being a simple technique with low operating temperature, easy control and good efficiency, besides these advantages enables the deposition of semiconductor films p-type or n-type, varying only the deposition potential. In this work, the process of electrodeposition of CdTe on titanium substrate was investigated. The CdTe films were characterized by surface characterization techniques: scanning electron microscopy (SEM), spectroscopic analysis of energy dispersive X-ray (EDX) and X-rays diffraction (XRD). The films deposited at different potentials have similar morphological aspect, in the globular shape. Deposition of dendritic structure occurred at deposition potential values lower than -200 mV, but this fact does not happen to -150, -165 and 180mV. EDX analyses revealed that the atomic ratio Cd/Te is 1:1. It is noted that CdTe film presents the CdTe phase. The diffraction peaks related to (111) and (311) plans indicate the preferential orientation of electrodeposited CdTe growth. It is concluded that the CdTe electrodeposition is strongly influenced by the deposition potential. CdTe thin film formation is promoted at -180 mV. On the other hand, the electrodeposits grown in different potential values have preferential orientation growth.

Keywords: Thin film. CdTe. Electrodeposition.

1 Introdução

O CdTe é um semicondutor do grupo II-VI, é o único do grupo que pode ser crescido do tipo *p* ou do tipo *n*, mudando apenas seus parâmetros de crescimento (Chen e Wan, 1994). Possui um *gap* direto com valor de 1,45 eV, que está muito próximo do valor ótimo para conversão fotovoltaica, e possui um coeficiente de absorção maior que 10^4 cm^{-1} (Zanio, 1978). Devido a essas propriedades e outras optoeletrônicas e fotoeletroquímicas, o CdTe é um dos materiais mais adequados para aplicação em dispositivos fotovoltaicos (Yang, Chou e Ueng, 2009).

Filmes de CdTe podem ser obtidos por várias técnicas experimentais, destacando-se a eletrodeposição catódica como uma das mais baratas e eficientes, sem limite de área de crescimento e facilmente transportada para escala industrial. Neste trabalho, os filmes finos de CdTe são crescidos em um banho ácido (pH = 1,8), sobre um substrato de titânio metálico, através da aplicação de um potencial constante. A morfologia superficial, a composição química e a cristalinidade dos filmes foram investigadas através da aplicação das respectivas técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de análise da energia dispersiva por raios -X (EDX) e difração de raios-X (DRX).

2 Metodologia

2.1 Eletrólito

O eletrólito utilizado era composto por um banho ácido com concentração 0,025 mol/L de H_2SO_4 . Neste banho, a fonte de íons cádmio era o $CdSO_4$ em concentração de 0,25 mol/L, e a fonte de íons telúrio, que era solução saturada de TeO_2 . O TeO_2 é praticamente insolúvel em água; desta maneira, quantidades baixas de TeO_2 é suficiente para saturar o eletrólito. O ácido sulfúrico é utilizado para ajustar o pH do eletrólito em 1,8 e a sua temperatura é mantida constante (80 °C).

2.2 Célula eletrolítica

Neste trabalho, foi utilizada célula de três eletrodos; um eletrodo de referência ($Ag/AgCl/KCl_{sat}$), um eletrodo de trabalho (placa de titânio metálico com área geométrica de 1 cm²) e um eletrodo auxiliar em titânio metálico, com área geométrica de 4 cm². Os eletrodos de trabalho e auxiliar, antes de serem usados, foram submetidos ao ataque químico (HF 1:1), com água deionizada e, em seguida, ao desengorduramento consecutivo em tricloroetileno, álcool isopropílico, acetona e, por fim, em álcool metílico. Os eletrodos foram imersos no eletrólito, tendo-se o controle de sua temperatura. A Fig. 1 ilustra a célula eletrolítica montada e utilizada neste trabalho.

