

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE CdTe OBTIDO PELO DO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS.

Rodolfo Castanho Fernandes, Cláudio Luiz Carvalho, Victor Solano Reynoso – Engenharia de Materiais e Metalurgia – Engenharia Elétrica - Departamento de Física e Química – Faculdade de Engenharia – Campus de Ilha Solteira

A conversão de formas menos nobres de energia em eletricidade é indispensável nos dias atuais. Importante também é realizar a conversão sem causar danos ao meio ambiente, a baixos custos e com eficiência considerável. Embora pareça uma maneira ideal de conversão, utilizar energia da radiação luminosa do Sol satisfaz a essas exigências. À frente das tecnologias emergentes, o telureto de cádmio apresenta propriedades ópticas muito próximas dos valores ideais para conversão de luz solar em eletricidade, notadamente o coeficiente de absorção da ordem de 10^{-4} cm^{-1} e a energia da banda proibida, 1.4 - 1.5eV ^(1,2). Além destas vantagens, o parâmetro de rede da cela unitária de 6.481 Å e a possibilidade de deposição por diferentes métodos aproximam o CdTe de compostos como GaAs, que atinge eficiências acima de 20%.

Para produção em larga escala não só as propriedades ópticas precisam ser boas, como também o método pelo qual o composto é depositado no substrato. Com esta consideração, diferentes pesquisas ocupam-se em depositar semicondutores por dip coating, eletro-deposição ⁽³⁾, *screen-printing* ⁽⁴⁾, sublimação em ambiente fechado ⁽⁵⁾ e outras técnicas a fim de determinar o processo de melhores resultados. Com objetivo semelhante, o estudo de termogramas DSC e microscopias indicam a qualidade do pó, revelando se houve ou não formação do composto desejado ⁽⁶⁾. A presente pesquisa analisa, por meio de medidas ópticas, a formação de CdTe a partir do método dos precursores poliméricos, partindo de CdCl₂, ácido cítrico, etileno glicol e Te, sob a forma de pó e filmes finos depositados por dip-coating.

A dissolução de Te em pó numa solução aquosa de HNO₃, sob agitação constante e à temperatura ambiente garante solução livre de precipitações e pronta para mistura com uma segunda solução, contendo CdCl₂ e Ácido Cítrico (A.C), de forma que a mistura final contenha proporção de 1:1 de CdCl₂ e Te, em mols. A solução precursora polimérica neste estudo é resultado da mistura do Etileno Glicol (E.G) que à temperaturas moderadas reage com citratos formando os quelatos de Cd e Te e H₂O como sub-produto. A poliesterificação ocorre durante este processo sendo a maior parte de H₂O eliminada, restando uma resina polimérica. Medidas em infravermelho foram realizadas com espectrômetro Nicolet modelo Nexus 670 FT-IR e a geometria dos grãos foi avaliada por microscopia óptica digital..

A preparação da solução precursora para deposição segue a mesma metodologia descrita, com a diferença que neste caso a agitação e o aquecimento são interrompidos quando a solução atinge viscosidade da ordem de 12 cP à 25°C, não ocorrendo a reação final de formação da resina polimérica ou a completa secagem da mesma. Esta solução foi depositada em substrato de vidro pelo processo de dip-coating com velocidade de retirada de 0.2 mm/s em lâminas de 26x35x1 mm. A viscosidade foi determinada com viscosímetro digital Brookfield modelo DV II + Pro. Para eliminação de compostos orgânicos e a formação do composto desejado o substrato com a solução precursora depositada foi colocado em forno com atmosfera de argônio e carbono à 450°C por 1h.

A espessura do filme foi medida com espessímetro digital Mitutoyo modelo Litematic VL-50A, e a superfície avaliada por microscopia óptica digital antes e depois do tratamento. O espectro do filme em UV-Vis foi estudado com espectrofotômetro Varian modelo Cary 50 Conc na faixa 350 – 1100 nm.

Análises microscópicas do pó indicam a formação de compostos em estruturas regulares, sendo bastante comuns partículas com arestas bem definidas, aproximadamente cúbicas (fig.1). A ocorrência de óxidos de telúrio do tipo TeO_x é esperada, já que a oxidação de Te acontece espontaneamente na presença de HNO₃, e ainda os estados de oxidação ±2, 4 e 6 favorecem a estruturação de compostos mais complexos como CdTeO₃ e Cd₃TeO₆.