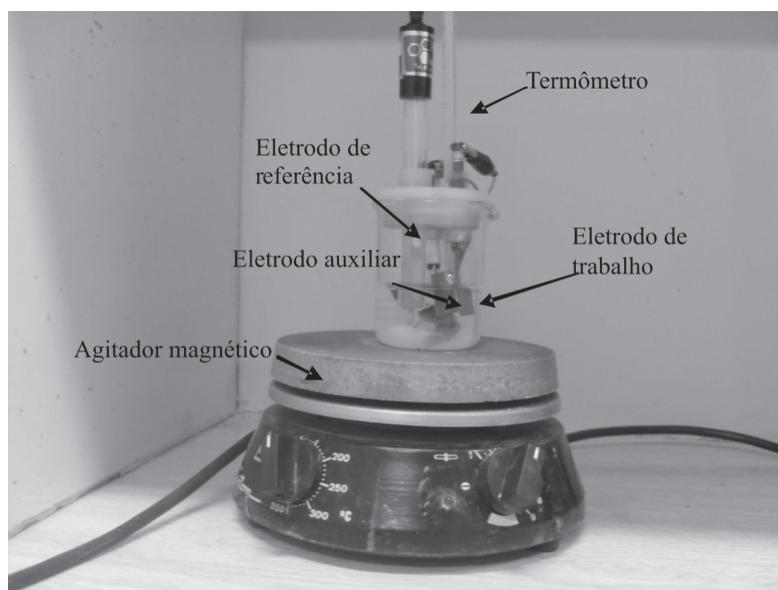


Figura 1: Célula eletrolítica completa, disposta sobre a chapa aquecedora com agitação magnética.

2.3 Deposição dos filmes finos de CdTe

Os filmes foram depositados, através da técnica de eletrodeposição catódica potenciostática, sobre o substrato de titânio metálico. O potencial de deposição foi escolhido com base nos resultados obtidos através dos ensaios voltamétricos. A Fig. 2 ilustra o voltamograma cíclico típico para as condições de deposição de CdTe. O potencial escolhido foi aplicado através da utilização do potenciostato, modelo MQPG-01, da Microquímica Automação LTDA, durante três horas, sendo mantidos constantes o pH em 1,8 e a temperatura em 80 °C.

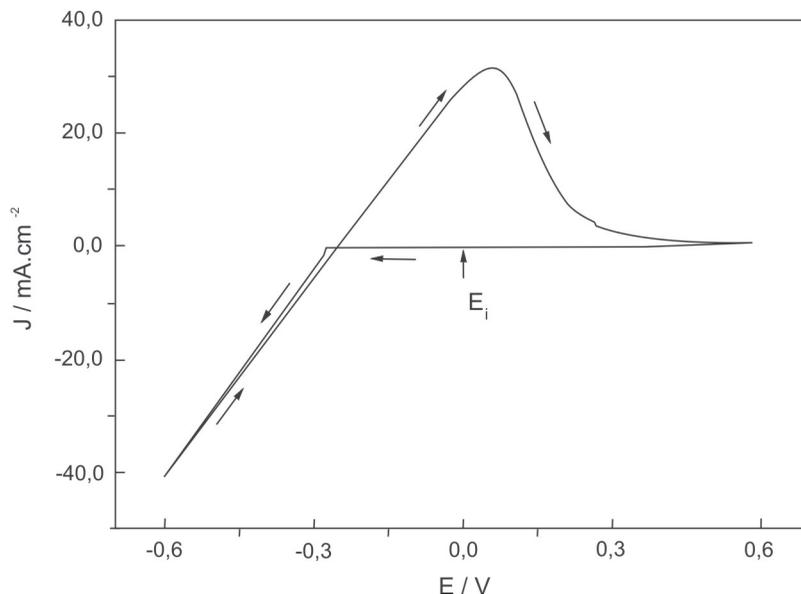


Figura 2: Voltamograma cíclico para o banho ácido usado na deposição dos filmes de CdTe.

2.4 Caracterização de superfície do filme fino de CdTe

Os filmes depositados foram submetidos à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no microscópio Philips, modelo XL – 30, a fim de analisar a morfologia dos mesmos. A composição dos filmes foi determinada subsequentemente através de medidas de espectroscopia de análise da energia dispersiva por raios-X (EDX). As medidas de difração de raios-X (DRX) foram feitas com a utilização do difratômetro de raios-X Panalytical (XPert Pro MPD), o ângulo de difração 2θ , variou entre 20 e 60°, em uma varredura contínua de $\frac{1}{2}^\circ$ grau por minuto. Os resultados foram refinados através do software X' Pert HighScore Plus.

3 Resultados e discussão

3.1 Voltametria de deposição-dissolução de CdTe sobre Ti

Na Fig. 3, é visualizada a sobreposição de voltamogramas associados ao eletrólito contendo apenas a fonte de íons Cd, ao eletrólito contendo apenas a fonte de íons Te e ao eletrólito contendo ambas as fontes de Cd e Te.

Da Figura 3, pode-se observar que o cádmio é eletrodepositado de maneira muito intensa a partir de um potencial de -230 mV; o valor da densidade de corrente para o cádmio chega até próximo de 90 mA.cm⁻². Para o Te, não há um aumento abrupto no valor da densidade de corrente, e o valor da mesma para o potencial de reversão em -600 mV é em torno de -30 mA.cm⁻². Quando há a presença de ambas as fontes, o perfil voltamétrico do processo de deposição-dissolução apresenta forma semelhante a do que contém apenas a fonte de Cd, entretanto os valores de densidade de corrente são limitados pela presença de Te, isto é sugerido pelo valor da densidade de corrente no potencial de reversão, que é bem próximo do valor para o voltamograma que contém apenas a fonte de Te.

Foram realizadas diversas tentativas de deposição em potenciais entre -200 e -300 mV, entretanto os filmes não apresentaram uma aderência satisfatória com morfologia dendrítica. Em vista desses resultados, foram realizados ensaios voltamétricos considerando uma faixa mais estreita de potencial, sendo os potenciais de reversão em -200 mV e +200 mV. Este voltamograma pode ser observado na Fig. 4, onde estão destacados os valores de potencial $E_1 = -150$ mV, $E_2 = -165$ mV e $E_3 = -180$ mV. Esses são os valores que apresentaram os filmes depositados com melhor aderência e morfologia.

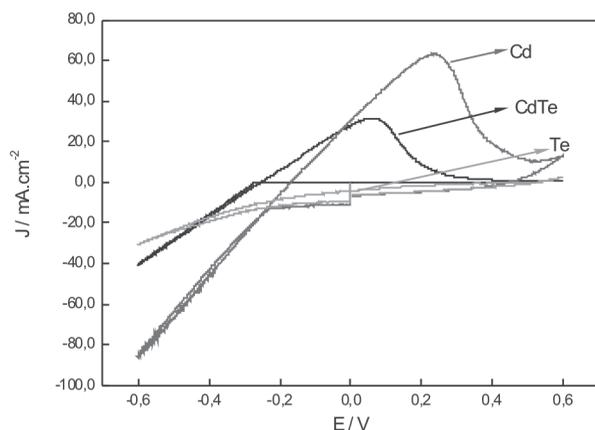


Figura 3: Voltamogramas típicos de deposição-dissolução de Cd, de CdTe e Te sobre substrato de Ti.

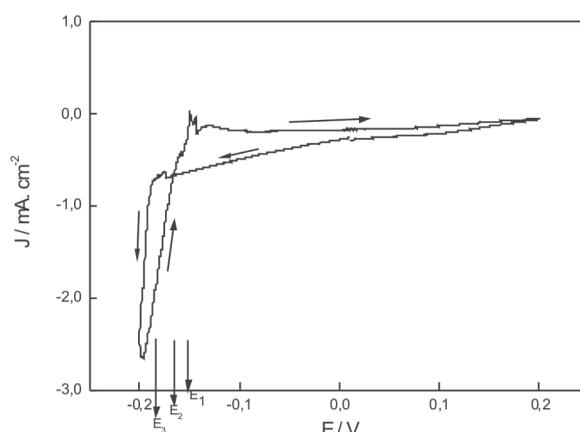


Figura 4: Voltamograma de deposição-dissolução de CdTe sobre substrato de Ti.