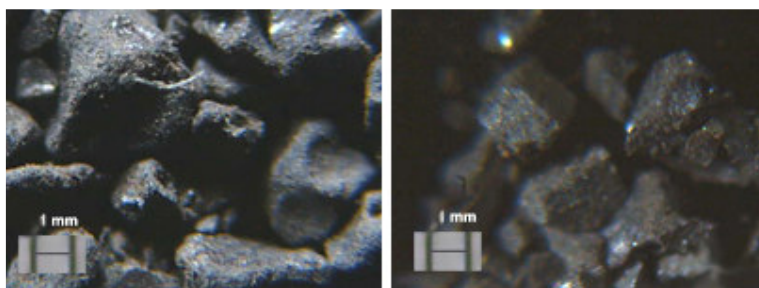


Figura 1 – Microscopia óptica de grãos do pó precursor.

O espectro infravermelho do pó precursor indica, em faixa de $1750\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, a ocorrência de compostos diferentes de CdTe, com grande chances de serem óxidos e material orgânico proveniente do precursor polimérico. Por exemplo, ligações OH ocorrem dentro dos limites citados, mais precisamente entre 1410 e 1260 cm^{-1} . Evidências da formação de CdTe surgem após 790 cm^{-1} .

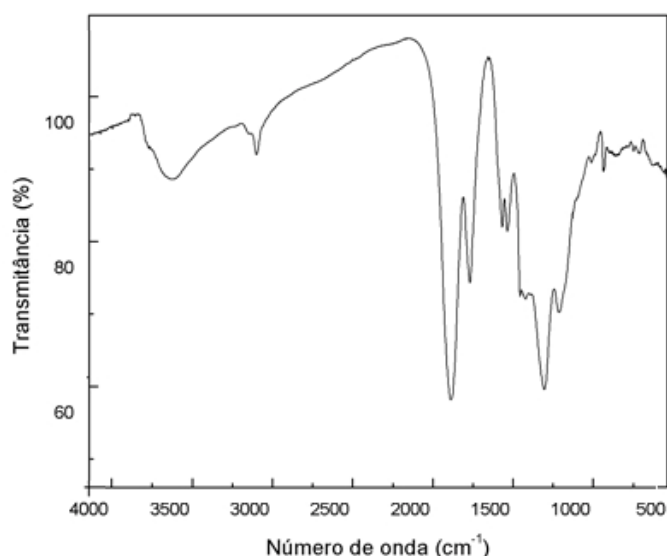


Figura 2 – Espectro infravermelho do pó precursor, não há tratamento térmico.

Ainda no que se refere às microscopias, é clara a redução da quantidade de partículas na superfície do filme após tratamento térmico, tendo o tamanho médio aumentado de $16\mu\text{m}$ para $33\mu\text{m}$ (fig.3). Nota-se a homogeneidade, com partículas bem distribuídas e de mesmas proporções. A espessura do filme foi $(3.38\pm 0.5)\mu\text{m}$. Cabe lembrar que esta espessura depende diretamente do método de deposição e por isso mesmo o controle da velocidade é fundamental, tal qual a limpeza do vidro e a viscosidade da solução a ser depositada. Esta última foi medida em viscosímetro digital como $\eta=12\text{cP}$.

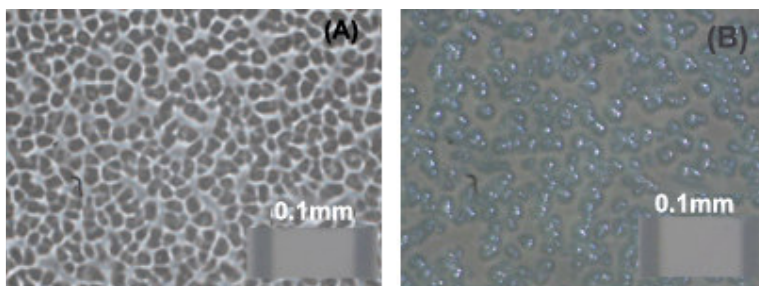


Figura 3 – Microscopia de filme depositado em corning sem tratamento térmico (A) e após tratamento (B).

O processo baseado em E.G pode ser afetado por fatores adversos, de modo que o resultado final das reações contenha inúmeros compostos, extraíveis apenas por tratamento térmico. O tempo de aquecimento, por exemplo, afeta a cinética das reações, agilizando a formação de óxidos o que por sua vez dificulta a reação que leva ao CdTe.

Com relação ao filme, os efeitos do tratamento térmico ficam evidentes através da fig.4, onde são comparados os espectros de antes e depois do tratamento. As refletâncias da região que vai de 4000 a 1500 cm^{-1} são, em grande parte, características do vidro usado como substrato. A região de 1000 cm^{-1} apresenta picos bastante diferentes dos vistos antes do processo de tratamento, o que indica retirada, ao menos parcialmente, de compostos indesejados.