3.2 Deposição potencioestática de Filmes finos de CdTe

Segundo Chen e Wan (1994), é possível depositar filmes tipo p e tipo n, apenas escolhendo o potencial a ser aplicado de maneira oportuna. Segundo Dias (2003), os filmes de CdTe apresentam uma condutividade do tipo p quando há um excesso de telúrio nos filmes, e apresentam uma condutividade tipo n quando apresentam um excesso de cádmio.

A deposição do CdTe ocorre de acordo com o seguinte mecanismo: primeiramente, o Te é eletrodepositado no substrato, pois sua deposição ocorre de maneira mais facilitada, devido ao seu potencial padrão de deposição ser mais positivo que o do cádmio. Em seguida, ocorre uma reação eletroquímica entre o Te e os íons H^+ . Após, há uma reação química envolvendo H_2Te com íons de Cd^{2+} , presentes em grandes quantidades na solução. O processo completo pode ser descrito pelas reações:



A eletrodeposição do Te inicia-se como um processo de quatro elétrons. Quando o eletrodo está coberto com Te, inicia-se a formação de H_2Te nas vizinhanças do eletrodo. A partir daí, a deposição do Te pode ocorrer por mais de uma maneira, de tal modo que o processo final é uma reação cuja relação carga-massa é de dois elétrons (Guimarães, 2006).

Os filmes de CdTe inicialmente foram depositados em potenciais maiores que -230 mV, com o intuito de se obter filmes com excesso de Cd e, conseqüentemente, do tipo n; entretanto, para os filmes depositados nessa faixa de potencial, é observado macroscopicamente que eles não eram aderentes à superfície do substrato, apresentando-se com aspecto morfológico dendrítico. Este fato não era esperado; contudo, a formação de dendrita pode estar relacionada à alta densidade de corrente sobre a superfície do eletrodo, como abordado por diversos pesquisadores (Bockris, 1993; Bockris e Razumney, 1967; Winand, 1991; Winand, 1994).

Filmes com aderência e morfologia macroscopicamente satisfatórias foram obtidos para os valores de potencial em -150 mV, -165 mV e -180 mV. Nas Fig. 5 e 6, pode-se observar a dependência do valor da densidade de corrente em relação ao potencial aplicado.

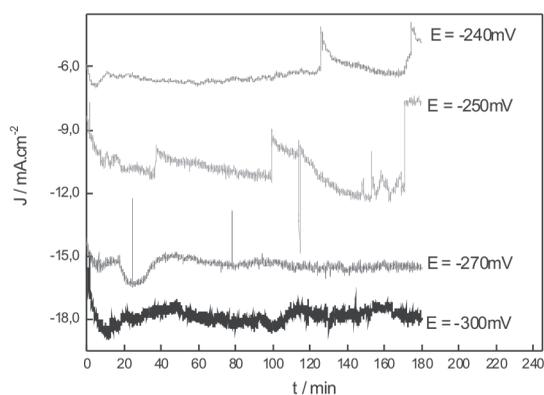


Figura 5: Curva de deposição potenciostática para eletrodeposição de CdTe sobre substrato de Ti.

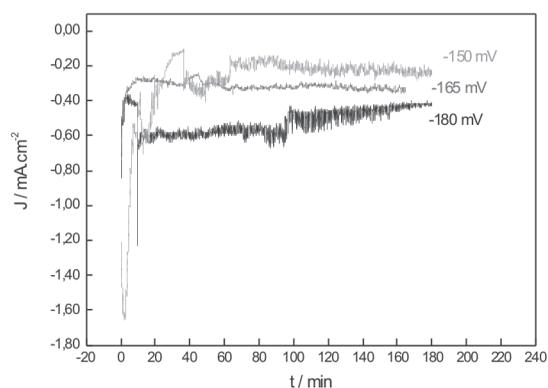


Figura 6: Curva de deposição potenciostática para eletrodeposição.

3.3 Caracterização de superfície do eletrodeposição de CdTe

As imagens micrográficas da superfície do CdTe eletrodepositado revelam que a morfologia dos filmes é em forma de grumos, como se fossem “copas de árvores”. As micrografias sugerem um crescimento disperso, praticamente não orientado, com grande número de cristalitos; entretanto, como a densidade de corrente é moderada, isto implica que existe tempo suficiente para um crescimento lateral, possibilitando, desta maneira, uma cobertura uniforme do substrato.

As Figuras 7(a)-(c) exibem micrografias para filmes crescidos nos potenciais de -150, -165 e -180 mV, respectivamente.

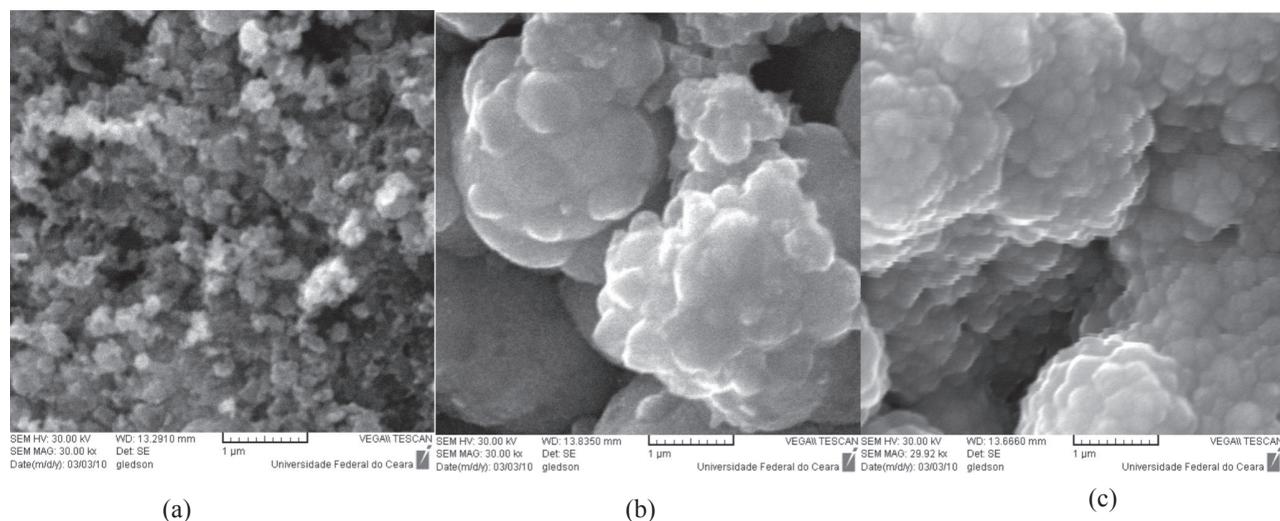


Figura 7: Micrografias para filmes finos de CdTe depositados potenciostaticamente. Aumento: 30.000X.

3.4 Análise química do eletrodeposição de CdTe em função do potencial de deposição

A estimativa quantitativa da estequiometria do filme eletrodepositado de CdTe sobre substrato de Ti nos potenciais de -150, -165 e -180 mV foi realizada usando a técnica de espectroscopia de análise da energia dispersiva por raios-X.

A razão estequiométrica estimada de Cd:Te para os valores de potencial de deposição é colocada na Tab. 1, estando designada em termos de percentual atômica, resultando a razão igual a 1:1, aproximadamente, embora se verifique uma ligeira variação nos valores de percentual atômico de Cd e Te. Estes resultados estão de acordo com aqueles encontrados por Singh, Painuly e Pandey (2009); Luschnitz *et al.* (2009); Chen e Wan (1994) e Gamboa, Sebastian e Rivera (1998).