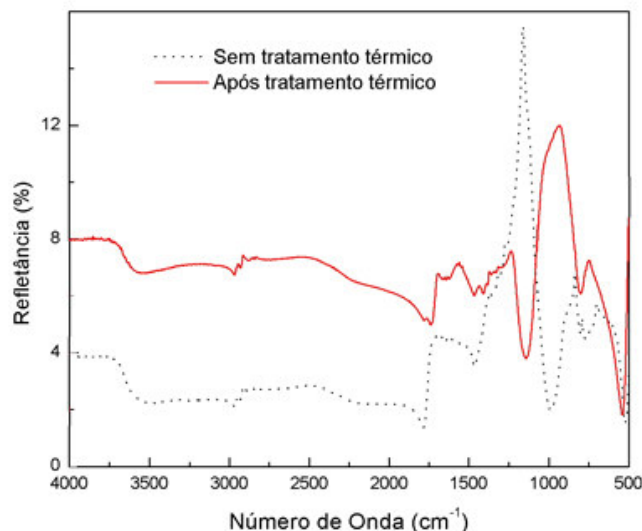


Figura 4 – Comparativo de espectros infravermelho de filme antes e após tratamento.

A varredura em UV, no modo de transmissão, fornece o espectro da Fig. 5. A característica decrescente indica que está ocorrendo maior absorção de energia luminosa na região UV, conforme diminui o comprimento de onda. Há um pico em 650 nm onde a transmissão aumenta, diferenciando-o do padrão visto até aquele ponto. Na faixa que vai de 400 a 800 nm percebe-se que o espectro torna-se menos turbulento que nos outros intervalos, e isto não ocorria antes do tratamento.

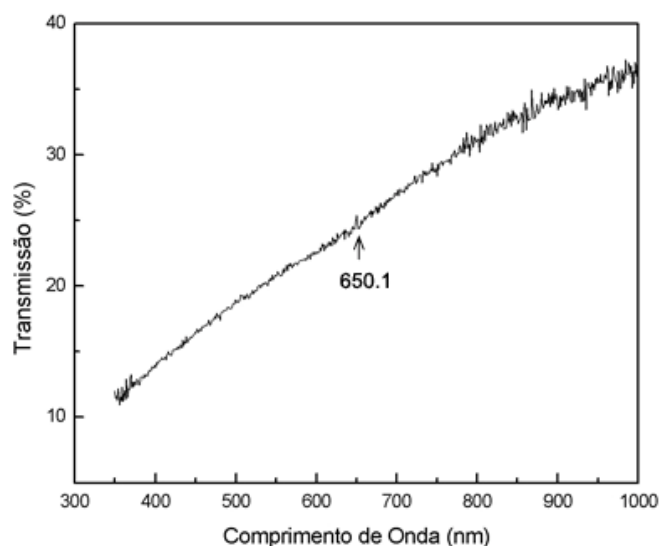


Figura 5 – Espectro de transmissão em UV do filme após tratamento térmico.

O filme tratado termicamente e submetido à análise de transmissão em UV apresentou pico significativo em 650 nm, não tão próximo do previsto para CdTe, sugerindo que o material ainda não está totalmente puro. É provável que este resultado tenha relação com o método de tratamento térmico. O aperfeiçoamento da técnica deverá corrigir tal problema.

Referências Bibliográficas

1. DIAS, C.A.C.; MATTOSO, I.G.; MOUTINHO, H.R.; CRUZ, L.R., *Processamento de filmes finos fotovoltaicos de CdTe para aplicação em células solares: Microestrutura e propriedades de absorção*, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 23, n. 2, 82-87, 2004.
2. PAIVA, E.C., *Estudo do Processo de Nucleação de CdTe Crescido Sobre Si(111) por Epitaxia de Paredes Quentes (HWE)*, Dissertação de mestrado (2003), Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.
3. MATHEW, X.; MATHEWS, N.; SEBASTIAN, P.; FLORES, C.; Sol. Energy Mater. Sol. Cells 81 (2004) 397.
4. SIROHI, S.; KUMAR, V.; SHARMA, T.P., *Optical, Structural and Electrical Properties of CdTe Sintered Films*, Optical Materials 12 (1999) 121-125.
5. HERNÁNDEZ, G.; MATHEW X.; ENRÁQUEZ, J.; B. MORALES, LIRA, M.; TOLEDO, J.; JUÁREZ, A.; CAMPOS, J., J. Mater. Sci. 39 (2004) 1515.
6. LIN, W.; MISHRA, K. K.; MORI, E.; RAJESHWAR, K.; *Thermal Analyses of Compound Semiconductors Using Differential Scanning Calorimetry. Application to Compositional Analyses of Cathodically Electrosynthesized Cadmium Telluride*, Anal. Chem. 1990, 62, 821-825 021.