Tabela 1: Análise composicional de filmes finos de CdTe eletrodepositados em diferentes potenciais.

AMOSTRA	E (mV)	% at. Te	% at. Cd
1	-150	55,64	44,36
2	-165	51,61	48,39
3	-180	50,34	49,66

Estes resultados confirmam o que se espera teoricamente para a faixa de potencial em que os filmes foram depositados. Isto é, para valores mais positivos de potencial, a deposição do telúrio ocorre de maneira mais facilitada, e, para valores de potenciais mais negativos, há uma maior deposição de cádmio. Este fato pode indicar uma rota para se obter filmes com excesso de Cd ou de Te através da eletrodeposição, sem nenhum tipo de tratamento especial.

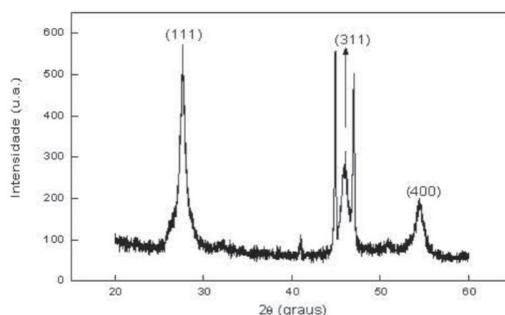
3.5 Influência do potencial de deposição na estrutura do eletrodepósito

Com o intuito de se verificar a ocorrência de orientação preferencial de crescimento de planos cristalográficos do eletrodepósito de CdTe sobre o substrato de Ti, efetuou-se o exame da estrutura do depósito por técnica de difração raios-X. Foram realizadas análises por esta técnica nos filmes de CdTe obtidos sob diferentes potenciais de deposição, sendo eles: -150, -165 e -180 mV. Os difratogramas obtidos naqueles potenciais estão alocados nas Fig. 8, 9 e 10, respectivamente.

É verificado pela Fig. 8 que o difratograma para o filme crescido a -150 mV apresenta cinco picos de difração, notando-se os planos (111), (311) e (400) associados à fase cúbica CdTe e a outros dois picos, referentes ao substrato de Ti. O fato de os picos corresponderem à fase cúbica do CdTe indica que, numa possível heterojunção com CdS, o estresse de fases cristalográficas diferentes será minimizado. Observa-se que o pico associado a $2\theta = 27,64^\circ$ é aquele com maior intensidade. Quando comparado aos demais picos, este se apresenta como um pico fino que corresponde a um filme com poucos defeitos. Este fato pode estar relacionado à orientação preferencial de crescimento dos eletrodepósitos de CdTe, embora possa haver a influência do substrato.

Por outro lado, verifica-se na Fig. 9, em que se tem o difratograma para o eletrodepósito crescido a -165mV, que os picos de difração são similares aqueles apresentados pelo difratograma colocado na Fig. 8. Este mesmo perfil de difração do eletrodepósito de CdTe é observado para o filme crescido a -180mV, como ilustrado pela Fig. 10.

Com o aumento do potencial de deposição, tem-se a diminuição da intensidade dos picos associados ao substrato de Ti, e é observado o incremento da intensidade dos picos referentes ao CdTe, especificamente aquele em que se tem o plano cristalográfico (111). Este fato está evidenciando que o filme eletrodepositado de CdTe torna-se mais espesso, isto é, a velocidade de deposição aumenta com o potencial de deposição, ou seja, as velocidades dos processos de nucleação e de crescimento do eletrodepósito aumentam.

**Figura 8:** Difratograma do eletrodepósito de CdTe obtido a -150 mV.

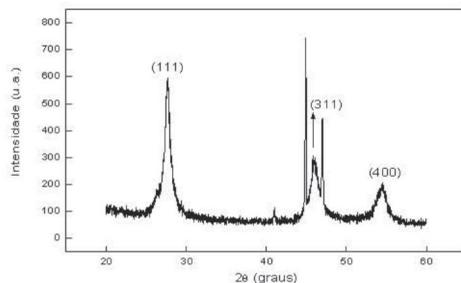


Figura 9: Difratoograma do eletrodeposição de CdTe obtido a -165 mV.

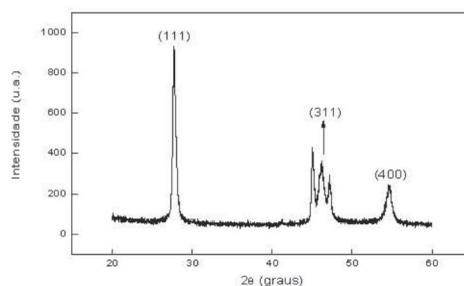


Figura 10: Difratoograma do eletrodeposição de CdTe obtido a -180 mV.

4 Conclusão

Os ensaios voltamétricos realizados para o eletrólito de deposição mostraram que potências entre - 100 e - 200 mV poderiam ser utilizadas para se obter eletrodeposições de CdTe. Os potenciais de -150, -165 e -180 mV foram os que melhor se adaptaram às condições de deposição, obtendo-se filmes adequados à utilização em dispositivos fotovoltaicos.

Os filmes depositados nestes potenciais apresentam morfologia bem definida e semelhante para os três potenciais. Os resultados do EDX revelaram a tendência de filmes com excesso de Te para potenciais mais positivos e a diminuição desse excesso para potenciais mais negativos. Os resultados das análises por DRX indicam que a direção (111) seja a orientação preferencial de crescimento para os filmes, mostrando uma diminuição para os picos referentes ao substrato com o aumento do potencial, bem como, o aumento do pico referente ao plano (111), o que sugere o aumento na espessura em função do potencial aplicado.

Referências

- BOCKRIS, J. O' M.; KHAN, S. U. M. *Surface electrochemistry: a molecular level approach*. New York: Plenum Press, 1993. 1040 p.
- BOCKRIS, J. O' M.; RAZUMNEY, G. A. *Fundamental aspects of electrocrystallization*. New York: Plenum Press, 1967. 155 p.
- CHEN J. H.; WAN C. C. Dependence of the composition of CdTe semiconductor on conditions of electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Tokyo, v. 365 p. 87-95, 1994.
- DIAS, C. A. C. *Caracterização de filmes finos de CdTe depositados pela técnica de evaporação térmica resistiva à vácuo*. 2003. 131 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais)-Instituto Militar de Engenharia IME, Rio de Janeiro, 2003.
- GAMBOA, S. A. et al. Characterization of p-CdTe obtained by CVTG tellurization of electrodeposited CdTe. *Solar Energy Material and Solar Cells*, London, v. 52, p. 293-299, 1998.
- GUIMARÃES, L. M. *Eletrodeposição galvanostática de telureto de cádmio sobre silício monocristalino (111)*. 2006. 58 f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada)-Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

- LUSCHITZ, J. CdTe thin films solar cells: interrelation of nucleation, structure, and performance. *Thin Solid Films*, Berlin, v. 517, p. 2125-2131, 2009.
- SINGH, R. R.; PAINULY, D.; PANDEY, R. K. Synthesis and characterization of electrochemically deposited nanocrystalline CdTe thin films. *Materials Chemistry and Physics*, Taiwan, v. 116, p. 261-268, 2009.
- WINAND, R. Electrocrystallization: theory and applications. *Hydrometallurgy*, Bruxelas, v. 29, p. 377-385, 1991.
- WINAND, R. Electrodeposition of metals and alloys: new results and perspectives. *Electrochimica Acta*, Milan, v. 39, p. 1091-1105, 1994.
- YANG, S. Y.; CHOU, J. C.; UENG, H. Y. Influence of electrodeposition potencial and heat treatment on structural properties of CdTe thin films. *Thin Solid Films*, Berlin, v. 518, p. 4197-4202, 2010.
- ZANIO, K. *Semiconductors and semimetals: Cadmium telluride*. New York: Academic Press, 1978. 235 p.